



**HAL**  
open science

# Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère : répartition, transfert sol-végétation, et effet sur la physiologie des plantes

Laure Brioschi

► **To cite this version:**

Laure Brioschi. Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère : répartition, transfert sol-végétation, et effet sur la physiologie des plantes. Ecotoxicologie. Université de Franche-Comté, 2012. Français. NNT : 2012BESA2024 . tel-00772117v2

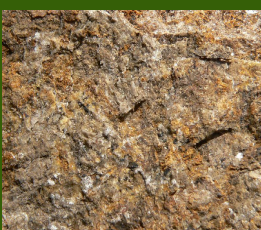
**HAL Id: tel-00772117**

**<https://theses.hal.science/tel-00772117v2>**

Submitted on 3 Nov 2014

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

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



Université de Franche-Comté  
Ecole Doctorale « Homme, Environnement, Santé »  
Laboratoire Chrono-environnement - UMR CNRS 6249

Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur  
Spécialité : sciences de la Terre et de l'environnement

**Laure Brioschi**

## **Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère**

### **Répartition, transfert sol-végétation, et effet sur la physiologie des plantes**

*Soutenue le 13 novembre 2012 à Besançon devant les membres du jury :*

Daniel Laffray (PR Université Paris-Est Créteil)  
Laurent Pourcelot (HDR, IRSN Cadarache)  
Marie-Claire Pierret (Phys. adjointe CNRS Strasbourg)  
Peter Stille (DR CNRS Strasbourg)  
Pierre-Marie Badot (PR, université de Franche-comté)  
Eric Lucot (MCF HDR, Université de Franche-Comté)  
Marc Steinmann (MCF HDR, Université de Franche-Comté)

rapporteur  
rapporteur  
examineur  
examineur  
directeur  
encadrant  
encadrant



Université de Franche-Comté  
Ecole Doctorale « Homme, Environnement, Santé »  
Laboratoire Chrono-environnement - UMR CNRS 6249

Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur  
Spécialité : sciences de la Terre et de l'environnement  
par

**Laure Brioschi**

**Transfert des terres rares à l'interface géosphère-biosphère  
Répartition, transfert sol-végétation,  
et effet sur la physiologie des plantes**

Soutenue le 13 novembre 2012 à Besançon devant les membres du jury :

<b>Daniel Laffray</b> (PR Université Paris-Est Créteil)	rapporteur
<b>Laurent Pourcelot</b> (HDR, IRSN Cadarache)	rapporteur
<b>Marie-Claire Pierret</b> (Phys. adjointe CNRS Strasbourg)	examineur
<b>Peter Stille</b> (DR CNRS Strasbourg)	examineur
<b>Pierre-Marie Badot</b> (PR, université de Franche-comté)	directeur
<b>Eric Lucot</b> (MCF HDR, Université de Franche-Comté)	encadrant
<b>Marc Steinmann</b> (MCF HDR, Université de Franche-Comté)	encadrant





## *Remerciements*

Je tiens à remercier dans un premier temps mon directeur de thèse le Professeur Pierre-Marie Badot et mes encadrants Marc Stienmann et Eric Lucot, qui m'ont confié ce travail et accompagnée. Je leur suis reconnaissante de m'avoir formée, orientée et corrigée chacun dans leur domaine, et permis les échanges entre ces spécialités. Merci au Professeur Badot, d'avoir trouvé les mots justes dans les moments les plus délicats et de m'avoir guidé dans le travail en l'écotoxicologie. Merci à Marc, de m'avoir fait découvrir le travail de géochimiste sur le terrain comme en laboratoire. Merci à Éric, pour ses bons moments sur le terrain, et les interventions épiques en salle de pédo !

Je remercie également vivement les rapporteurs du jury, Daniel Laffray et Laurent Pourcelot d'avoir évalué avec autant d'implication ce travail, ainsi que pour leurs conseils. Merci à Mr Laffray d'avoir endossé le rôle de président de Jury lors de la soutenance. Je remercie Peter Stille et Marie-Claire Pierret-Neboit de leur intérêt pour mon travail et leur accueil au centre de géochimie de la surface. Merci particulièrement à Marie-Claire, pour m'avoir guidé dans la découverte du site du bassin versant de Strengbach, mais surtout, pour ses encouragements et l'accueil chaleureux lors de mes venues à Strasbourg.

Merci à toutes les personnes du laboratoire Chrono-environnement, qui au début de ce travail, était encore d'un côté le laboratoire de biologie environnementale et de l'autre celui de géosciences. Merci à tous d'avoir rendu ces froids hivers place Leclerc plus chaleureux et merci pour votre aide (en particulier Dominique qui m'a permis de garder une salle de culture optimale, c'était pas gagné, et, Bruno pour avoir récupéré une de mes plus jolies catastrophes). Merci aux « suceurs de cailloux » d'avoir accepté au sein de leur rang une « cueilleuse de petites fleurs ».

Dans les remerciements arrive toujours à un moment ou l'autre la catégorie : collègue de bureau et autres thésards !! Cette expérience se sera révélée riche en amitié, en bonne humeur et en histoires dont on parlera encore longtemps, merci à tous (la liste est bien trop grande et j'ai bien trop peur d'oublier certains noms). Merci à Claire et Coline, membres indispensables du clan des « bureaux du bas », pour les pauses thé et les soirées (thé aussi on n'a qu'à dire ...). Merci à Fred,

l'exilé des étages supérieurs, pour ta bonne humeur constante, tes blagues téléphonique et pour me faire autant rire. J'accepte les remerciements de Sam et Greg, pour les avoir supportés dans notre super bureau / salle à café. Merci « Loulou » de me supporter encore maintenant ! (j'ai hésité à mettre une phrase genre : merci de m'avoir entretenue toutes ces années, qui aurait permis de faire courir la rumeur encore des années, haha !). Un grand merci à mes deux princesses, Brice et François, d'être d'aussi merveilleuses princesses. Brice, si on l'avait su (au lycée), on l'aurait pas cru ! Une pensée pour Henri, qui a supporté nos craquages divers et variés, t'es très bel avec du ricil et bravo pour ton nouveau titre de docteur. Mor(r)ue, parce qu'il faut bien au moins 2 R. Merci, merci, merci ; pour ces heures de papotage (au téléphone pour certaines, si ça donne vraiment le cancer je pense qu'on est mal barrés), pour tes conseils, pour ces souvenir mémorables (que je ne vais pas énumérer dans un manuscrit public), pour toutes ces discussions animées (tu finiras par penser comme moi...).

« Bon à Laure c'est parti jusqu'à l'aurore [...] fais pas de chichi heureusement t'as des amis [...] c'est quoi le souci, allez un Whisky et c'est parti [...] le souci il est pas parti ? Bin si parce qu'il y a les amis » (Crazy pikette, 2007). Des amis de ce côté là j'en suis drôlement et efficacement bien équipée. À ceux rencontrés sur le banc de la fac, merci aux Pikettes d'être des crazy pikettes !!! Merci aux cavaliers et vous êtes nombreux, pour partager au-delà de cette passion commune, pour votre soutien et ces grands bols d'air que sont à chaque fois les moments passés ensemble. Une petite pensée particulière pour Sylvie et Valérie qui auront eu la « chance » de lire en partie ce dernier manuscrit. Un merci, tout particulièrement pour Sam, une amie comme ça, j'espère que vous en avez tous une, car c'est vraiment très précieux.

Et pour finir, un grand merci à ma famille pour m'avoir soutenue et toujours avoir cru en moi. Merci d'avoir subi ma « bonne humeur constante », et d'avoir fourni les matières premières nécessaires au maintien de mon intégrité morale et physique !

Laure

## Sommaire

### **Chapitre I : Introduction générale 5**

1 Problématique et objectifs.....	7
2 État des connaissances sur les TR.....	11
2.1 Présentation des TR.....	11
2.1.1 Découverte et nomenclature .....	11
2.1.2 Propriétés chimiques et physiques.....	12
2.2 Utilisation des TR.....	14
2.2.1 Utilisation comme traceur naturel.....	14
2.2.2 Applications médicales.....	15
2.2.3 Applications industrielles .....	15
2.2.4 Applications agricoles.....	17
2.3 Les TR en milieu naturel.....	18
2.3.1 Transferts et concentrations dans les sols.....	18
2.3.2 Concentrations et effets des TR sur la végétation.....	27
2.4 Écotoxicologie.....	36
2.4.1 Effet sur les sols.....	36
2.4.2 Effet sur la végétation.....	38
2.4.3 Effet sur les écosystèmes aquatiques.....	45
2.4.4 Effet sur la faune.....	46

### **Chapitre II : Transferts et répartitions des TR d'origine pédogéochimique dans le système sol-eau-plante 47**

1 1 Matériels et méthodes.....	49
1.1 Sites d'étude.....	49
1.1.1 Site sur calcaire : Cussey-sur-Lison.....	50
1.1.2 Site sur granite : Strengbach.....	51
1.1.3 Site sur carbonatite : Kaiserstuhl.....	52



1.2 Échantillonnages.....	53
1.2.1 Roche et sol.....	53
1.2.2 Végétation.....	54
1.3 Analyses chimiques.....	56
1.3.1 Roches et sols.....	56
1.3.2 Eaux.....	56
1.3.3 Végétation.....	57
1.4 Traitement des données.....	58
1.4.1 Normalisation des spectres de TR.....	58
1.4.2 Calcul des anomalies.....	59
2 Résultats .....	61
2.1 Roche- sol- eau du sol.....	61
2.1.1 Site sur calcaire.....	61
2.1.2 Site sur Granite.....	76
2.1.3 Site sur carbonatite.....	90
2.1.4 Comparaison des trois sites.....	95
2.2 Végétation.....	98
2.2.1 Site sur calcaire : épicéas et hêtres.....	98
2.2.2 Site sur granite : épicéas et hêtre.....	111
2.2.3 Site sur carbonatite : chêne.....	114
2.2.4 Comparaisons des résultats du transfert sol-végétation et de la répartition des concentrations dans la végétation pour les trois sites.....	115
2.2.5 Relations entre les TR et les macro-éléments, les micro-éléments et les éléments traces .....	118
2.2.6 Stocks de TR dans la végétation et le sol .....	121
3 Discussion.....	123
3.1 Mobilité des TR dans le système roche-sol.....	123
3.1.1 Du calcaire au sol brun eutrophe et brun lessivé.....	123
3.1.2 Du granite aux sols bruns acides.....	125
3.1.3 Des carbonatites au sol brun eutrophe.....	126
3.1.4 Les constantes dans les transferts de la roche / sol.....	128
3.1.5 Transferts des TR à l'interface sol eau du sol.....	130

3.2 Transferts des TR à l'interface sol-plante.....	132
3.2.1 Influence du pH sur l'intensité de l'absorption végétale.....	132
3.2.2 Les mécanismes de l'absorption racinaire.....	132
3.2.3 Le fractionnement des TR lors de l'absorption.....	137
3.3 Accumulation et translocation des TR dans les végétaux.....	140
3.3.1 Accumulation dans les racines .....	140
3.3.2 Transferts des racines vers le tronc .....	142
3.3.4 Accumulation dans les feuilles .....	145

## **CHAPITRE III : Effet des TR sur la physiologie de la plante** **147**

1 Matériels et méthodes.....	149
1.1 Test de germination avec <i>Lactuca sativa</i> adaptation du test AFNOR X31-210.....	149
1.2 Test de croissance en milieu hydroponique avec <i>Phaseolus vulgaris</i> .....	149
1.3 Préparation des échantillons.....	152
1.4 Statistique.....	152
2 Résultats sur l'effet des TR sur la végétation.....	153
2.1 Effet de l'application des TR Sur la germination de <i>Lactuca sativa</i> .L.....	153
2.1.1 Essai de l'inhibition de la germination par l'euporium .....	153
2.1.2 Essai de l'inhibition de la germination par le lanthane.....	154
2.1.3 Essai de l'inhibition de la germination par l'Ytterbium.....	154
2.1.4 Comparaison des effets de l'euporium, du lanthane et d'ytterbium sur la germination du lanthane, euporium et l'ytterbium .....	155
2.1.5 Essai de l'inhibition de la germination par un mélange de lanthane et d'euporium.....	156
2.2 Absorption, répartition et effets du lanthane et de l'euporium sur <i>Phaseolus vulgaris</i> .....	157
2.2.1 Transferts de l'euporium et du lanthane en milieu contrôlé pour <i>Phaseolus vulgaris</i> ..	157
2.2.2 Répartition et concentrations de l'euporium et du lanthane pour <i>Phaseolus vulgaris</i> ...	158
2.2.3 Effets du lanthane et de l'euporium sur la masse et la longueur de <i>Phaseolus vulgaris</i>	160
L'euporium.....	162
2.2.4 Absorption du lanthane et de l'euporium comparée à celle des éléments nutritifs. ....	166
3 Discussion de l'effet des TR sur la végétation.....	169

3.1 Effets métaboliques .....	169
3.2 Voies d'entrée.....	170

<b>Conclusion</b>	<b>175</b>
-------------------	------------

<b>Biobliographie</b>	<b>181</b>
-----------------------	------------

<b>Index des tableaux et des figures</b>	<b>197</b>
--	------------

<b>Annexes</b>	<b>207</b>
----------------	------------

## **Chapitre I : Introduction générale**

La première partie de ce chapitre a pour rôle d'expliquer le contexte dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, la problématique et les objectifs. La deuxième partie commence par un bref aperçu historique sur la découverte, la nomenclature et les propriétés des terres rares (TR), suivi d'une présentation de leur utilisation dans divers domaines. La troisième partie fera le point sur l'état des connaissances sur la mobilité et les transferts des TR dans le milieu naturel.



## **1 Problématique et objectifs**

Les Terres Rares (TR) sont des métaux traces regroupant la série des lanthanides (numéros atomiques 57 à 71), auxquels se rajoutent l'yttrium (Y, numéro atomique 39) et chez certains auteurs le scandium (Sc, numéro atomique 21). Les TR sont caractérisées par des propriétés chimiques très similaires, même si le rayon ionique diminue avec le nombre atomique, ce qui crée une faible variation du comportement chimique. Ceci, implique un regroupement TR en trois classes : légères, moyennes et lourdes. Malgré leur nom, les TR ne sont pas si rares dans l'environnement : leur concentration moyenne totale dans la croûte continentale supérieure est de 0,016%, teneur comparable à celle du zinc. Les TR d'origine pédogéochimique, issues de la croûte continentale, peuvent transférer vers les sols puis vers la végétation. Les transferts roche-sol et la répartition des TR dans les sols sont relativement bien documentés. Les travaux montrent un fractionnement des TR lors du transfert roche - sol et l'importance de paramétrés comme le pH, les concentrations en oxyhydroxydes Fe-Mn et de la matière organique dans la répartition des TR dans les sols. Les premières études sur la végétation indiquent un transfert de la géosphère vers les plantes avec l'absorption préférentielle de certaines TR. Toutefois, les mécanismes d'absorption par la végétation au niveau de la rhizosphère restent mal connus.

Si le cycle géochimique naturel des TR est documenté, il y en a encore peu d'informations quant aux risques d'interactions des TR d'origines anthropiques sur l'écosystème. Les TR sont de plus en plus exploitées dans les pays comme la Chine, le Canada, l'Australie ou encore les États unis, pour répondre à des besoins croissants. Effectivement, les TR sont de plus en plus utilisées dans les domaines industriels de pointe (électronique, optique, automobile ...), en agriculture (engrais et pesticide) et en médecine (IRM, médicaments).

Des études mettent déjà en évidence en Europe, une contamination en gadolinium de certains cours d'eau liée à l'utilisation des TR d'origines médicales (Kulaski and Bau 2001 ; Bau et Dulski, 1996 ; Möller *et al.*, 2000 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002 ; Rabiet *et al.*, 2005). En Chine, l'utilisation des TR en agriculture implique des concentrations anormales dans les sols et entraîne des effets sur la végétation. La littérature indique des résultats contradictoires sur les effets des TR sur le fonctionnement physiologique des végétaux, et pose des questions sur l'intérêt de booster les engrais avec ses éléments. Il a ainsi été suggéré que les TR atténueraient l'impact négatif d'un

manque en calcium et en manganèse dans les sol, augmenteraient la synthèse de chlorophylle et de chloroplastes favorisant la croissance végétale (Wang *et al.*, 2001). Cependant des études plus récentes remettent ces résultats en cause. He et Loh (2000) montrent ainsi que le lanthane et le cérium n'augmentent pas la croissance végétale et que le lanthane inhibe la division cellulaire des racines. Hu et al. (2002) mettent en avant l'effet inhibiteur du lanthane sur la croissance et l'élongation racinaire. L'utilisation des TR en agriculture semble inquiétante au vu de leur toxicité potentielle pour le consommateur (Briner *et al.*, 2000 ; Feng *et al.*, 2006). Par exemple, dans les zones de fortes utilisations d'engrais dopé en TR, les enfants présente des QI inférieurs à la normale. Les risques pour les différents compartiments biologiques sont consécutifs à la bioaccumulation (Chua, 2001) et au transfert le long des réseaux trophiques (Zang *et al.*, 2001). Aucune étude actuelle ne s'intéresse aux risques de transferts vers les consommateurs primaire et secondaire, mais on sait que les TR peuvent provoquer chez les mammifères des atteintes du système nerveux et cérébral (Feng *et al.*, 2006, Badot, 2010). Si des premiers effets sur la végétation, les animaux et les plantes ont été détectés, les mécanismes physiologiques entraînant la toxicité des TR sont encore peu documentés et la toxicité en milieu naturel non évaluée. L'usage croissant des TR par l'homme présente donc à terme un risque qu'il est nécessaire d'évaluer. Il semble important de pouvoir établir un état de référence du cycle bio-géochimique des TR dans les écosystèmes. Il est nécessaire également d'évaluer la toxicité des TR en particulier sur la végétation, dont les premiers résultats sont sujets à controverse.

Dans ce contexte que s'inscrit les problématiques de cette thèse, d'un côté caractériser le cycle bio-géochimique en milieu naturel, de l'autre, mieux comprendre les effets des TR sur la végétation. Le chapitre II du manuscrit vise à une meilleure caractérisation des transferts de TR à l'interface géosphère-biosphère, en mettant en évidence les paramètres influençant le transfert roche - sol via la comparaison de transferts sur différents contextes géologiques en milieu naturel. Dans le continuum des transferts roche-sol-végétation, la thèse s'implique à mieux comprendre les mécanismes de transferts à l'interface sol-eau du sol-végétation, et le type translocation et d'accumulation dans les plantes. Ces plantes qui font l'objet de controverse quant aux effets des TR sur leur physiologie, font l'objet de l'étude du chapitre III de ce manuscrit. Le but est de déterminer si en conditions contrôlées si la translocation et l'accumulation des TR est identiques aux phénomènes observée en milieu naturel, mais également de comprendre les effets des TR sur les paramètres physiologiques de la plante. Des tests sur l'effet du lanthane, de l'euprimum et de l'ytterbium sur deux stades de développement de la végétation (la germination et la croissance),

### *Problématique et objectifs*

---

permettront de déterminer des effets positifs ou négatifs des TR. Le lanthane et l'ytterbium sont choisis respectivement pour représenter le groupe des TR légères et le groupe des TR lourdes. L'euprasiolite est choisie car considérée comme l'élément de la série de TR, en raison de son rayon ionique, le plus analogue au calcium, élément nutritif indispensable aux plantes.





## 2 État des connaissances sur les TR

### 2.1 Présentation des TR

Les TR sont une série d'éléments avec des propriétés particulières les rendant intéressantes dans divers domaines : comme traceurs en géochimie puis comme composés dans l'industrie et l'agriculture.

#### 2.1.1 Découverte et nomenclature

Les TR ont été découvertes en 1787 par le chimiste Carl Alex Arrhenius (1757–1824) dans un échantillon de roche extrait dans une carrière à proximité du village d'Ytterby en Suède. Arrhenius nomma les nouveaux éléments chimiques avec des dérivatifs du nom du village : yttrium, ytterbium, terbium, erbium par exemple. Johan Gadolin, en 1794, analysa chimiquement ces éléments (*Tableau 1.1*) (Henderson 1892). Le premier élément de cette série est le lanthane. Son nom vient du mot grec « lanthanein » qui signifie « cacher ». Le lanthane est resté longtemps « caché » dans les oxydes de cérium. Les TR empruntent en général leur nom de mots grecs ou portent le nom des villes où elles ont été découvertes.

*Tableau 1.1 : Abréviation, nom et découverte des TR.*

TR	nom complet	date de découverte	découvreur
La	lanthane	1787	Mosander
Ce	cérium	1804	Berzelius et Hisinger
Pr	praséodyme	1839	Von Welsbach
Nd	néodyme	1839	Von Welsbach
Pm	prométeum	1845	Marinsky
Sm	samarium	1875	Lecoq de
Eu	europium	1840	Demarcay
Gd	gadolinium	1880	Marignac
Tb	terbium	1843	Lecoq de
Dy	dysporsium	1836	Boisbaudran
Ho	holmium	1879	Cleve
Er	erbium	1843	Mosander
Tm	tamarium	1843	Cleve
Yb	ytterbium	1878	Marignac
Lu	lutecium	1907	Urbain
Y	yttrium	1787	Gadolin

## 2.1.2 Propriétés chimiques et physiques

Les TR, regroupent les 15 éléments de la série des lanthanides, ainsi que l'yttrium (numéro atomique 39) et dans certains cas le scandium (numéro atomique 21). Les éléments, du lanthane au lutécium, font partie du groupe IIIA du tableau périodique (*Tableau 1.2*). Elles ont des propriétés chimiques et physiques très proches.

Tableau 1.2 : Tableau périodique et localisation dans ce tableau des TR

1 <b>H</b> 1,01																	VIII A 2 <b>He</b> 4 20,18																	
3 <b>Li</b> 6,94	II A 4 <b>Be</b> 9,01															III A 5 <b>B</b> 10,81	IV A 6 <b>C</b> 12,01	V A 7 <b>N</b> 14,01	VI A 8 <b>O</b> 16	VII A 9 <b>F</b> 19	10 <b>Ne</b> 20,18													
11 <b>Na</b> 22,99	12 <b>Mg</b> 24,31	III B 13 <b>Al</b> 26,98	IV B 14 <b>Si</b> 28,09	V B 15 <b>P</b> 30,97	VI B 16 <b>S</b> 32,06	VII B 17 <b>Cl</b> 35,45	VIII B 18 <b>Ar</b> 39,95	VIII B 19 <b>K</b> 39,1	VIII B 20 <b>Ca</b> 40,08	VIII B 21 <b>Sc</b> 44,96	VIII B 22 <b>Ti</b> 47,9	VIII B 23 <b>V</b> 50,94	VIII B 24 <b>Cr</b> 52	VIII B 25 <b>Mn</b> 54,94	VIII B 26 <b>Fe</b> 55,85	VIII B 27 <b>Co</b> 58,93	VIII B 28 <b>Ni</b> 58,71	VIII B 29 <b>Cu</b> 63,55	VIII B 30 <b>Zn</b> 65,38	VIII B 31 <b>Ga</b> 69,72	VIII B 32 <b>Ge</b> 72,59	VIII B 33 <b>As</b> 74,92	VIII B 34 <b>Se</b> 78,96	VIII B 35 <b>Br</b> 79,9	VIII B 36 <b>Kr</b> 83,8									
37 <b>Rb</b> 85,46	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,91	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,91	42 <b>Mo</b> 95,94	43 <b>Tc</b> 98,91	44 <b>Ru</b> 101,07	45 <b>Rh</b> 102,91	46 <b>Pd</b> 106,4	47 <b>Ag</b> 107,87	48 <b>Cd</b> 112,4	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 118,69	51 <b>Sb</b> 121,75	52 <b>Te</b> 127,6	53 <b>I</b> 126,9	54 <b>Xe</b> 131,3	55 <b>Cs</b> 132,91	56 <b>Ba</b> 137,34	57 <b>La</b> 138,91	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> 145	62 <b>Sm</b> 150,4	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,93	66 <b>Dy</b> 162,5	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,259	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97
87 <b>Fr</b> 223	88 <b>Ra</b> 226,03	89 <b>Ac</b> 227,03	104 § 261	105 § 262	106 § 263	107 § 262	108 § 265	109 § 267																										

	TR légères				TR moyennes				TR lourdes						
Lanthanides	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> 145	62 <b>Sm</b> 150,4	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,93	66 <b>Dy</b> 162,5	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97	
	90 <b>Th</b> 232,04	91 <b>Pa</b> 231,04	92 <b>U</b> 238,03	93 <b>Np</b> 237,05	94 <b>Pu</b> 244	95 <b>Am</b> 243	96 <b>Cm</b> 247	97 <b>Bk</b> 249	98 <b>Cf</b> 251	99 <b>Es</b> 254	100 <b>Fm</b> 257	101 <b>Md</b> 258	102 <b>No</b> 259	103 <b>Lr</b> 260	

Tableau 1.3 : Propriétés chimiques et physiques des TR.

symbole	numéro atomique	rayon ionique			masse atomique	configuration électronique	états d'oxydation
		2+ (CN8)	3+ (CN8)	4+ (CN8)			
<b>La</b>	57		1,16		128,9	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Ce</b>	58		1,143	0,97	140,116	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3 ou 4
<b>Pr</b>	59		1,126		140,9	[Xe]4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Nd</b>	60		1,109		144,242	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Pm</b>	61		1,079		145	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Sm</b>	62	1,25	1,066		150,36	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Eu</b>	63		1,053		151,964	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Gd</b>	64		1,04		157,25	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Tb</b>	65		1,027		157,9	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Dy</b>	66		1,019		160,5	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Ho</b>	67		1,015		164,93	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Er</b>	68		1,004		167,259	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Tm</b>	69		0,994		168,93	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Yb</b>	70		0,985		173,04	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	3
<b>Lu</b>	71		0,977		174,96	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3

La configuration électronique des lanthanides est quasi-identique le long de la série (*Tableau 1.3*). Les nouveaux électrons sont localisés dans la couche électronique «f» située en dessous de la couche des électrons de valence. Cette spécificité leur confère des propriétés physiques et chimiques presque analogues. L'état d'oxydation est de 3+ pour toutes les TR à l'exclusion du cérium pour qui il peut être de 4+ (>300 mV à pH 7 ; Brookins 1989). L'euporium peut passer à l'état d'oxydation 2+ sous des conditions extrêmement réductrices qu'on retrouve probablement seulement dans le manteau terrestre (<-350 mV à pH 7 ; Brookins 1989). La configuration des électrons de valence jouant un rôle important dans les liaisons chimiques est identique pour toutes les TR. La série des TR est caractérisée par une augmentation de la masse du noyau atomique, ce qui provoque une diminution du rayon ionique très régulière et les rend plus ou moins facile à complexer avec d'autres composés (*Tableau 1.3*). Les TR sont divisées en trois groupes : les TR dites légères du lanthane (La) au praséodyme (Pm), les TR dites moyennes du samarium (Sm) à l'holmium (Ho) et les TR lourdes de l'erbium (Er) au lutétium (Lu).

## **2.2 Utilisation des TR**

### **2.2.1 Utilisation comme traceur naturel**

La géochimie et la pédologie utilisent les TR comme traceur naturel pour tracer différents processus géologiques (Laveuf *et al.*, 2008). Les TR permettent par exemple de reconstituer la séquence de cristallisation de roches magmatiques. Selon l'appauvrissement ou l'enrichissement en TR légères ou lourdes ("fractionnement") il est ainsi par exemple possible de caractériser l'origine d'un magma. Cette application est directement liée au rayon ionique des TR. Les TR lourdes avec leur rayon ionique plus faible sont préférentiellement intégrées dans les minéraux qui se forment au début du processus de cristallisation. Le magma résiduel est par conséquent progressivement enrichi en TR légères, ce qui fait que les minéraux précipités à la fin de la séquence de cristallisation sont enrichis en TR légères (Wilson 1989). Les techniques d'analyse actuelles permettent de doser un grand nombre d'éléments chimiques présents en faibles concentrations mais dont la signature géochimique est riche en terres rares. L'utilisation des TR en pédologie est pour l'instant restée limitée, mais des travaux récents montrent que ces éléments peuvent être utilisés pour tracer des processus de la pédogenèse, tels que décarbonatation, le lessivage, l'oxydoréduction (Braun *et al.*, 1993 ; Laveuf, 2008; 2009 ; 2012) ou l'altération préférentielle de certains minéraux primaires (Aubert *et al.* 2001 ; Ma *et al.*, 2011).

Les TR sont aussi couramment utilisés pour caractériser les transferts chimiques et particuliers issus de l'érosion continentale vers les océans (Gaillardet *et al.*, 2003 ; Pokrovsky et Schott 2002 ; Stille *et al.*, 2009) ou pour suivre les processus hydrochimiques au sein des rivières (Steinmann et Stille, 2008 ; Andersson *et al.* 2006). Les eaux des bassins versants sont très souvent appauvries en TR légères par rapport à la roche mère (Dupre *et al.*, 1996 ; Gaillardet *et al.*, 1997 ; Tricca *et al.*, 1999), ce qui pourrait être dû à une adsorption préférentielle des TR légères sur les particules du sol et sur la matière en suspension ainsi qu'à la meilleure solubilité des TR lourdes dans l'eau (Öhlander *et al.*, 1996; Dia *et al.*, 2000 ; Ingri *et al.*, 2000 ; Andersson *et al.*, 2001 ; Aubert *et al.*, 2001 ; Hannigan and Sholkovitz, 2001 ; Stille *et al.*, 2003 ; Gruau *et al.*, 2004 ; Stille *et al.*, 2006 ; Steinmann et Stille, 2008). Cependant, un bilan réalisé sur le bassin versant du Strengbach dans les Vosges montre que cet appauvrissement en TR légères ne peut pas seulement être expliqué par ces deux processus, mais qu'il existe probablement aussi un effet de la végétation qui absorbe préférentiellement les TR légères (Stille *et al.*, 2006 ; 2009).

## 2.2.2 Applications médicales

Les TR sont utilisées en médecine pour leurs propriétés antimicrobiennes et anticoagulantes, ainsi que pour leur cytotoxicité et leur affinité pour les phosphates. Les TR sont exploitées dans le cas des tumeurs cancéreuses. Elles sont capables de s'accumuler dans les tissus endommagés. Le gadolinium 155 est un isotope, radioactif qui peut se fixer sur les cellules biologiques endommagées et par la suite se révéler à l'IRM (Azoulay *et al.*, 2007). Certains avancent, comme Azoulay (2007), des effets positifs des TR sur le cancer, à la différence de Maxwell and Bischoff (1931 dans Redling 2006) qui eux ne montrent aucun effet positif. Le nitrate de cérium est utilisé dans le traitement des brûlures. Le cérium permettrait d'accroître le pouvoir cicatrisant de la sulfadiazine d'argent utilisée dans le traitement local des brûlures. Le nitrate de cérium est également utilisé pour combattre les bactéries Gram + provoquant des infections. (Brunner *et al.*, 1994). D'autres problèmes de peau sont traités à l'aide des TR comme l'eczéma. Elles sont également utilisées dans les problèmes liés à la carence en calcium pour la prévention des caries ou dans le traitement de l'ostéoporose en raison de leurs affinité avec le squelette. En médecine vétérinaire les TR sont utilisées contre l'arthrose du chien, commercialisé sous le nom d'Ultra-Spur. Des études sont en cours pour une utilisation sur les problèmes articulaires chez l'homme, dans un but anti-inflammatoire et pour leur rôle sur la calcification (Redling 2006).

## 2.2.3 Applications industrielles

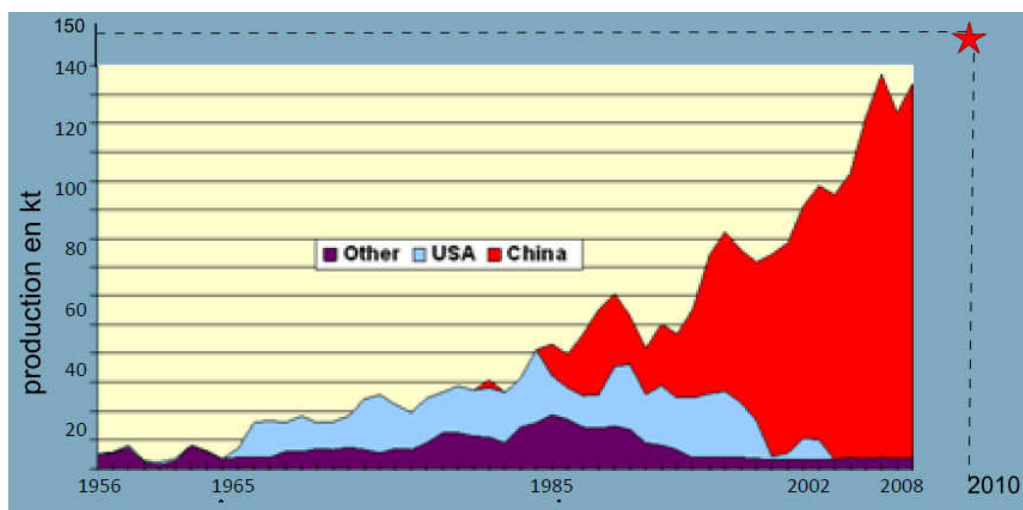


Figure 1.1 : Évolution de la production minière annuelle de TR depuis 1950 (données USGS).

Les TR sont de plus en plus exploitées. La production est passée de 30 kt en 1980 (Hael *et al.*, 2002) à 150 kt en 2010 (*Figure 1.1*). La Chine est actuellement le plus grand producteur et exportateur de TR au monde, tenant quasiment 100 % du marché. Ceci montre le poids de l'industrie sidérurgique des TR en Chine, mais aussi son explosion sur le marché industriel mondial.

Les propriétés spécifiques des TR expliquent leur utilisation en industrie :

- Utilisation liée aux propriétés optiques des TR : la structure spécifique de la couche électronique des TR se traduit par l'absorption et l'émission de lumières monochromatiques. Cette caractéristique spécifique des TR permet d'obtenir des colorations particulières pour des verres et des céramiques et un ajustement de la balance des couleurs dans les revêtements phosphorescents (écrans, ampoules basse consommation, diodes).
- Applications liées aux propriétés chimiques et structurales : le cérium 4+ forme un oxyde  $CeO_x$  (x variant entre 1,5 et 2). En milieu réducteur, le  $Ce^{4+}$  se transforme en  $Ce^{3+}$  et libère de l'oxygène. L'oxyde de cérium joue ainsi le rôle d'un oxydant, qui est notamment utilisé dans le raffinage pétrolier pour la catalyse des hydrocarbures ("cracking"). Les oxydes de cérium sont aussi utilisés dans les abrasifs (industrie optique) et dans les briquets.
- Applications liées aux propriétés magnétiques : les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer. Par exemple les « aimants Nd » sont des aimants en ferrite dopés en Nd qui les rend très puissants. Ces aimants au néodyme sont par exemple utilisés dans les moteurs électriques et dans les alternateurs (voitures électriques et hybrides).

Dans la plupart de leurs applications, les TR sont ajoutées en faibles quantités à un matériau (sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, de fluorures, de chlorures ou de nitrates), afin d'en optimiser ses performances, soit sous forme d'une TR unique, soit en mélange de plusieurs TR. Les différents sels de TR sont obtenus par attaque acide et calcination. Une voiture hybride contient, par exemple, environ 20 kg de TR. Les TR sont aussi utilisées dans de nombreux produits de la vie quotidienne et ces applications augmentent de façon exponentielle. La réglementation en la matière est quasi inexistante. Les impacts et les risques liés à une exposition aux TR sont très mal connus.

#### **2.2.4 Applications agricoles**

Les agricultures chinoise et brésilienne (França *et al.*, 2002) utilisent les TR dans les engrais (Chua 1998; França *et al.*, 2002). Le lanthane aurait pour effet de limiter certaines maladies des plantes en inhibant les activités fongiques ou bactériennes (Mu *et al.*, 2006). L'application de lanthane, pour des concentrations annuelles de 128 mg L<sup>-1</sup> pendant 1 à 7 jours, aurait des effets sur les maladies liées à *Isatis indigotica* et *Festuca arundinacea* (Liu *et al.*, 2008). Les engrais sont à base de phosphates enrichis surtout en TR légères, avec pour ces 20 dernières années une utilisation d'environ 750 à 1000 g ha<sup>-1</sup> de TR sur 3 millions d'hectares cultivés (Xiangsheng *et al.*, 2006). Certains chercheurs préconisent l'utilisation de TR en avançant un effet bénéfique pour la croissance végétale (Maheswaran *et al.*, 2001). Il a ainsi été suggéré que les TR atténuent l'impact négatif d'un manque en calcium et en manganèse dans les sols. Elles augmenteraient la productivité des plantes et leur reproduction en favorisant le développement des graines (Chang *et al.*, 2008). Les TR augmenteraient la croissance racinaire de certaines espèces domestiques comme le concombre et le maïs (Wang *et al.*, 2003). L'effet sur la végétation des TR sera développé dans la partie 4 du chapitre 1.

#### **Utilisation des TR**

Les TR sont utilisées dans de nombreux domaines et leur utilisation et leur exploitation augmentent exponentiellement. Toutefois, les effets et les risques liés à ces applications restent mal documentés.



## 2.3 Les TR en milieu naturel

Cette partie résume les connaissances sur le comportement des TR dans les différents compartiments du milieu naturel.

### 2.3.1 Transferts et concentrations dans les sols

Les TR présentes dans les sols proviennent pour l'essentiel de l'altération de la roche mère (Laveuf et Cornu 2009) (*Figure 1.2*). Les apports atmosphériques secs et humides représentent seulement une source minoritaire de TR pour certains écosystèmes (Aubert *et al.*, 2002), mais peuvent dans certains cas être une source non négligeable de TR. La végétation contient des TR d'origine principalement pédo-géochimique, et devienne une source secondaire d'apport pour les sol via la dégradation de la litière. Ce cycle naturel peut ponctuellement être perturbé par des TR provenant des diverses sources anthropiques. En Europe, aux USA et au Japon les contaminations par des TR connues à ce jour sont essentiellement d'origine médicale (França *et al.*, 2002), tandis qu'en Chine des teneurs élevées en TR ont surtout été rapportées autour de sites d'extraction et de raffinage de (Wang *et al.*, 1997 ; Zhenggui *et al.*, 2001 ; Zhu *et al.*, 1997), ainsi que dans des secteurs agricoles avec une utilisation intensive d'engrais enrichis en TR (França *et al.*, 2002).

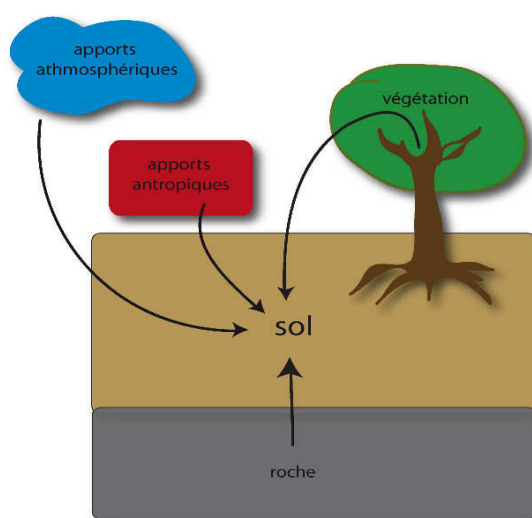


Figure 1.2 : Origine des apports en TR dans les sols

Les teneurs et la forme des spectres de TR dans les sols dépendent de la roche mère, de la pédogenèse et des propriétés propres à chaque type de sol (Laveuf et Cornu, 2009 ; Laveuf *et al.*, 2012). Les sols présentent des concentrations en néodyme de l'ordre de quelques dizaines ou de centaines de mg par kg de sol sec (*Tableau 1.4*). Les horizons profonds présentent habituellement des concentrations en TR légèrement plus importantes que le reste du sol (*Figure 1.3*) (Harlavan *et al.*, 2009). Les sols de l'étude de Harlavan *et al.*, (2009) montrent ainsi des concentrations de 3 à 22 mg kg<sup>-1</sup> de lanthane pour les horizons de surface, contre 21 à 63 mg kg<sup>-1</sup> pour les horizons profonds (*Tableau 1.4*). Certains sols présentent une anomalie négative en cérium. Dans le cas des sols présentés dans l'étude de Wang *et al.* (2009 ; *Figure 1.4*) tous les sols quelque soit leur origine présentent cette anomalie.

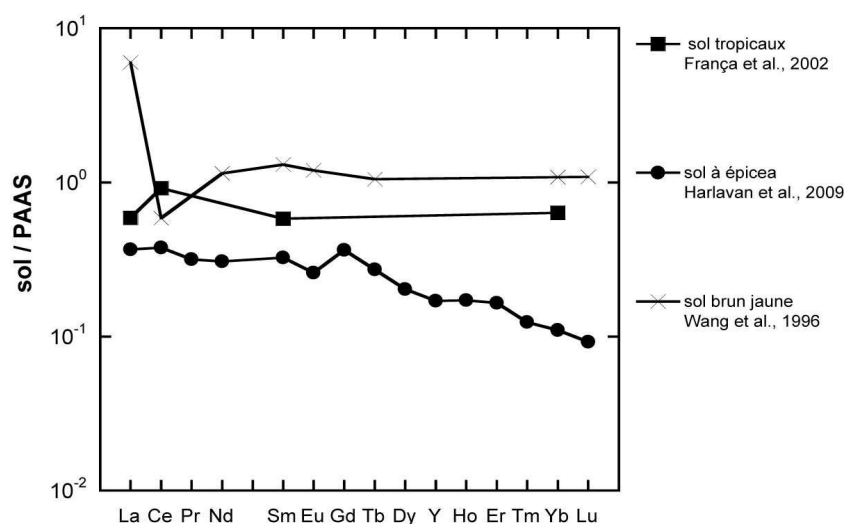


Figure 1.3: Spectres de TR ; normalisation par rapport au PAAS (concentrations en TR de la croûte continentale permettant de normaliser la variation naturelle d'abondance des TR ; voir page 58, normalisation des spectres) pour les sols de trois études différentes, França *et al.*, 2002 ; Harlavan *et al.*, 2009 et Wang *et al.*, 2009.

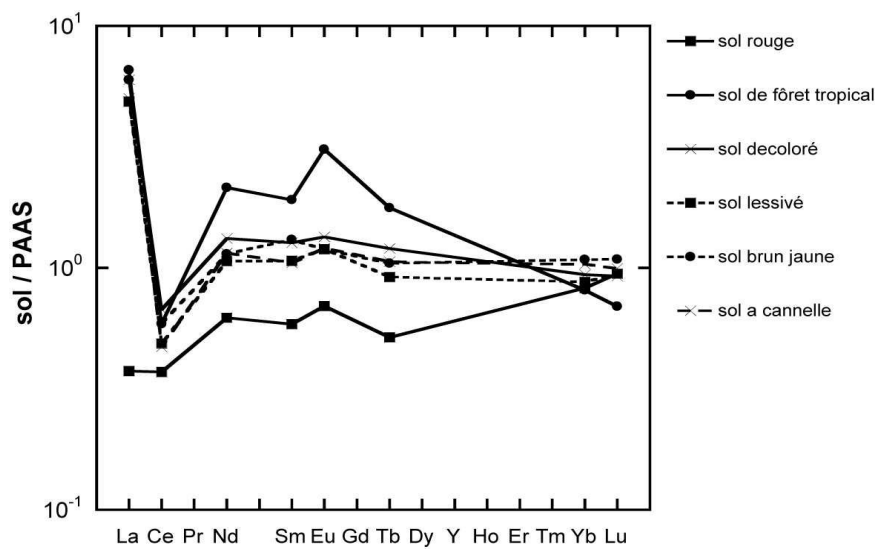


Figure 1.4: Spectres de TR ; normalisation par rapport au PAAS pour différents sols d'après Wang et al., (1996).



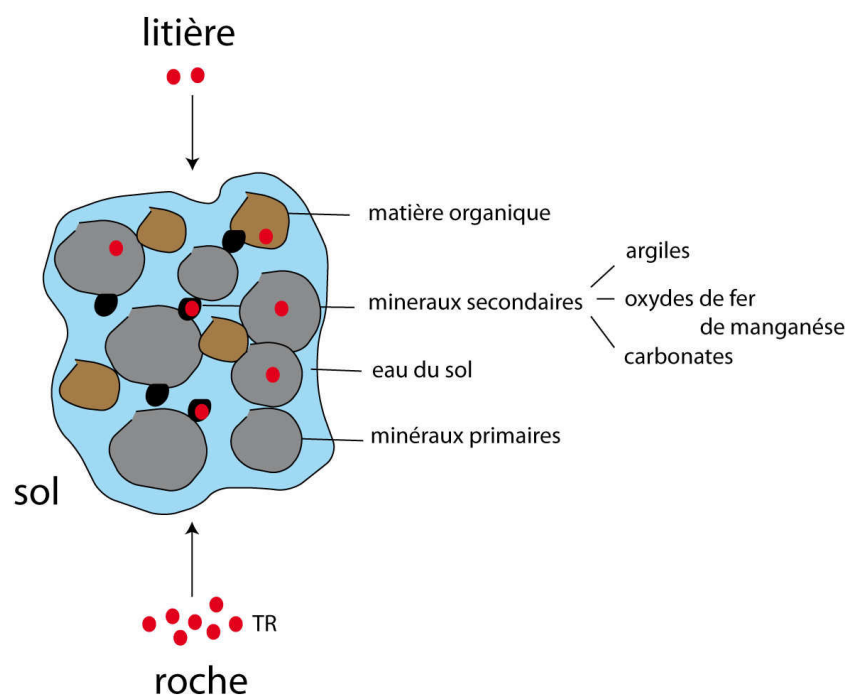


Figure 1.5: Origine des TR et complexation avec les différentes fractions du sol.

Le sol est formé d'éléments apportés par la roche mère et par la biosphère, le climat et la topographie jouent un rôle sur la formation des sols (Figure 1.5) (Duchaufour 1991). Le sol est composé de 3 types de particules : les minéraux primaires, les minéraux secondaires et la matière organique.

- **Minéraux primaires et TR**

Les minéraux dits primaires sont issus de la roche mère, plus ou moins fragmentés, mais peu ou pas altérés (Calvet 2003). Ceux qui sont les plus riches en TR sont habituellement les minéraux dits "accessoires", notamment les minéraux lourds et les phosphates. Ces minéraux présentent des concentrations et des spectres de TR variables qui dépendent de leur origine. Les feldspaths contiennent peu de TR, mais sont caractérisés par une anomalie positive en Eu qui permet d'identifier la présence de cette phase minérale à partir des spectres de TR (Compton *et al.*, 2003). D'autres minéraux tels que les pyroxènes et les micas peuvent avoir une anomalie négative en

europium dans un spectre par rapport à une normalisation au PAAS. Les carbonates, présentent de faibles concentrations en REE. Ils ont souvent la particularité d'avoir, dans une normalisation au PAAS, une anomalie négative en cérium et en europium. Les carbonates n'ont pas de fortes concentrations en TR, mais ils peuvent représenter un réservoir de TR important dans les sols à cause de leur abondance (Laveuf et Cornu 2009).

- **Minéraux secondaires et TR**

Les minéraux secondaires sont issus de l'altération des minéraux primaires lors de la pédogenèse (Duchaufour 1991). Ils sont de petite taille et considérés comme les constituants minéralogiques principaux des sols. Au vu de leurs propriétés chimiques, ils jouent un rôle important dans le stockage et le transfert des éléments traces.

### ***Les argiles***

Les argiles dans les sols sont principalement issues de l'altération des feldspaths ou proviennent alternativement de roches sédimentaires contenant des argiles. Les minéraux argileux contiennent des quantités de TR non négligeables. Les argiles peuvent contenir les TR dans leur réseau cristallin par substitution avec du Fe par exemple. En plus les TR, peuvent être adsorbées sur la surface des argiles après cristallisation. Ils jouent un rôle dans les bilans de TR dans les sols pour deux raisons.

- (1) Ils ont une surface spécifique interne importante permettant de complexer les TR (Xing et Dudas 1993). Les TR par l'importance de leur rayon ionique créent des substitutions dans des couches octaédriques et tétraédriques des argiles (Braun *et al.*, 1993).
- (2) Les TR peuvent aussi être fortement adsorbées à la surface des certaines argiles.

### ***Les oxydes de fer et de manganèse***

L'altération des minéraux primaires libère du  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  qui sont aussitôt transformés en  $Fe^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  et précipités en forme d'oxydes de fer et de manganèse. Comme pour les argiles, les TR peuvent se substituer au Fe ou Mn à l'intérieur du réseau cristallin des oxydes (Braun *et al.*, 1993). Les oxydes ont une charge de surface positive et ne peuvent pas adsorber de cations

autrement que en formant des complexes avec des anions créant une charge globalement négative et permettant alors de fixer indirectement des TR. Les oxydes auraient un rôle dominant dans les phénomènes de mise en solution et l'immobilisation des TR par rapport aux autres phases secondaires (Cao *et al.*, 2001). Les oxydes de fer complexeraient davantage avec les TR lourdes (Davranche *et al.*, 2008).

### **Carbonates**

Les TR peuvent en faibles quantités se substituer au Ca dans le réseau cristallin de la calcite.

- **La matière organique**

La matière organique des sols est issue de l'activité biologique animale et végétale. Elle intègre différents composés carbonés et azotés qu'on peut regrouper en deux fractions : La fraction vivante (micro-organismes, faune épilithique, rhizosphère) et la fraction morte (débris végétaux et animaux) que l'on appelle aussi humus ou litière. La matière organique, chargée négativement, a une forte capacité à former des complexes solides et dissous avec les TR (Pourret *et al.*, 2007). Ces complexes sont plus stables avec les TR lourdes qu'avec les TR légères (Sonke 2006).

L'ensemble des paramètres physiques et chimiques qui interviennent dans les interactions entre sol et TR sont résumés dans la figure 1.16.

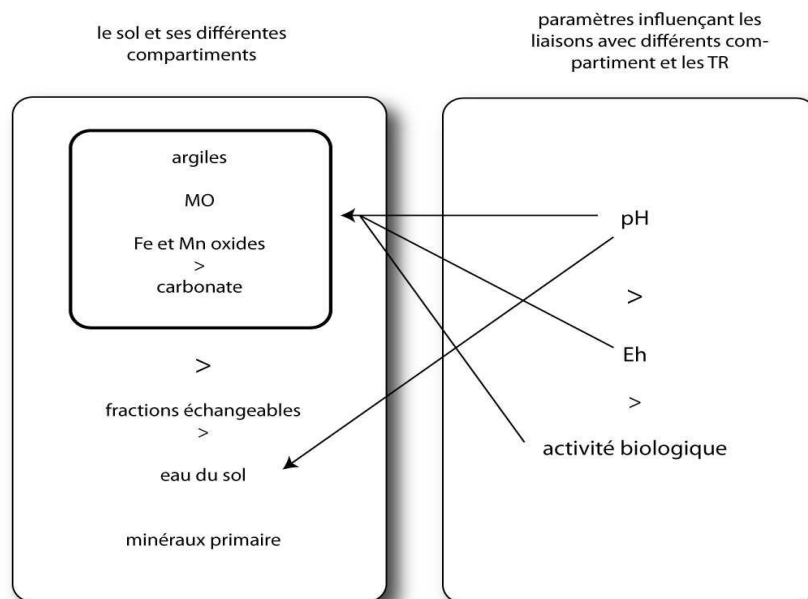


Figure 1.6 : Les différents paramètres qui interviennent dans les interactions entre sol et TR.

- **le pH**

Le pH est le facteur influençant le plus la solubilité et la disponibilité des éléments traces. Plus le pH du sol est basique, plus les TR sont immobilisées par la fraction minérale et organique du sol. Plus le pH devient acide, plus la solubilité des TR est importante, et plus les TR passent du sol à l'eau du sol (Cao *et al.*, 2001).

- **L'activité biologique**

L'activité biologique est un phénomène complexe qui influence le pH des sols et la mise en solution des éléments traces. Certaines bactéries oxydent le fer et le soufre pour produire des acides alors capables de dissoudre les silicates, les phosphates et les oxydes qui libèrent alors les éléments traces. Ce processus est également à l'œuvre pour permettre l'absorption des éléments nutritifs. Il peut ainsi libérer les éléments traces métalliques.



### **Les TR de la roche au sol**

Les études portant sur les TR dans les sols sont encore peu nombreuses. Selon le type de sol les concentrations en TR sont variables, mais montrent toutes un enrichissement en TR légères. Les paramètres physico-chimiques principaux jouant un rôle dans la solubilité et les concentrations en TR dans les sols sont le pH, la concentration d'oxyde, argiles et matière organique.

### **2.3.2 Concentrations et effets des TR sur la végétation**

- **Concentrations des TR dans la végétation**

La littérature fournit un certain nombre d'informations concernant les concentrations en TR pour différents végétaux (*Tableau 1.5 et Tableau 1.6*).

Les arbres révèlent des concentrations en TR différentes d'une espèce à l'autre. Les feuillus sont en général plus riches en TR que les résineux. Les peupliers présentent ainsi des concentrations au-dessus de 300 ppm de lanthane comparées à moins de 100 ppm pour les épicéas. Ces valeurs peuvent fortement varier au sein d'une même espèce et du même site (Fu *et al.*, 2001). Les plantes annuelles présentent des concentrations plus faibles que les plantes pérennes, d'un facteur 100 environ.

Les différentes TR ne sont pas absorbées en quantités équivalentes par la végétation. Les TR légères sont absorbées préférentiellement par la végétation (Liang *et al.*, 2008 ; Fu *et al.*, 2001 ; Stille *et al.*, 2006). L'euporium et le cérium (*Tableau 1.7*) montrent également un comportement particulier. Le cerium est moins absorbé que les autres TR. En ce qui concerne l'euporium et le gadolinium, l'absorption est plus forte ou inférieure aux autres TR selon les études. Toutes les études ne montrent pas une absorption préférentielle du cérium ou de l'euporium (Wang *et al.*, 2003), mais dans ce cas, l'application des TR se fait par pulvérisation sur les feuilles. La littérature renseigne peu sur les mécanismes physiologiques pouvant expliquer le fractionnement et les répartitions des TR dans la plante.

Tableau 1.5 : Concentrations en ppb pour les TR mesurées des arbres

Auteur	nom commun	organe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>arbres</i>																
França et al., 2002	rutacée	feuille	0,56	0,53			0,1	8,00		1,7	9,1	1,56	3,9	0,41	1,9	0,26
Fu et al., 2001	peuplier	tronc 1a	98	17,6	15	52,6	10,5	3,03	12,7	12,3	57,4	8,9	17,8	1,6	8,3	2,6
		tronc 8a	701	115	100	361	79	23	98	23,7	119,0	18,7	42	3,8	18,3	2,6
		tronc 15a	1083	236	191	715	155	44	183	92	522	100	263	27,2	143	19
		feuille	3440	551	706	2638	549	160	670	27,5	143	22,9	59	5,5	27	3,8
		racine	1171	103	184	702	149	47	208	3,5					8,3	1,01
Wytttenbach et al., 1998	sapin	feuille	97	61		65	14	3,2	17	3,2					7,6	0,96
	epicea	feuille	78	60		53	13	3	16	0,87					221	33
Zhang et al., 2002	pin	feuille	823	256		1,35	501	15		271					1,25	192
		racine	1,23	856		1,69	988	39								
<i>arbustes</i>																
França et al., 2002	euphorbiacé	feuille	16,4	12,3		8	0,79	0,17		0,0087	1,9	0,39	1,1	0,14	0,86	0,14
Fu et al., 2001	cyprès japonais	tronc 1a	7,3	8,94	1,58	6,1	1,5	0,48	1,9	0,28	1,51	0,32	0,92	0,12	0,64	0,14
		tronc 6a	8,45	9,3	1,69	6,4	1,3	0,46	1,71	1,1	5,4	1,15	3,5	0,48	2,6	0,45
		feuille	49,4	75,3	9,1	30,9	6	1,8	6,8	8,1	48	11,2	34	3,9	20	3,2
		racine	299	87	49	177	34	11,6	53							
Wang et al., 2003	thé		742	598	104	311	43	9	49	16,6					22,2	2,8
Wytttenbach et al., 1998	érable	feuille	1078	560		544	103	20,9	106	3,9					5	0,62
	murier	feuille	336	185		141	27	5,5	27	128					429	74
Zhang et al., 2002	rhododendron	feuille	2,42	1,22		3,02	702	36		379					1,78	298
Stilles et al., 2006	hêtre	feuille	65	62	7	25	4	3	5	1,1	3	1,15	2	0,2	1	0,3
		branche	51	62	7	27	5	12	7	1,1	3	1,15	2	0,3	1	0,2
		racines	190	411	49	182	40	16	39	5	25	4	11	1,5	8	1,4
		écorce	51	62	7	27	5	12	7	1,1	3	1,15	2	0,3	1	0,2
	citronnier	écorce	728	1650	198	851	194	48	227	34	194	37	104	15	89	13
		tige	33	58	10	37	8	3	5	1,1	6	2	3	1	2	2

Tableau 1.6 : Concentrations en ppb pour les TR mesurées des plantes annuelles.

Auteur	nom commun	organe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Culture</i>																
Sun et al., 1997	blé	racine	929,5						1376,3							
Liang et al., 2001	blé	racine	8,29	13,7		8,67	1,19	0,24		0,16					0,45	0,08
		racine	12	19,6		8,77	1,62	0,33		0,24					0,62	0,11
		tige	0,08	0,14		0,11	0,01	2,000		2,000					5,000	1,000
		tige	0,1	0,18		0,1	0,01	3,000		2,000					6,000	1,000
		feuille	0,79	1,27		0,73	0,11	21,00		15,00					38	7
		feuille	1,31	2,09		1,38	0,15	33,00		21,00					47	9
Wang et al., 2001	maïs	racine														
		tige														
		feuille														
<i>autres plantes annuelles</i>																
Breaulmann et al., 1999	euphorbiacé		0,0082	0,0238	0,0015	0,0039		0,0008		0,0001						
Fu et al., 2001	vesce	tige	1410	2360	301	1140	220	69	258	39	214	42	121	15	79	11
		feuille	7170	9870	1690	6410	1390	440	1470	213	1270	246	760	91	530	73
		racine	22300	29900	6300	26100	5800	1900	6400	910	5400	1090	3300	410	2700	450
Shan et al., 2003	fougère	feuille	1503	2829,7	463,5	1023,1										
		rhizome	213	233,7	105,1	337,8										
		racine	118,8	108,4	36,9	146,3										
Wytttenbach et al., 1998	vigne	feuille	637	659		239	24	3	8	0,8					1,4	0,18
	fougère	tige	172	75		67	9	1,8	8	1,1					2	0,26
Zhang et al., 2002	fougère	feuille	502	225		614	204	6,26		21,2					25	3,75
		racine	106	69,5		153	101	3,82		26,4					116	18,7
	fougère	feuille	38,7	8,13		63,2	25	0,48		4,27					7,7	1,04
		racine	33,9	8,15		48,2	22,6	0,55		6,24					26,4	3,67
	fougère	feuille	25	3,43		34,8	12,8	0,27		2,4					7,51	1,04
		racine	32,7	13		37,3	16,4	0,48		4,14					18,1	2,6
	fougère	feuille	78,6	21,2		129	51,5	0,97		9,43					20,6	2,63
		racine	23	10,1		30,5	14	0,33		4,44					20,7	2,97
	fougère	feuille	270	145		300	101	2,46		16,6					27,2	3,13
		racine	27,9	32,3		64,1	30,3	0,82		6,29					26,8	3,66
	fougère	feuille	60,5	11		49,1	11,1	0,22		2,54					11,1	1,56
Aoud et al., 2006	maïs	feuille	9,4	15	1,2	4,3	0,8	0,2	0,6	0,06	0,5	0,08	0,2	0,002	0,24	
		tige	23	38	5,5	18	4,2	0,8	3,4	0,5	2,2	0,32	1,1	0,12	0,7	
		racine	66	121	18	70	12	3	11	1,3	6,3	1,1	2,9	0,4	1,7	

Tableau 1.7 : Tendances des anomalies en europium et en cérium calculées sur la base des données de la littérature normalisées au PAAS.

	Eu/ Eu*PAAS	Ce/Ce*PAAS
França <i>et al.</i> , 2002	+	-
Fu <i>et al.</i> , 2001	+	-
Wytenbach <i>et al.</i> , 1997	+/-	-
Wang <i>et al.</i> , 2003	-	-
Zhang <i>et al.</i> , 2002		-
Liang <i>et al.</i> , 2001		-

• **Distribution dans les différents organes**

Pour les espèces herbacées et les arbres, la répartition des concentrations suit le gradient : racines > feuilles > tiges > graines (Figure 1.7) (Wang *et al.*, 2003 ; Fu *et al.*, 2001). Il existe des exceptions où les feuilles présentent des concentrations plus importantes que l'appareil racinaire, comme chez les fougères ou les TR lourdes s'accumulent préférentiellement dans les feuilles. Les espèces n'ont pas toutes le même pouvoir d'accumulation, les arbres puis les arbustes sont les espèces présentant de plus fortes concentrations.

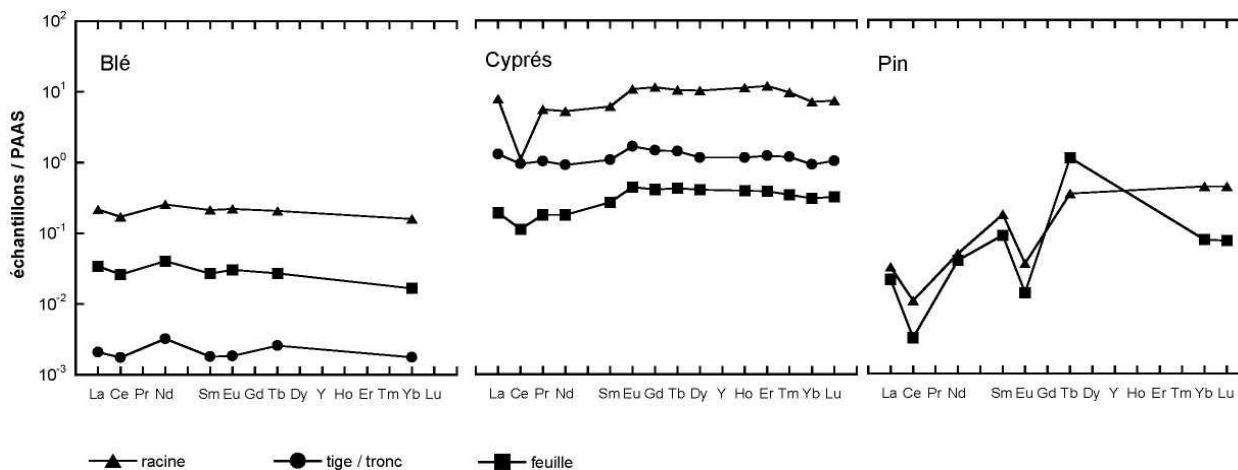


Figure 1.7 : Spectre des concentrations normalisées au PAAS pour diverses espèces végétales d'après les données de la littérature (Liang *et al.*, 2001 ; Fu *et al.*, 2001 ; Zhang *et al.*, 2002).

- **Absorption et transfert des TR**

Les TR pourraient être absorbées par la végétation après échange entre la phase solide et la phase liquide du sol (*Figure 1.8*). Les paramètres qui influencent le passage vers l'eau du sol sont le pH, l'Eh et la CEC. Plusieurs hypothèses sur l'absorption des TR sont avancées par la littérature :

- L'absorption des TR par les racines se ferait grâce à des liaisons avec les groupes fonctionnels carboxyliques, carbonyliques et phénoliques (Han *et al.*, 2005) sur les acides organiques (Senden *et al.*, 1995). Les acides organiques participent ainsi au transport des TR via le xylème et à leur distribution dans la plante.
- Les TR passent du sol aux plantes sous forme ionique libre (Ding *et al.*, 2006b).

Pour les deux formes d'absorption, les TR circulent dans les tissus vasculaires, grâce au flux d'eau et à la transpiration. Il existe dans le système racinaire deux voies de transport (*Figure 1.9*) : la voie apoplastique et la voie symplastique. Les TR pourraient emprunter ces deux voies de transport (Shan *et al.*, 2003). Lors du passage par la voie apoplastique, les TR restent dans un continuum extracellulaire, composé de parois pectocellulosiques et d'espaces intracellulaires. À l'inverse, lors du passage des TR par la voie symplastique, les éléments pénètrent à l'intérieur des cellules. Les TR circulent de l'une à l'autre cellule, via le plasmodesme et à travers les canaux calciques et potassiques. Lors du passage par la voie symplastique, les TR sont en interaction directe avec les activités métaboliques cellulaires.

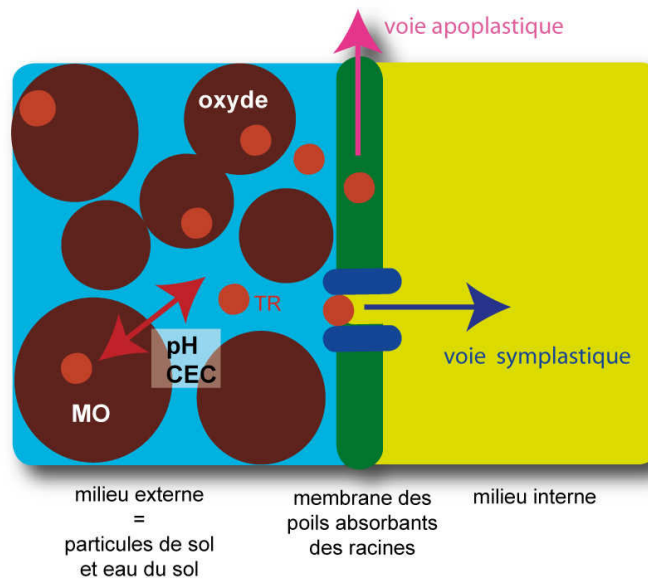


Figure 1.8 : Schéma des voies d'absorption potentielles des TR par la végétation d'après les hypothèses de certains auteurs (Senden *et al.*, 1995 ; Shan *et al.*, 2003).

Au niveau racinaire, il existe une barrière de perméabilité constituée par la bande de Caspary située au niveau de l'endoderme (Figure 1.9). À ce niveau, la paroi est imperméable et seuls certains solutés pénètrent dans les cellules endodermiques et peuvent ensuite accéder aux vaisseaux du xylème. Elle sert de barrière de sélection avant le transfert des TR vers le reste de la plante. Les TR sélectionnées passent alors dans les vaisseaux du xylème et sont transportées grâce au flux de sève à travers la plante. Les TR cheminent via la sève jusqu'aux feuilles. Les TR transférées vers les feuilles pourraient se stocker dans les chloroplastes. Une autre source d'entrée des TR serait les stomates qui laisseraient les TR atmosphériques pénétrer dans les feuilles (Chua 1998 ; França *et al.*, 2002).

Les TR ne font pas que circuler dans la plante elles peuvent aussi s'y fixer et rentrer en interaction avec certains processus physiologiques (Figure 1.10). Les TR, une fois à l'intérieur des tissus vascularisés, formeraient des complexes stables avec des molécules organiques. Les constantes de complexation des TR avec des ligands organiques tels que les groupes carboxyliques varient en fonction du numéro atomique, cela expliquerait le faible transfert vers les organes supérieurs (Han *et al.*, 2005).

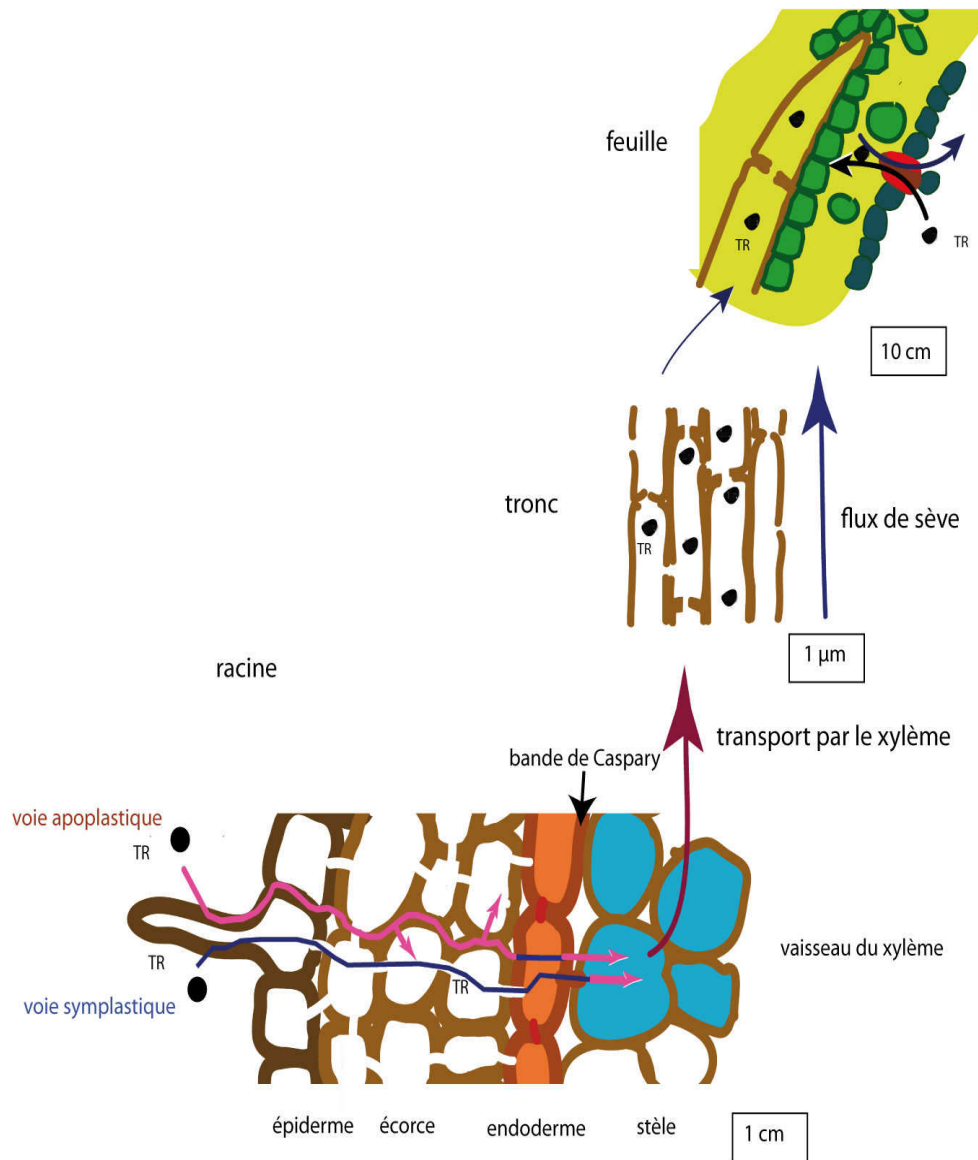


Figure 1.9 : Transfert de TR à l'intérieur de la plante, des racines via les deux voies de transfert (apoplastique et symplastique), puis via le xylème puis dans les feuilles. Schéma de synthèse réalisé d'après les hypothèses de transferts de Shan et al., 2003; Chua 1998; França et al., 2002.



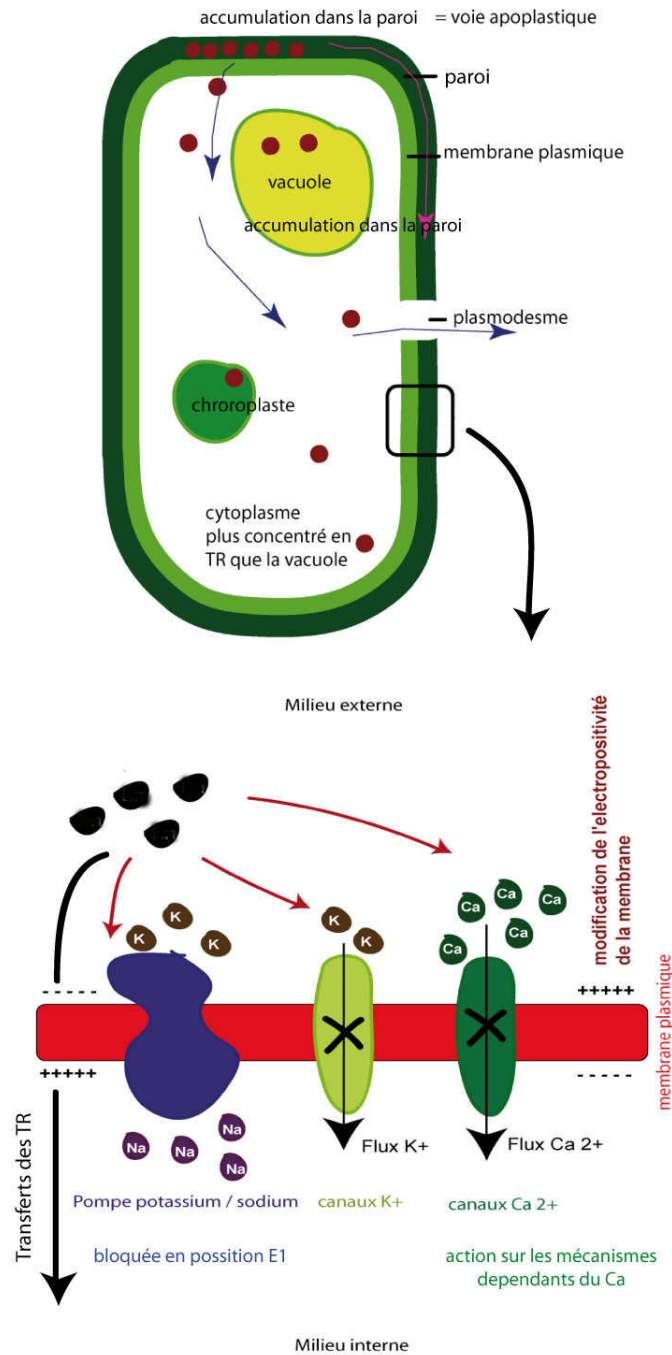


Figure 1.10 : Localisation et transferts des TR dans les cellules racines et à travers les membranes d'après les théories de Bayer et Bayer 1991 ; Dong et al., 2009 ; Gao et al., 2003.

### **Les TR dans la végétation**

La végétation présente des concentrations variables en TR, avec des concentrations plus fortes pour les arbres que les plantes annuelles. La répartition des TR dans la végétation montre un gradient pour les organes, les plus fortes concentrations dans les racines, puis dans les feuilles et pour finir dans les troncs et tiges. Les études montrent dans certains cas un enrichissement en TR légères et une absorption variable de l'Eu et du Ce

## 2.4 Écotoxicologie

Les utilisations croissantes des TR par l'homme entraînent une augmentation des concentrations en TR dans le milieu naturel et engendrent un risque écotoxicologie potentiel.

### 2.4.1 Effet sur les sols

Les TR sont utilisées dans certains pays de façon volontaire dans les engrais : Chine, Suisse et Australie (Maheswaran 2001). Des pays comme la France et l'Espagne présentent des concentrations en TR dans leur engrais, héritées des gisements d'apatite à l'origine de leur production. Les TR sont présentes à des doses plus ou moins importantes selon les fertilisants étudiés (*Tableau 1.8*). La Chine utilise 750 à 1000 g ha<sup>-1</sup> de TR sur plus de 3 millions d'hectares cultivés en 1998 (Wang *et al.*, 2003).

Les TR montrent des effets sur les communautés et la biomasse totale des micro-organismes du sol (Talbert et Johnson 1967 ; Zhang *et al.*, 2000a ; Zhang *et al.*, 2000b). Les micro-organismes jouent un rôle majeur dans les cycles de la MO et des nutriments, mais aussi sur l'acidification des sols et divers processus comme la nitrification. Tous ces phénomènes ayant des impacts sur le bon fonctionnement d'un sol mais aussi la capacité d'intromission des plantes. L'implantation des végétaux est liée à plusieurs facteurs liés au milieu, en particulier le type de sol et son acidité. L'action des TR sur les micro-organismes du sol est liée aux concentrations utilisées. De faibles concentrations augmenteraient la biomasse et la composition de la faune microbienne, à l'inverse des concentrations plus élevées diminueraient la richesse des communautés (Chu *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 2008). Les concentrations qui auraient un impact négatif sur les communautés bactériennes sont d'après Wang *et al.*, (2008) de l'ordre de 750 mg total de TR kg<sup>-1</sup> de sol. Des concentrations de l'ordre de 250 mg kg<sup>-1</sup> de sol seraient promotrices pour une plus grande diversité de la population de micro-organismes. L'étude de Chu *et al.*, (2000) étudie l'effet des concentrations de lanthane sur l'activité des azobactéries. Pour une concentration de 150 mg kg<sup>-1</sup> de lanthane les activités des azobactéries sont diminuées.

Tableau 1.8 : Concentrations en TR dans les différents engrais, F = formule.

références	unité	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Yuan <i>et al.</i> , 2000																
Changele , utilisé en Chine	ng/ml	6900	13700	1500	4800	14,7		297	15,7	59,4						
Xu <i>et al.</i> , 2002																
fertilisant chinois	g/kg	15,4	24,1	11,8	1,1	2	0,2	1,1	0,025	0,091	0,1	0,0040	0,0260	0,0014	0,0053	0,0005
Otero <i>et al.</i> , 2005																
engrais espagnol																
F1 : NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	ppm	<0,5	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F2 : UREA	ppm	<0,5	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F5 : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	ppm	<0,5	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F7 : Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ppm	1,2	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F14	ppm	0,9	3	5	<0,2		<0,2		<0,5						<0,5	<0,05
F15	ppm	6,2	7	<5	0,9		<0,5		<0,5						1,10	0,16
F16	ppm	10,9	12	<5	1,4		<0,2		<0,5						1,40	0,16
F17	ppm	8,7	13	7	0,9		0,4		<0,5						0,80	0,11
F18	ppm	19	9	<5	1,6		<0,2		0,7						2,70	0,41
F19	ppm	14,1	8	7	1,6		<0,2		0,7						2,7	0,41
F20	ppm	500	600	181	33,2		9,9		3						3	0,43
F21	ppm	619	744	214	42,2		12,1		3,2						2,6	0,38
F22	ppm	32,4	16	16	4		1,4		<0,5						5,5	0,85
F23 : Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ppm	0,8	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F25 : Mg SO <sub>4</sub>	ppm	<0,5	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F26 : SO <sub>4</sub>	ppm	1,9	<3	<5	<0,1		0,2		<0,5						<0,2	<0,05
F24 : CuSO <sub>4</sub>	ppm	<0,5	<3	<5	<0,1		<0,2		<0,5						<0,2	<0,05

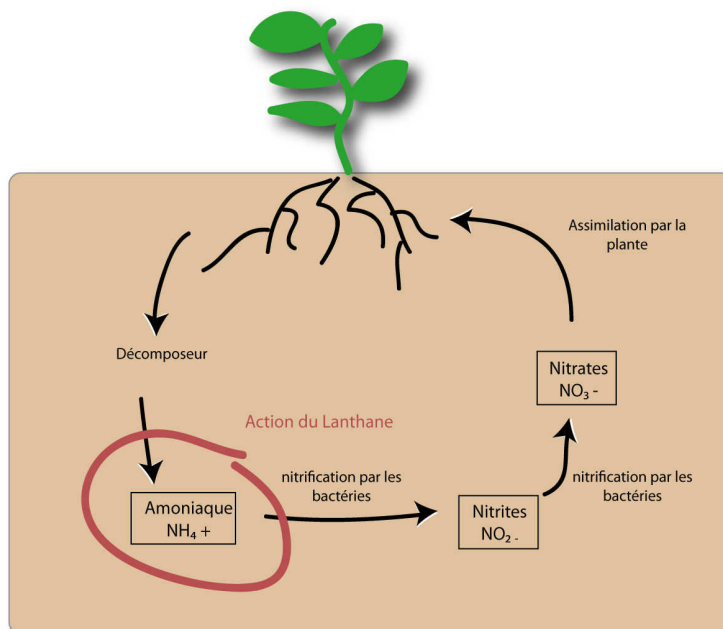


Figure 1.11 : Action du lanthane sur la nitrification dans les sols.

Les TR peuvent modifier les activités enzymatiques des bactéries et micro-organismes des sols (Xu *et al.*, 2002). Les activités enzymatiques dans les sols ont pour rôle de rendre des éléments tels que le carbone, les nitrates et le phosphore du sol, disponibles pour la plante. Les micro-organismes, dont les structures communautaires sont modifiées par les TR, sont à l'origine des activités enzymatiques dans les sols. La nitrification est à la base de l'assimilation des nitrates par les plantes. Les décomposeurs à partir de déchets végétaux rendent l'ammonium  $\text{NH}_4^+$  disponible aux bactéries pour la transformation en nitrites  $\text{NO}_2^-$ , puis en nitrate  $\text{NO}_3^-$  (Figures 1.11). Selon les concentrations utilisées le lanthane stimule légèrement la nitrification dans les sols ou au contraire l'inhibe. Une étude en milieu contrôlé sur 3 types de sol a mis en évidence cette action (Xu *et al.*, 2002). Pour des concentrations de l'ordre de 150 mg par hectare de lanthane, la nitrification augmente de 20 %. Des concentrations de 900 à 1200  $\text{mg.kg}^{-1}$  diminuent de 66 % l'activité de nitrification. C'est plus spécifiquement sur l'activité uréasique des bactéries que le lanthane agit. L'activité uréasique transforme l'urée en dioxyde de carbone et ammoniacque.

#### 2.4.2 Effet sur la végétation

- **Bioaccumulation et seuil de toxicité**

Les TR semblent capables de s'accumuler au cours du temps dans les sols. Pour le blé, les concentrations en lanthane et en gadolinium dans les racines augmentent avec le temps (Hao *et al.*, 1996) (Figure 1.12). Pour 32 jours de culture, le blé cultivé avec une solution nutritive de  $1\text{mg.L}^{-1}$  de TR sur sol de mélange, accumule dans ses racines une concentration en lanthane de  $930\text{mg.kg}^{-1}$  et pour le gadolinium de  $1380\text{mg.kg}^{-1}$ . La Jacinthe montre un type d'accumulation différent du blé. Les premiers jours de culture, elle accumule fortement les TR, puis beaucoup moins du 10 au 12ème jour, et l'accumulation est à nouveau plus forte à partir du 13ème jour (Chua 1998).

Les TR semblent toxiques pour de fortes concentrations. Les premiers effets sont constatés pour des concentrations de l'ordre de  $1,3\text{mg.L}^{-1}$  de lanthane pour le blé (Tableau 1.9). L'étude de Liu et Hasenstein en 2005 montre que plus la concentration en lanthane est importante plus l'inhibition de la croissance racinaire est forte pour le maïs. Pour  $14\text{mg.L}^{-1}$  de lanthane la production diminue de 28% contre 55% pour  $1380\text{mg.L}^{-1}$ .

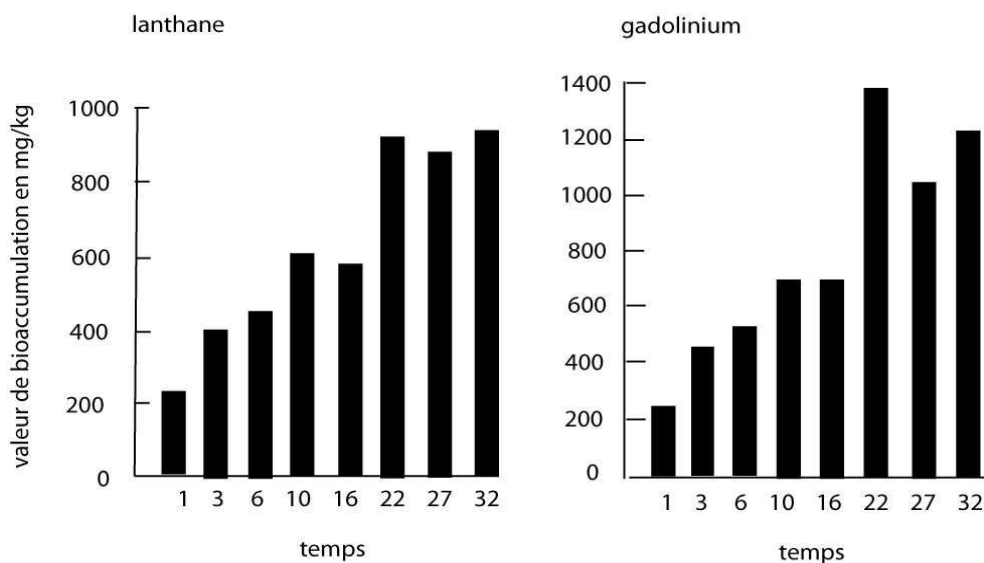


Figure 1.12 : Histogramme représentant la bioaccumulation du lanthane et du gadolinium pour 32 jours de cultures de blé dans un milieu contenant une solution de 1 mg.L<sup>-1</sup> de TR, d'après Hao et al., 1997.

L'utilisation des TR par l'homme est croissante, ce qui va inévitablement amener à une augmentation progressive de TR anthropiques dans le milieu naturel. Actuellement les concentrations que l'on trouve en milieu naturel dans la végétation sont inférieures aux concentrations montrant une toxicité sur les végétaux.

Tableau.1.9 : Seuil de toxicité pour différentes espèces et applications données.

référence	espèces	éléments	concentration mg.L <sup>-1</sup>	effet
Xiong <i>et al.</i> , 2006	brassicassé	La	> 1	aucun
Tucher <i>et al.</i> , 2006	haricots	La	2,7	inhibition de 60% du développement racinaire
D'Aquino <i>et al.</i> , 2005	blé	La	1,3 à 1389	inhibition de la germination
Wheeler and power 2001	blé	La	90	inhibition de la croissance foliaire
			30	inhibition de la croissance racinaire
Diatioff <i>et al.</i> , 1993	blé	La	690 à 1104	inhibition de 50% de la croissance racinaire
He <i>et al.</i> , 2002	blé	La + Ce	0,5 à 25	inhibition de l'élongation racinaire diminution du poids frais
Diatioff <i>et al.</i> , 1995	maïs	La	6,6 à 9,7	inhibition de la croissance racinaire
Tucher <i>et al.</i> , 2006	maïs	La	27	aucun effet
Liu and Hasenstein 2005	maïs	La	13,89	inhibition de 28% de la croissance racinaire
			138,9	de 42%
			1380	de 55%
Xie <i>et al.</i> , 2002	riz	La	9 à 30	diminution du nombre de graine
			1,5 à 30	diminution de l'élongation racinaire

- **Effet physiologique sur les plantes**

### ***Effet sur la croissance***

Les effets des TR sur la croissance des végétaux sont soit positifs soit négatifs. L'utilisation pour des concentrations faibles en lanthane,  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  permet une augmentation de la croissance de 10 %, du maïs (Liu et Hasenstien 2005). La croissance des noix de coco montre une réponse positive à l'application de faibles concentrations de TR (Wahid *et al.*, 2000). Pour des conditions de sécheresse le lanthane utilisé à des concentrations de 0,5 à 10 kg par hectare de sol, augmente la production totale de blé de 10 % (Maheswaran 2001). En condition non stressante, cette même étude ne montre aucun effet du lanthane, sur le rendement céréalier. De plus fortes concentrations inhibent la croissance racinaire et le développement végétal (Tucher *et al.*, 2001 ; Liu et Hasenstein 2005 ; Hu *et al.*, 2003). Pour des concentrations de l'ordre de 0,05 à  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de lanthane, la croissance du riz diminue (Xie *et al.*, 2002). De faibles concentrations en TR seraient promotrices de la croissance végétale. De plus fortes concentrations pourraient inhiber la croissance végétale (Zeng *et al.*, 2003 ; Xie *et al.*, 2002)

### ***Effet sur la germination***

De fortes concentrations de TR sont inhibitrices de la germination en général. Les faibles concentrations en TR seraient promotrices. Pour un pré-trempage de semence de blé dans une solution de nitrate de lanthane seul ou d'un assemblage de TR légères, la germination présente une inhibition. Cette inhibition est corrélée au temps de trempage et aux concentrations utilisées. Plus le pré-trempage et les concentrations sont fortes, plus la germination est faible (D'Aquino *et al.*, 2009) Le blé mis en présence, pour une durée de 2 à 11 mn, avec différentes solutions de TR ne montre aucune modification de son taux de germination (Gudasi *et al.*, 2006). À l'inverse, deux études montrent pour le riz une promotion de la germination pour l'application de lanthane (Hong *et al.*, 2000) et de cérium (Fashui 2002). Il est difficile de comparer les études des effets des TR sur la germination, les protocoles et les espèces étant variables.

### Effet sur la nutrition

Quelques études se sont intéressées à l'effet des TR sur l'absorption des éléments nutritifs majeurs. Les TR modifient l'absorption du calcium et du potassium (Tucher *et al.*, 2001 ; Xiong *et al.*, 2006; Xie *et al.*, 2002 ; Hu *et al.*, 2003) ainsi que du magnésium et le manganèse (Hu *et al.*, 2003 ; Xie *et al.*, 2002). L'absorption d'éléments mineurs est aussi influencée par la présence de TR: le zinc, le cuivre et le fer (Xiong *et al.*, 2006). Les concentrations jouent un rôle important sur l'effet positif ou négatif de l'absorption des éléments nutritifs. Des concentrations inférieures à 1,5 mg.L<sup>-1</sup> augmentent l'absorption de certains éléments nutritifs comme le cuivre, fer, magnésium, potassium et manganèse. Pour les mêmes éléments, de plus fortes concentrations font chuter l'absorption (Xie *et al.*, 2002). L'assimilation du calcium semble plus influencée que les autres éléments par la présence de TR. Il n'y a pas dans ces études d'hypothèses sur les mécanismes d'action des TR sur l'absorption de ces éléments.

Les interactions entre les mécanismes cellulaires et les TR permettent en partie d'expliquer les effets sur la croissance, la nutrition et la germination (*Figure 1.13*).

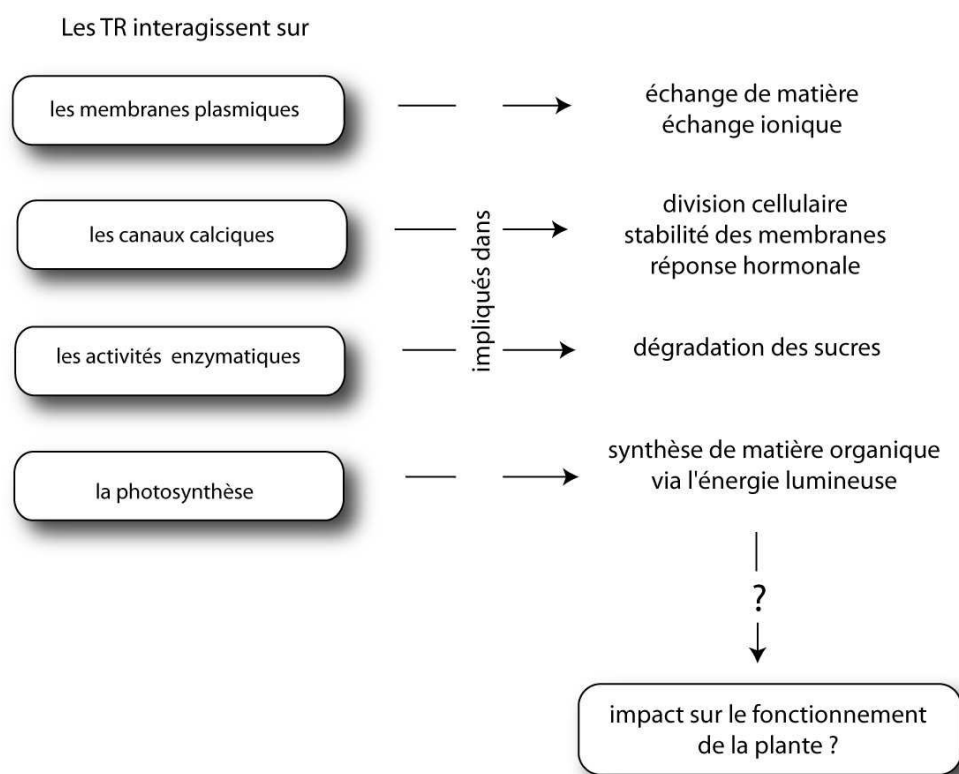


Figure 1.13: Action des TR sur les mécanismes cellulaires et effets potentiels qui en découlent, lien entre les activités cellulaires et la plante (d'après Hopkins 2003).



- Interactions entre les TR et le fonctionnement cellulaire

**Interaction avec la membrane plasmique**

La membrane plasmique est composée d'une bicouche lipidique (Figure 1.14), qui permet les échanges entre le milieu intracellulaire et extracellulaire, grâce à des récepteurs et des transporteurs. Les membranes plasmiques subissent sous certaines conditions une dépolarisation. La dépolarisation des membranes affecte un certain nombre de processus, comme l'ouverture de certains canaux. L'ouverture de ces canaux permet à la cellule de revenir à son potentiel de repos. Le lanthane pourrait enclencher le processus de dépolarisation de la membrane en se fixant sur les phospholipides transmembranaires (Bentz *et al.*, 1988). Les TR se fixent sur le groupement COO- des phospholipides (Enyeart *et al.*, 2002). Les TR peuvent également stabiliser le cytosquelette relié à la membrane plasmique, et rendre cette dernière plus stable. Ce phénomène est montré dans l'étude de Liu et Hasenstein en 2005 pour les cellules racinaires de maïs. Le lanthane agirait grâce à son analogie au calcium, en entrant dans le processus calcium / calmoduline qui contrôle l'organisation du cytosquelette. Une stabilité plus grande de la membrane peut par exemple modifier la pénétration des électrolytes dans la plante (Tian *et al.*, 1990).

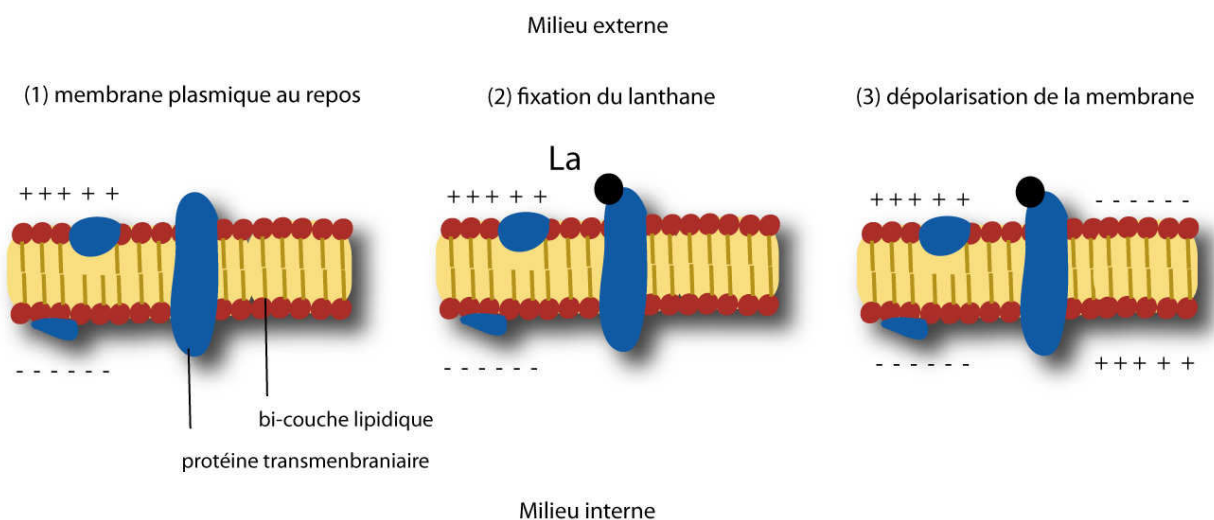


Figure 1.14 : Action du Lanthane avec la dépolarisation de la membrane plasmique.

### Interaction avec les échanges de calcium

Les TR sont considérées comme des analogues du calcium, en particulier l'euporium. Les deux cations ont un rayon ionique similaire (Zeng *et al.*, 2003 ; Shtangeeva et Ayrault 2007). Le lanthane bloquerait les flux de calcium. Lors de la dépolarisation de la membrane plasmique, en condition normale, les canaux calciques s'ouvrent et les transferts de calcium entre milieu externe et interne sont possibles (Figure 1.15). Le lanthane bloque le flux de calcium en bloquant les canaux. Lorsque que le lanthane s'introduit, il ajoute une charge positive qui modifie le  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase et influence ainsi la charge membranaire. Le calcium est un messenger ubiquiste chez la plante. L'arrêt des transports de calcium a des effets divers sur : la photosynthèse, la fermeture des stomates, la régulation du stress hydrique, l'osmose et sur la régulation de la chaleur.

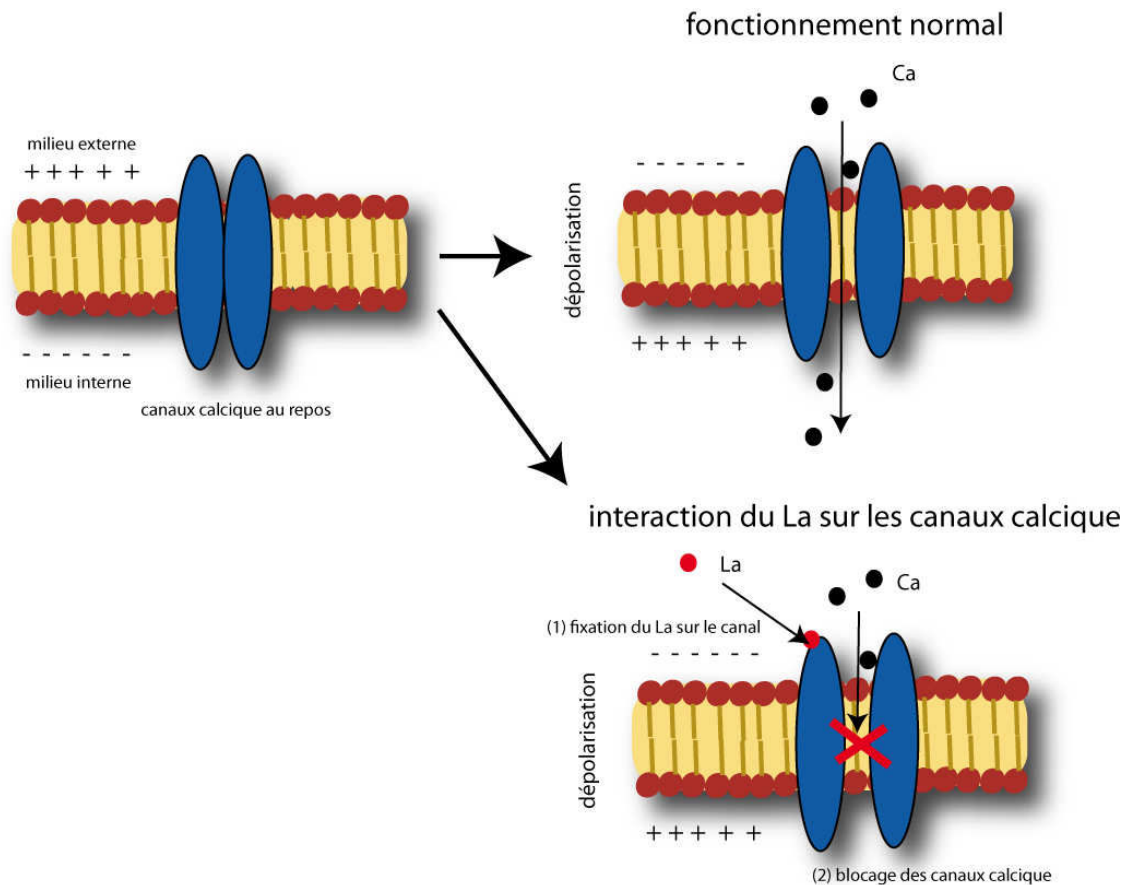


Figure 1.14 : Interaction du lanthane avec les canaux et le flux de calcium.

Toutes les TR n'ont pas le même effet sur les mécanismes liés au calcium, ou sur les flux de calcium. Une étude comparative entre l'euporium et le lanthane, montre un effet inverse sur la synthèse amaranthin (Zeng *et al.*, 2003). L'amaranthin est une lectine (protéine impliquée dans la croissance et la germination) spécifique des Amaranthes, sa synthèse est liée aux mécanismes dépendant de calcium. L'euporium favoriserait la synthèse via les mécanismes du calcium, alors que le lanthane à des concentrations proches l'inhiberait. Le scandium ne présente aucun effet sur les mécanismes dépendant du calcium. Le lanthane ne fait pas que bloquer les canaux calciques, il peut avec le cérium, remplacer le calcium dans certains processus physiologiques. Ils favorisent l'activité des K et Mg- ATPase dans le cytoplasme (chez le concombre) lorsque le calcium est en déficit (Redling 2006).

### ***Terres rares et métabolisme***

Les TR sont caractérisées par leurs effets sur certaines activités enzymatiques :

Les études sur l'impact des TR sur les concentrations en glucose et fructose montrent une augmentation des concentrations de ces sucres (Tian, 1988 ; Bai et Chen, 1989 et Xiong *et al.*, 2000 dans Redling, 2000). Les TR agiraient sur les concentrations en sucre en augmentant l'activité de la  $\beta$ -amylase. L'activité de cette enzyme peut être augmentée de 30 à 80 % pour les concentrations en TR de l'ordre de 0,0001 à 0,5 mg.L<sup>-1</sup>.

L'activité enzymatique du Glutamate Oxaloacétate Transaminase (GOT) augmenterait avec les concentrations en TR dans le blé (Zhimang *et al.*, 2001). Le GOT a un rôle sur le métabolisme dès la transcription des acides aminés. Il agit lors du transfert de l'azote et lors de la création des acides cétoniques nécessaires au cycle de Krebs et à la néoglucogenèse. Sur la même idée les TR sont fortement corrélées avec l'activité du Glutamate Pyruvate Transaminase (GPT) (Gao *et al.*, 1997 dans Zhimang *et al.*, 2001).

Les enzymes de la respiration végétale sont affectées par la présence de TR. Les TR modifient l'activité superoxyde dismutase, catalase et peroxydase, et diminuent significativement la présence des ions superoxydes O<sup>2-</sup> (Hong *et al.*, 2000).

### ***Terres rares et photosynthèse***

Dans le cas d'une carence en calcium, le cérium (pour un test en milieu hydroponique) augmente la photosynthèse (Chao *et al.*, 2008). À l'inverse, le lanthane pour des concentrations de l'ordre de 60mg. L<sup>-1</sup>, aurait des effets plutôt négatifs sur la photosynthèse, en conditions normales (Yan *et al.*, 2005). Le lanthane agirait sur la photosynthèse en interférant dans les réactions de Hill. Les activités des Mg<sup>2+</sup>-ATPase et Ca<sup>2+</sup>-ATPase dans les réactions de Hill, sont modifiées par la présence de lanthane.

Si les TR ne semblent pas avoir un rôle physiologique essentiel pour les plantes, elles entrent en interaction avec divers processus cellulaires tels que : le potentiel membranaire et la rigidité de la membrane, les flux d'ions à travers une action sur les canaux ioniques (Ca, K, Na en particulier), l'activation de certaines enzymes et sur la photosynthèse.

#### **2.4.3 Effet sur les écosystèmes aquatiques**

Les TR anthropiques peuvent se retrouver dans les différents milieux aquatiques, en raison d'écoulements superficiels et des échanges des eaux avec les sols, comme la contamination prouvée par les déchets de gadolinium d'origine hospitalière. Les résultats d'une étude montrent qu'il existe des concentrations anormales en TR dans les stations de traitement de l'eau aux Pays Bas (Boer *et al.*, 1996). La contamination des milieux aquatiques peut engendrer des accumulations de TR dans la faune et la flore. Les TR s'accumulent dans les plantes aquatiques, par exemple dans les Jacinthes d'eau (Chua, 1998). Les algues montrent des diminutions ou augmentations de leur biodiversité en présence de TR dans le milieu aquatique (Hu *et al.*, 2006 ; Yu *et al.*, 2008). Les organismes plus gros comme les poissons accumulent également les TR. Les milieux aquatiques sont à la base des contaminations possibles dans la chaîne alimentaire, en raison de la consommation d'eau par les plantes et les animaux.

#### 2.4.4 Effet sur la faune

Jusqu'ici il a été considéré que les TR ne s'accumulent pas dans les tissus des mammifères (Schwabe et al. 2012) et leur impact toxique n'a pas été réellement étudié (Badot, 2010). Mais de plus récentes études indiquent qu'il existe des risques liés à l'utilisation des TR pour la faune (Briner et al., 2000 ; Che *et al.*, 2010 ; Feng *et al.*, 2006). Des effets sur les petits mammifères sont démontrés pour plusieurs organes : effet léthal pour des injections 150 mg.kg<sup>-1</sup> de lanthane (Ozeki *et al.*, 1979) ou et 550 mg.kg<sup>-1</sup> (Haley *et al.*, 1966) pour l'euprotium par injections chez le rat ; effet sur le foie pour 0,1 mg.kg<sup>-1</sup> de lanthane assimilée (Chen *et al.*, 2003) chez le rat, effet sur les reins (Marciniak *et al.*, 1988) chez la souris ; application oculaire créant des conjonctivites chez le lapin (Haley *et al.*, 1966). Des effets inhibiteurs sont montrés chez le rat (Hiranoet Suzuki, 1996), alors que certains pays (Chine, Suisse) les utilisent comme additifs nutritifs pour l'élevage porcin (Redling 2006). Les TR semblent avoir des effets sur le comportement cognitif (Damment *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2001) chez les rats exposés à des chlorures de lanthane.

Les hommes semblent aussi touchés par les effets toxiques que peut entraîner une exposition aux TR. Une étude a montré que les zones de forte utilisation de TR dans les engrais présentaient des enfants avec des Q.I plus faibles que la moyenne (Feng *et al.*, 2006). Les TR provoquent aussi chez l'homme des pneumoconioses. Les pneumoconioses sont l'ensemble des maladies pulmonaires causées par l'inhalation et la fixation dans les poumons de particules solides. Ces maladies sont souvent rencontrées dans le milieu ouvrier exploitant les TR ou travaillant dans la céramique (Sulotto *et al.*, 1986).

#### **Effets écotoxicologiques des TR**

Les TR ont potentiellement un effet négatif sur les différents compartiments des réseaux trophiques. Les effets ne sont pas encore clairement identifiés et certaines études sont contradictoires. Il est important dans ce cadre de mieux connaître la répartition naturelle des TR et les mécanismes qui interviennent lors des transferts entre les différents compartiments de la géosphère et de la biosphère.

## **Chapitre II : Transferts et répartitions des TR d'origine pédo-géochimique dans le système sol-eau-plante**

Le chapitre II s'attache à décrire les résultats en milieu naturel dans le compartiment roche – sol – eau du sol – végétation. La première partie présente les matériels et méthodes : les sites d'études, les protocoles de prélèvements, et la préparation des échantillons pour l'analyse des TR. Dans la première partie les résultats du transfert roche- sol-eau du sol et la répartition des TR dans les différents horizons des sols seront commentés. Les résultats sur les transferts et la répartition des TR dans la végétation sont détaillés. Trois espèces d'arbres sont étudiées sur les différentes stations des 3 sites : des hêtres et des épicéas pour les sites sur calcaire et granite, et un chêne pour le site sur carbonatite. Une discussion suivra dans la partie 3 de ce chapitre.



# 1 Matériels et méthodes

## 1.1 Sites d'étude

L'étude a été réalisée sur trois sites avec des substrats géologiques différents afin d'évaluer l'influence du contexte géologique et pédologique sur le transfert et la répartition des TR. Les trois substrats sont : un site sur calcaire dans le massif du Jura, un site sur granite dans le massif des Vosges, et, un site sur carbonatite sur le volcan inactif "Kaiserstuhl" dans la plaine rhénane à proximité de Fribourg-en-Brisgau, en Allemagne (Figure 2.1). Les carbonatites sont des roches carbonatées d'origine volcaniques connues pour leurs fortes concentrations en TR. Trois essences d'arbres ont été étudiées : épicéas, hêtre et chêne, présentes sur les différents sites, permettant de comparer les espèces entre elles pour les différentes conditions.

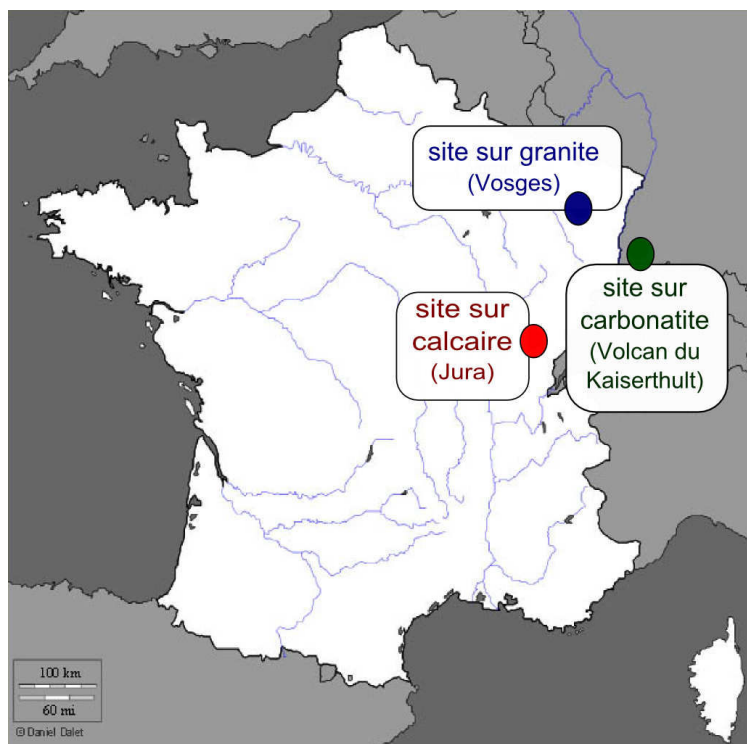


Figure 2.1 : Localisation des 3 sites d'études.



### 1.1.1 Site sur calcaire : Cussey-sur-Lison

Le bassin versant de Cussey-sur-Lison (25) est situé sur des calcaires massifs du Jurassique supérieur "Rauracien". Ce site a été mis en place par le laboratoire de Chrono-Environnement de Besançon en 2005. Il est équipé de 3 stations d'échantillonnages de l'eau du sol (plaques lysimétriques et bougies poreuses). Les sols sont des sols bruns eutrophes ou lessivés. Les sols bruns eutrophe ont une épaisseur inférieure à 30 cm avec un pH de 6 à 8. Les sols bruns lessivés apparaissent localement dans les dolines, ils ont une épaisseur supérieure à 1 m avec un pH autour de 5. Les teneurs en TR des deux sols sont d'environ 50 ppm pour le néodyme (Nd). Le climat dominant est de type continental, avec une pluviométrie hivernale pour le mois de janvier 2007 de 100 à 120 mm et estivale pour le mois de juillet 2006 de 40 à 60 mm. La pluviométrie annuelle est de 1100 mm d'eau par an (Météo France). La température moyenne annuelle pour le département est de l'ordre de 10,2 °C. Trois stations ont fait l'objet de prélèvements : une station avec un peuplement d'épicéas sur le plateau, et deux stations avec un peuplement de hêtres, une située sur le plateau et l'autre dans la pente sur des éboulis (Figure 2.2).

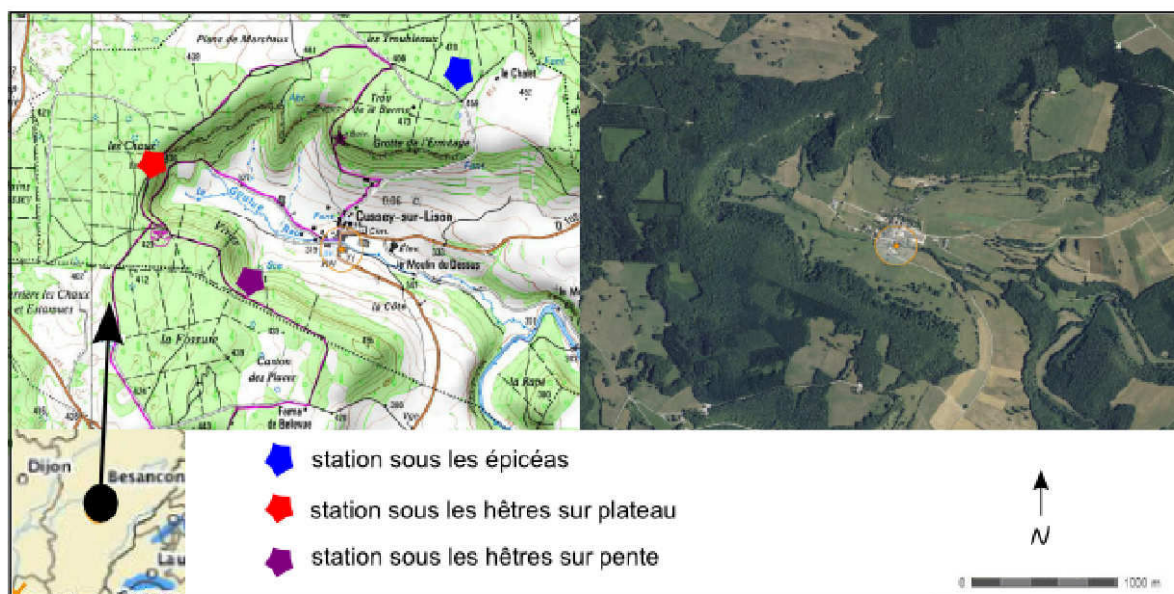


Figure 2.2 : Localisation du site sur calcaire et ses stations, bassin versant de Cussey-sur-Lison (25) dans le massif du Jura (carte IGN 1:25'000, photo-aérienne géoportail).

### 1.1.2 Site sur granite : Strengbach

Le bassin versant du Strengbach dans les Vosges du Sud (68) est principalement situé sur un granite grossier qui localement a été soumis à une altération hydrothermale. Le site est depuis 1986 étudié par le Laboratoire d'HYdrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHYGES, UMR CNRS 7517). Il est équipé d'un dispositif de stations d'échantillonnage très complet (données météorologiques et hydrologiques, écoulement de surface, piézomètres, plaques lysimétriques, précipitations, pluvioloessivats.). Il est reconnu comme Observatoire Hydro-Géochimique de l'Environnement de l'École (OHGE - <http://ohge.u-strasbg.fr>, responsable : Marie-Claire Pierret) et Observatoire des Sciences de la Terre depuis 1997 ainsi que labellisé comme service d'observation nationale par l'INSU depuis 2007. Il s'agit majoritairement de bruns acides ou sols ocres podzoliques avec un pH de 3.5 à 4 et des teneurs en TR de 10-30 ppm pour le Nd. Le climat dominant est de type continental montagnard avec influence océanique. La moyenne des précipitations annuelles est de 1350 mm/an et la température moyenne annuelle de 6°C (Probst *et al*, 1992). Une station sur une pessière et une sur une hêtraie permettant une comparaison avec les stations sur le calcaire ont été choisies pour déterminer les transferts roche-sol-végétation (*Figure 2.3*).



Figure 2.3 : Localisation du site sur granite et ses stations, bassin versant du Strengbach (68) dans le massif des Vosges (carte IGN 1:25'000 et photo-aérienne géoportail).

### 1.1.3 Site sur carbonatite : Kaiserstuhl

Le site sur carbonatite est situé sur le volcan inactif nommé "Kaiserstuhl" (à proximité de Freiburg im Breisgau, Allemagne) (Figure 2.4). Les carbonatites sont des roches carbonatées d'origine volcanique avec des teneurs en TR très élevées (jusqu'à 500 ppm pour le néodyme) et des spectres fortement enrichis en TR légères (Hornig-Kjarsgaard, 1998). Les précipitations annuelles moyennes sont de 600 à 700 mm/an pour une température annuelle moyenne de 9.9°C L'intérêt de ce site est de constater si la végétation reflète ou non les teneurs et les spectres très atypiques de la roche mère. Une plaque lysimétrique et des bougies poreuses pour l'échantillonnage de l'eau du sol ont été installées en 2008. Le choix de la station d'étude a été contraint par la présence très locale des carbonatites sur le site d'étude, l'espèce végétale échantillonnée est un chêne situé sur un profil d'altération.

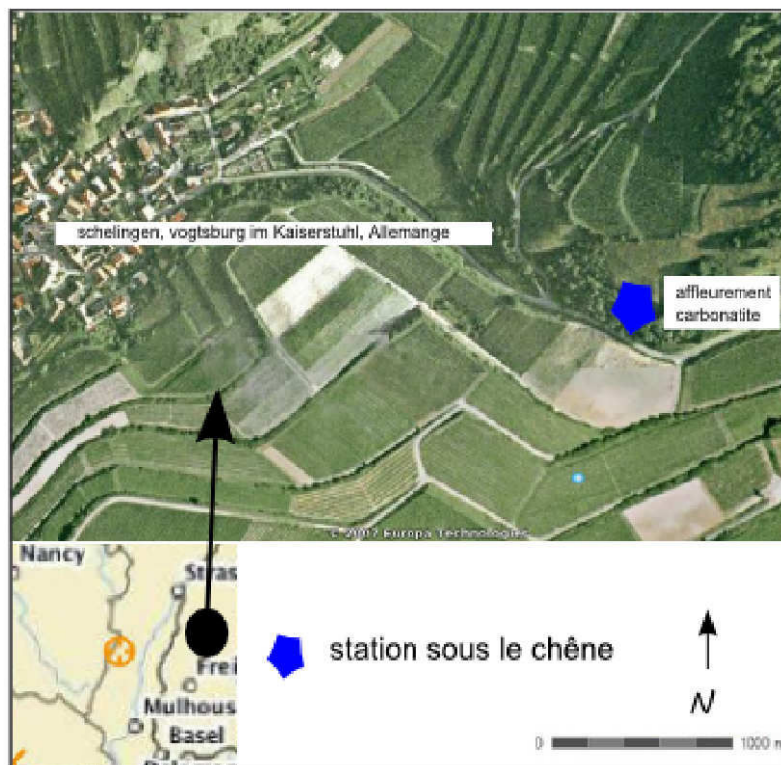


Figure 2.4 : Localisation du site sur carbonatite et sa stations, photo satellite du site sur carbonatites du "Kaiserstuhl" (extrait de Google Earth).

## 1.2 Échantillonnages

### 1.2.1 Roche et sol

Des échantillons de roche et de sol ont été prélevés sur les 3 sites. Les sols ont été caractérisés morphologiquement et les différents paramètres physico-chimiques déterminés :

- **pH eau** : mesuré à partir d'un protocole inspiré de la norme ISO 10390 (AFNOR,1996),

- **Granulométrie** : détermination selon la méthode de Robinson en distinguant 5 fractions granulométriques : les argiles (< 2  $\mu\text{m}$ ), les limons (de 2 à 20  $\mu\text{m}$  et de 20 à 50  $\mu\text{m}$ ) et les sables (0,05 à 0,2 mm et de 0,2 à 2 mm) (Petard, 1993)

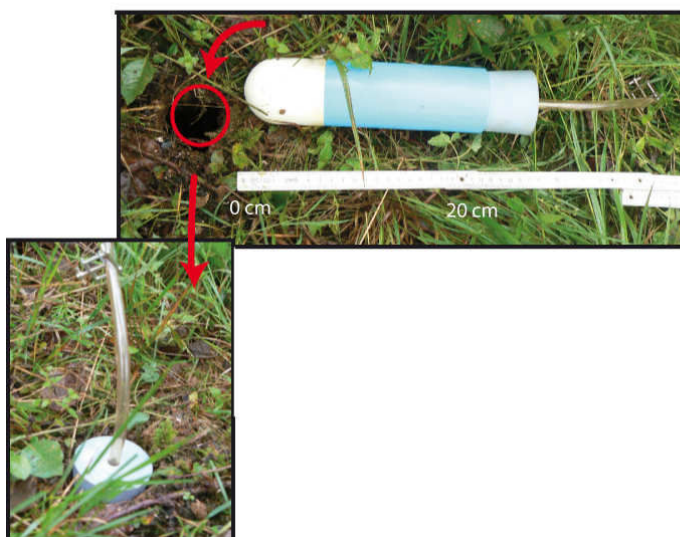
- **Teneur en matière organique (MO)** : déterminée par la méthode de perte au feu selon Baize et Jabiol (1995), analyse au CNS au laboratoire de chrono-environnement à Besançon et par calcimétrie (NF ISO 10693).

- **Eau du sol et pluie** : L'eau du sol a été récoltée par plaque lysimétrique en polypropylène (*Figure 2.5*), installée à des profondeurs de 20 à 30 cm selon les stations pour les sites sur calcaire et carbonatites. Pour le site sur granite, plusieurs plaques à différentes profondeurs ont été installées. Les prélèvements sont menés pour chaque saison en période pluvieuse, sur une semaine.



Figure 2.5 : Photo de l'installation d'une plaque lysimétrique.

Pour compléter les échantillonnages par plaque lysimétrique, des bougies poreuses en céramique (*Figure 2.6*) ont été installées sur les 3 sites à proximité des arbres échantillonnés et des plaques lysimétriques. La profondeur de prélèvement pour les bougies est identique à celle des plaques lysimétriques.



*Figure 2.6 : Installation des bougies poreuses en céramique.*

### 1.2.2 Végétation

Des échantillons de racines, de bois et de feuilles ont été prélevés sur plusieurs épicéas et hêtres et sur le chêne (*Figure 2.7*).

- **Les racines** sont prélevées en fonction de leur diamètre : petit diamètre inférieur à 2 mm, diamètre moyen entre 2 mm et 1 cm et des gros diamètres supérieurs à 1 cm. Les racines sont, dans un premier temps, séchées à l'air libre, puis nettoyées une première fois à l'eau distillée et «souffler au compresseur » pour une première élimination des particules de sol adhérentes. Après un nouveau séchage à l'air libre, les échantillons coupés sont placés dans des tubes de centrifugation jetables de 50 ml en polypropylène, remplis d'HCl 1M. Les tubes sont mis à l'agitateur pendant 10 mn pour éliminer les dernières particules de sol et les

ions adsorbés sur la surface des racines. Les échantillons sont par la suite, séchés 1 journée à l'étuve à 40 °C.

- **Le tronc** est prélevé à partir de rondelles coupées à différentes hauteurs du sol pour chaque rondelle un échantillon a été prélevé au centre de la coupe (C), au milieu (M) et à l'extérieur (E). L'âge approximatif de chaque échantillon a été déterminé par dendrochronologie. Les échantillons de tronc ont été nettoyés et séchés selon le procédé décrit pour les racines, y compris le trempage à l'HCL 1N pour que tous les échantillons subissent le même traitement.
- **Les feuilles et aiguilles** prélevées au début du printemps sont comme les racines et les échantillons de tronc, placées dans des tubes de centrifugation et mis à l'agitation. Ce procédé permet de nettoyer les échantillons des possibles dépôts atmosphériques.
- **La sève** a été extraite chez les feuillus pendant la période de forte croissance fin mai/début juillet. La partie la plus jeune des branches avec les feuilles, et introduite dans la chambre a pression, permet l'extraction de la sève xylémique contenu dans le rameau (Scholander 1971).

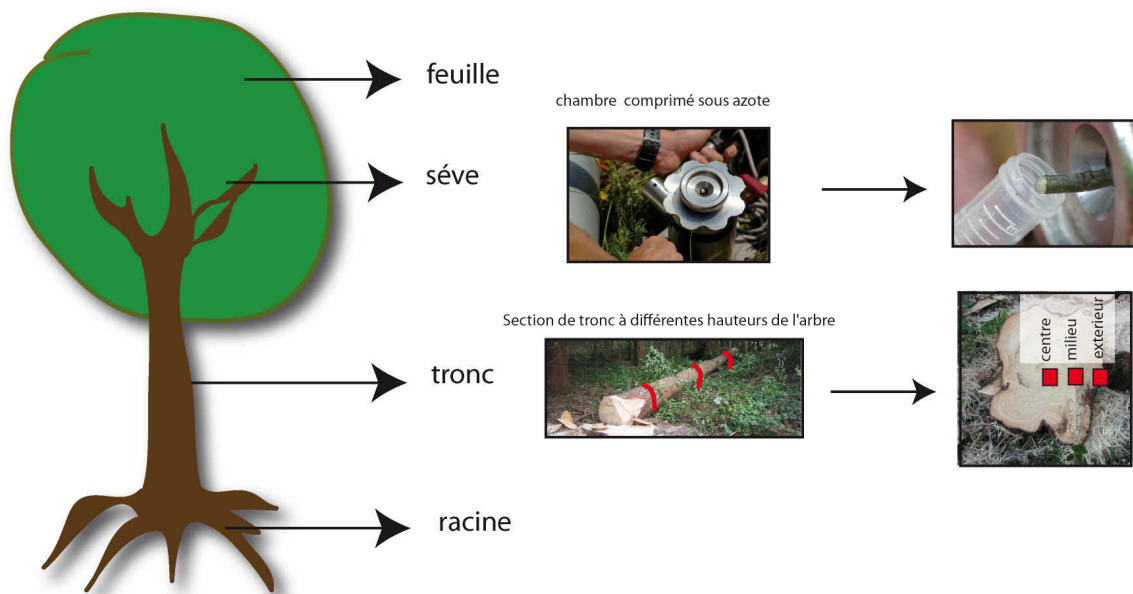


Figure 2.7 : Échantillonnage de la végétation, localisation et méthode.

Pour les stations forestières la biomasse arboricole est déterminée par la méthode de mesures dendrométriques, pour un carré représentatif de 30 mètres sur 30 mètres autour du profil de sol.

Le calcul des biomasses se fait à l'aide des formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Arbres de 0 à 12 m } V &= 0,5 \times dhp^2 \times h + 2 \\ \text{Arbres de plus de 12 m } V &= 0,4 \times dhp^2 \times h + 5 \end{aligned}$$

ou  $V$  = masse volumique  $m^3/\text{Ha}$  ;  $dhp$  = diamètre en mètre ;  $h$  = hauteur en mètre

### **1.3 Analyses chimiques**

#### **1.3.1 Roches et sols**

Les roches ont été broyées dans des broyeurs en agate au laboratoire de Chrono-Environnement de Besançon. Les poudres ont ensuite subi une attaque par fusion alcaline, suivie d'une mise en solution en acide nitrique selon le procédé décrit par Samuel et al (1985) au Laboratoire d'HYdrologie et de GEochimie de Strasbourg (LHYGES, UMR CNRS 7517). Les échantillons de sols analysés ont été choisis par horizons morphologiques. Les échantillons ont été tamisés et broyés, suivi du même procédé de fusion et de mise en solution que les échantillons de roche. L'analyse des teneurs en éléments majeurs et traces a été réalisée par ICP-MS (Thermo Xseries 2) et ICP-AES (Jobin Yvon) au LHYGES.

#### **1.3.2 Eaux**

Les eaux du sol, sont filtrées à  $0.45 \mu\text{m}$  en utilisant des filtres en acétate de cellulose (Sartorius), puis acidifiées avec du  $\text{HNO}_3$  à pH 2. Les eaux du site sur granite sont filtrées à l'aide d'un dispositif en téflon, pour ceux des sites sur calcaire et sur carbonatites un dispositif en inox et pressurisé à l'azote. Des tests comparatifs des deux méthodes n'ont montré aucune différence significative. L'analyse des cations majeurs et éléments traces a été réalisée par ICP-MS (Thermo Xseries 2) et ICP-AES (Jobin Yvon) au LHYGES.

### **1.3.3 Végétation**

Pour les échantillons de végétation, un échantillon composite a été préparé pour chaque organe étudié. Deux méthodes de mise en solution ont été utilisées, montrant concentrations identiques pour un même échantillon après analyse. La première méthode (mise en solution par les acides sans calcination préalable), plus longues, entraînant la possibilité de contamination, présentait pour certains échantillons des dépôts indiquant une mise en solution non totale des échantillons, qui devaient alors être repris pour une mise en solution totale.

- **Mise en solution par attaque acide sans calcination préalable**

Une partie des échantillons n'a pas subi de calcination et a directement été mise en solution par attaque acides sur la base du protocole de Aubert (2001) modifié. La procédure complète intègre plusieurs étapes de mise en solution et d'évaporation en salle blanche :

- (1) : dans un vial « Savillex » de 120 mL en téflon introduire 1 g d'échantillon dans 10 mL d' $\text{HNO}_3$  15 mol.L<sup>-1</sup> distillé auparavant au laboratoire,
- (2) : passer aux ultrasons (10 mins),
- (3) : deux heures plus tard, ajouter 5 mL d' $\text{HNO}_3$  15 mol.L<sup>-1</sup> distillé,
- (4) : ajouter 1 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  30% Merck suprapure, laisser les bombes fermées une nuit sur la plaque chauffante à environ 100 °C,
- (5) : évaporer à sec les échantillons,
- (6) : reprise des opérations 1-5 en n'ajoutant que 5 mL à la place des 10 mL d' $\text{HNO}_3$  pour l'étape 1. Répéter la procédure jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'échantillon soit en solution,
- (7) : reprise du dépôt sec dans 10 mL de  $\text{HNO}_3$  distillé 15 mol L<sup>-1</sup> et 1 ml d'HF 40 % Merck suprapur. Laisser les bombes fermées sur la plaque chauffante à environ 100 °C, pendant une nuit puis évaporer à sec, reprise de l'échantillon dans 15 mL d'  $\text{HNO}_3$  distillé 1 mol L<sup>-1</sup>, puis transfert de l'échantillon dans un tube de centrifugation jetable de 15 mL en polypropylène, centrifuger pendant 15 minutes à 3000 tr/min afin d'éliminer d'éventuels résidus insolubles.



- **Mise en solution par attaque acide avec calcination préalable**

La calcination combinée à une minéralisation aux micro-ondes s'est relevée comme alternative plus efficace, en étant en même temps aussi plus rapide et plus propre :

1 g d'échantillon est calciné par paliers successifs dans des creusets en porcelaine à couvercle percé. Les paliers de calcination sont les suivants : 1H30 à 350 °C, puis ce même laps de temps à 450 °C pour finir à 500 °C pendant 2H. Les cendres sont reprises dans 6 mL d'HNO<sub>3</sub> 65% suprapur dans des bombes en Teflon pour micro-ondes et laissées au repos pendant 30 mn. Les échantillons sont alors placés au four à micro-ondes et mis en solution avec 3 programmes successifs :

- Prog 1 : 135 °C, puissance 70 % pendant 10 mn

- Prog 2 : 160 °C, puissance 80 % pendant 10 mn

- Prog 3 : 100 °C, puissance 40 % pendant 20 mn

Les échantillons sont ensuite évaporés à sec et repris dans HNO<sub>3</sub> 1M pour analyse par ICP-AES et ICP-MS.

## **1.4 Traitement des données**

### **1.4.1 Normalisation des spectres de TR**

La série des TR présentent naturellement une variation d'abondance, qui rend la lecture des résultats et ne permet pas de mettre en évidence la présence de certaines TR en particulier. Pour ces raisons les concentrations en TR de chaque échantillon sont divisées par des concentrations représentant les variations d'abondances naturelles pour pouvoir lisser les résultats (*Figure 2.8*). Une partie des spectres de TR a été normalisée par rapport au standard PAAS (Post Archean Australian Shales, Taylor et Mc Lennan, 1985) qui représente la croûte continentale supérieure moyenne. En complément les spectres sont normalisés par rapport à la roche et par rapport au sol moyen de chaque site afin de mieux mettre en évidence le fractionnement des TR lors des transferts roche-sol, respectivement sol - eau et sol - plante.

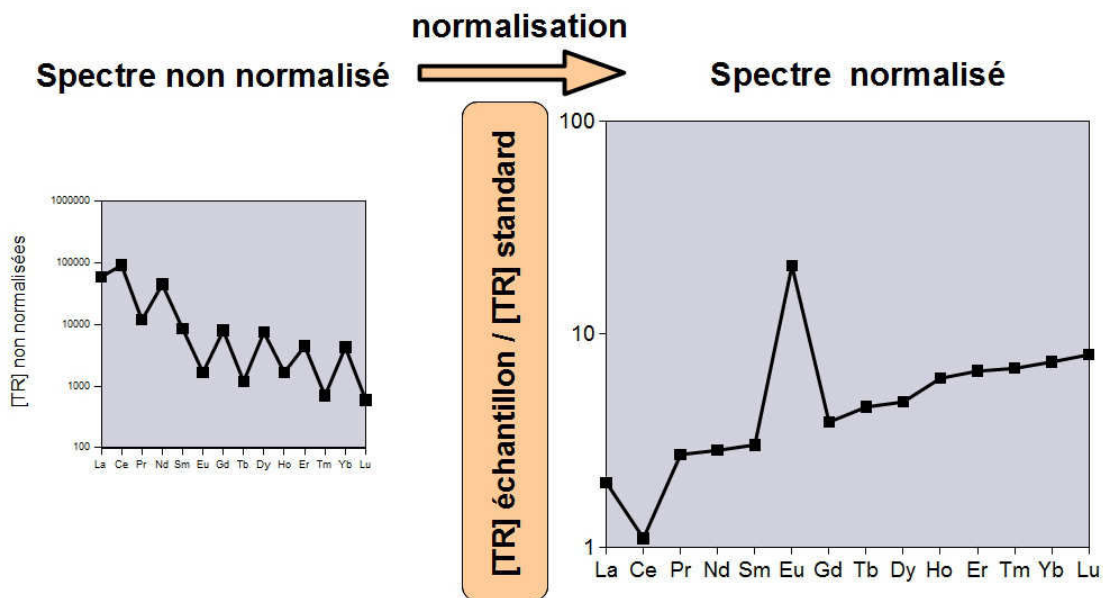


Figure 2.8 : Normalisation des concentrations en TR.

#### 1.4.2 Calcul des anomalies

Des anomalies pour l'euprium et le cérium sont calculées à partir des formules ci dessous :

$$\text{L'anomalie en europium : } \text{Eu/Eu}^* = \text{Eu} / (\text{Sm} * \text{Gd})^{1/2}$$

$$\text{L'anomalie en cérium : } \text{Ce/Ce}^* = 3\text{Ce} / (2\text{La} + \text{Nd})$$

Les concentrations élevées en europium de certains échantillons ont été vérifiées pour écarter d'éventuels problèmes analytiques, dus à une interférence de masse entre l'euprium et le baryum sur l'ICP-MS. Le baryum avec la masse 135 est en partie oxydé lors de l'ionisation dans le plasma et se transforme alors en BaO (Dulski, 1994). À la masse 135 du Ba se rajoute ainsi la masse 16 de l'oxygène, ce qui donne la masse 151 pour l'oxyde de BaO qui est identique à celle de l'euprium. Cette interférence sur la masse 151 est un phénomène connu et automatiquement corrigé par le logiciel de pilotage de l'ICP-MS pour les échantillons « normaux », c'est-à-dire avec un rapport Ba/Eu inférieur à environ 500. Toutefois, les échantillons de végétation de la présente étude sont caractérisés par des rapports Ba/Eu supérieurs à 1000 et par conséquent, la correction automatique standard n'est pas suffisante. Pour cette raison, les teneurs en Eu de certains échantillons ont dû être corrigées avec une méthode alternative adaptée aux rapports Ba/Eu élevés.



## 2 Résultats

### 2.1 Roche- sol- eau du sol

#### 2.1.1 Site sur calcaire

- **Propriétés générales du calcaire et des sols bruns**

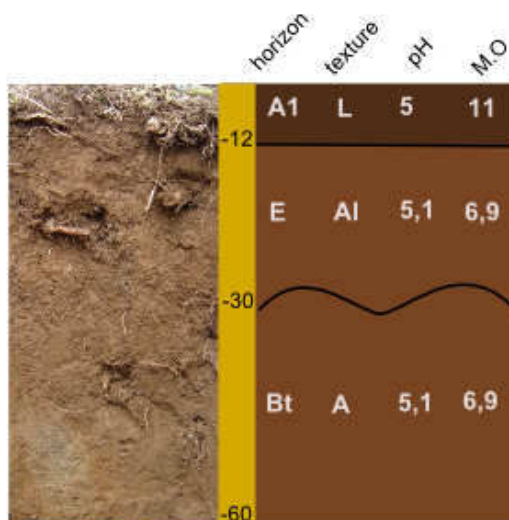
Le calcaire du bassin versant de Cussey-sur-Lison est un calcaire récifal massif du Jurassique supérieur (Oxfordien moyen) connu dans le massif du Jura sous le nom "Rauracien". Le site sur calcaire présente deux types de sols : un sol brun lessivé pour la station des épicéas et des sols bruns eutrophes pour les deux stations sous hêtre (*Figure 2.9*). Ils sont caractérisés par leur couleur brune, leur texture limono-argileuse et la dominance d'une structure grumeleuse (*Tableau 2.1*). Ces sols présentent néanmoins quelques différences :

- Le sol brun lessivé de la station des épicéas situé dans une doline et plus profond que les sols des hêtraies. Il présente 3 horizons de texture limono-argileuse, avec un pH moyen de 5.
- Les sols bruns eutrophes caractérisent les deux stations de hêtraie, ces sols différents par leur topographie et leur substrat géologique. Le sol sous les hêtres sur pente se situe sur un cône d'éboulis où le drainage est important, alors que le sol sous les hêtres sur le plateau repose directement sur le calcaire compact. Les pH de ces sols sont plus basique que celui du sol brun lessivé, avec des valeurs moyennes de 6,6 (sol sous les hêtres du plateau) et 7,4 (sol sous les hêtres sur pente).

Tableau 2.1 : Principaux paramètres des sols bruns du site sur calcaire, activité biologique x/5.

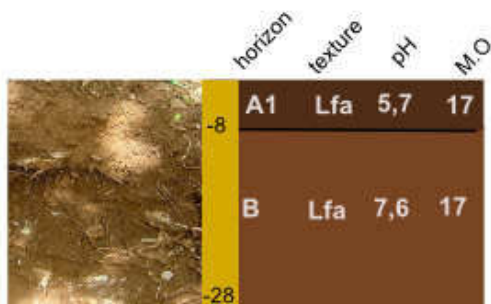
	horizon	structure	texture	densité	pH	% de M.O.	% de CaCO <sub>3</sub>	% d'éléments grossiers	activité biologique
épicéa	A1	grumeleuse	limon		5	5,2	0		2
	E	grumeleuse avec quelques polyèdres émoussés.	argilo-limoneux	1,2	5,1	2,2	0		1
	Bt1	petits polyèdres	argileux		5,1	1,7	0		1
hêtre sur plateau	A1	grumeleuse et polyédrique	limono-argileux		5,7	6,7	0,3		
	B	polyédriques	limono-argileux	0,9	7,6	5,1	0,4	20	
hêtre sur pente	A1	polyédrique et grumeleuse	limono-argileux		6,9	9,6	0,4	3	4
	B	polyédrique	limono-argileux	1,1	8	3,8	0,5	80	2

sol brun lessivé sous les épicéas

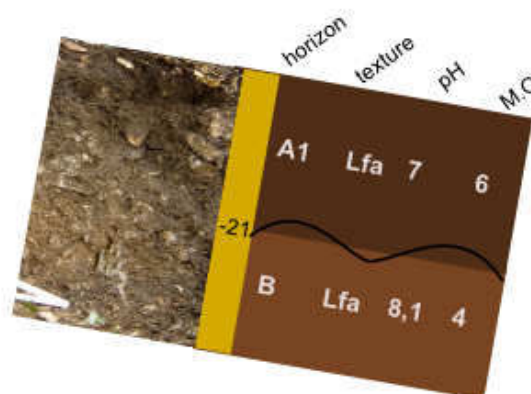


sols bruns eutrophes sous les hêtres

sol sur le plateau



sol sur pente



**Textures** (Duchaufour, 2001) : L = limon ; A = argiles ; f = fin ; M.O. = matière organique en %

**Horizon** : A1 = horizon mixte, contenant un mélange de M.O. ; E = horizon lessivé et appauvri en MO ; B = horizon enrichi en éléments fins ou amorphes par illuviation.

Figure 2.9 : Description morphologique des sols bruns du site sur calcaire.

• Les TR dans le calcaire

Les calcaires présentent des concentrations en TR de l'ordre de 15 ppm pour le Nd (Tableau 2.2). Les spectres normalisés par rapport au PAAS sont plats avec des anomalies négatives en europium proche de 0,2 (Figure 2.10, Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce du calcaire ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
calcaire épicéa	29,5	40,2	4,4	15,9	2,9	0,1	2,1	0,3	2,2	0,5	1,3	0,2	1,4	0,2	1,6	0,2	0,8
calcaire hêtre plateau	28,3	59,0	6,4	23,1	4,2	0,1	3,2	0,5	3,6	0,8	2,1	0,4	2,4	0,4	0,9	0,1	1,0
calcaire hêtre pente	15,6	25,0	3,5	13,5	2,6	0,1	2,1	0,3	2,2	0,5	1,2	0,2	1,1	0,2	1,0	0,2	0,8
moyenne	24,5	41,4	4,8	17,5	3,2	0,1	2,5	0,3	2,7	0,6	1,5	0,3	1,6	0,2	1,2	0,2	0,9
EC	7,7	17,0	1,5	5,0	0,9	0,0	0,6	0,1	0,8	0,2	0,5	0,1	0,7	0,1	0,4	0,1	0,2

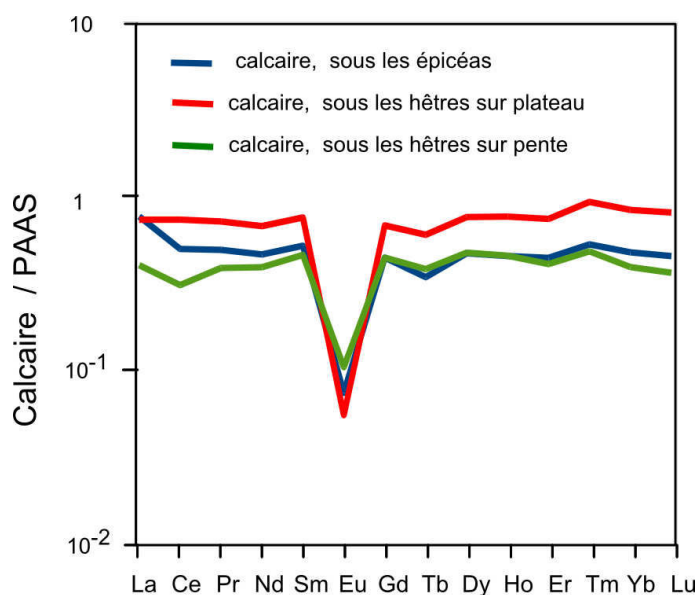


Figure 2.10 : Spectres de TR des calcaires, normalisation par rapport au PAAS , n = 1.

• Les TR dans les sols

Les sols du site sur calcaire ont des concentrations en TR plus fortes que le substratum géologique (Tableau 2.3). Le sol le plus concentré en TR est celui sous les hêtres sur le plateau avec une concentration moyenne de 68 ppm de Nd. Le sol sous les hêtres sur pente montre des concentrations intermédiaires avec une teneur moyenne de 48 ppm de Nd. Le sol de la station des épicéas se caractérise, quant à lui, par une concentration moyenne de 44 ppm pour le Nd. Les spectres normalisés par rapport au PAAS présentent une faible anomalie négative en cérium (Figure 2.11 et Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.

**Epicéa**

nomination	profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
A1	0-12	58,7	90,4	11,5	42,7	8,0	1,5	7,6	1,1	7,1	1,6	4,3	0,7	4,1	0,6	1,0	5,9	1,0
E	12-30	60,5	90,8	12,1	45,8	8,9	1,7	8,3	1,2	7,7	1,7	4,6	0,7	4,4	0,6	1,1	6,1	1,0
Bt	30-60	57,8	90,0	11,9	44,8	8,7	1,7	7,9	1,2	7,5	1,7	4,4	0,7	4,3	0,6	1,1	6,2	1,0
	moyenne	59,0	90,4	11,8	44,4	8,5	1,7	7,9	1,2	7,4	1,7	4,5	0,7	4,3	0,6	1,1	6,0	1,0
	ec	1,4	0,4	0,3	1,6	0,5	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0

**Hêtre sur plateau**

nomination	profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
A1	0-8	98,2	109,5	17,2	66,5	12,9	2,7	12,8	1,9	12,2	2,9	7,8	1,2	7,0	1,0	0,9	12,3	0,6
B	8-28	106,0	110,1	18,0	69,3	13,3	2,8	13,8	2,1	12,9	3,1	8,4	1,3	7,6	1,1	1,0	12,1	0,5
	moyenne	102,1	109,8	17,6	67,9	13,1	2,7	13,3	2,0	12,6	3,0	8,1	1,2	7,3	1,0	0,9	12,2	0,6

**Hêtre sur pente**

nomination	profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
A1	0-21	67,4	84,6	12,7	49,0	9,6	1,9	9,5	1,4	8,8	2,0	5,3	0,8	4,8	0,7	0,83	4,00	0,83
B	21-38	61,7	95,8	12,4	47,9	9,6	2,0	9,9	1,5	9,0	2,1	5,7	0,9	5,1	0,8	1,00	4,08	1,00
	moyenne	64,6	90,2	12,5	48,4	9,6	1,9	9,7	1,4	8,9	2,0	5,5	0,9	5,0	0,7	0,9	4,0	0,9



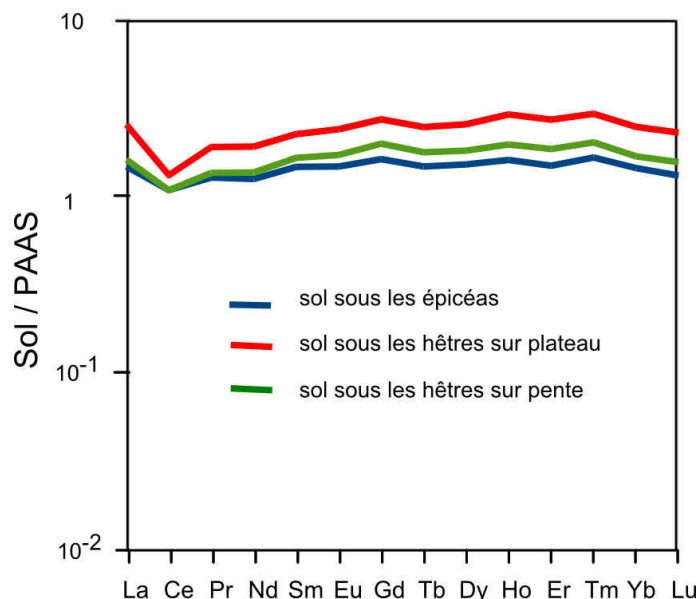


Figure 2.11 : Spectres des TR des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS, n = 3.

La normalisation des concentrations en TR des sols normalisés par rapport à la roche de chaque station, équivaut au facteur de transfert [TR du sol] / [TR de la roche]. Le facteur de transfert permet de mieux mettre en évidence le fractionnement des TR lors du transfert roche - sol (Figure 2.12).

Tableau 2.4 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport à la roche ; EC = écart type.

<b>épicéa</b>		<b>La/Yb roche</b>	<b>Eu/Eu* roche</b>	<b>Ce/Ce* roche</b>
nomination	profondeur cm			
A1	0-12	0,7	5,9	1
E	0-12	0,7	6,1	1
Bt	30-60	0,6	6,2	1
moyenne		0,67	6,07	1,00
ec		0,06	0,15	0,00
<b>hêtre plateau</b>				
nomination	profondeur cm			
A1	0-8	13,9	0,2	1,2
B	8-28	14	0,2	1,2
moyenne		13,95	0,20	1,20
<b>hêtre pente</b>				
nomination	profondeur cm			
A1	0-21	14	0,2	1,4
B	21-38	12	0,2	1,7
moyenne		13,00	0,20	1,55

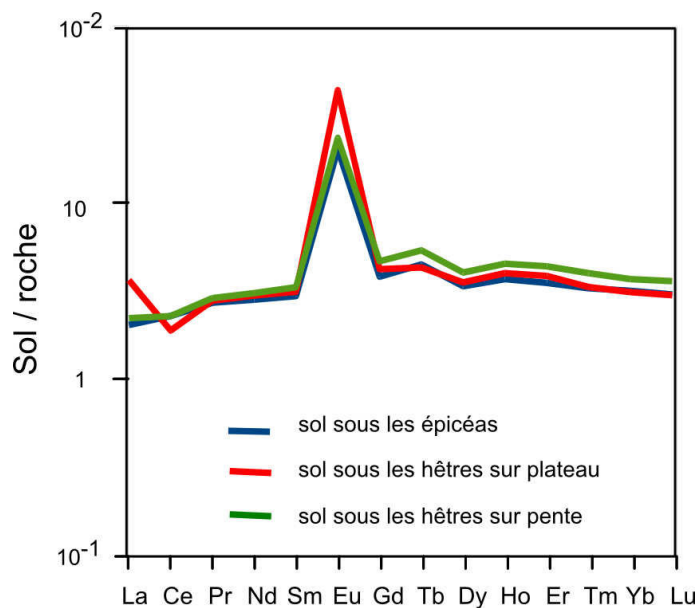


Figure 2.12 : Spectre des TR des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport à la roche ; sol n=3, roche n =1.

Les spectres mettent en évidence des facteurs de transfert sol/roche similaires pour les trois stations (Figure 2.12). Ils soulignent une accumulation préférentielle des TR lourdes (Tableau 2.4) et une anomalie en europium pour toutes les stations. Le sol sous les hêtres du plateau présente également une anomalie négative en cérium.

La figure 2.13 illustre le fractionnement et la répartition des différents horizons des sols. Les concentrations de TR sont réparties suivant un gradient vertical avec les plus fortes concentrations en profondeur (Tableau 2.3. et Figure 2.13). Le rapport La/Yb des sols du site sur calcaire est plus faibles pour les horizons les plus profonds, ce qui indique un enrichissement en TR lourdes est moins prononcé en surface (Tableau 2.4). Les anomalies en europium et cérium des sols, n'indiquent pas une répartition particulière en fonction de la profondeur de l'échantillon.

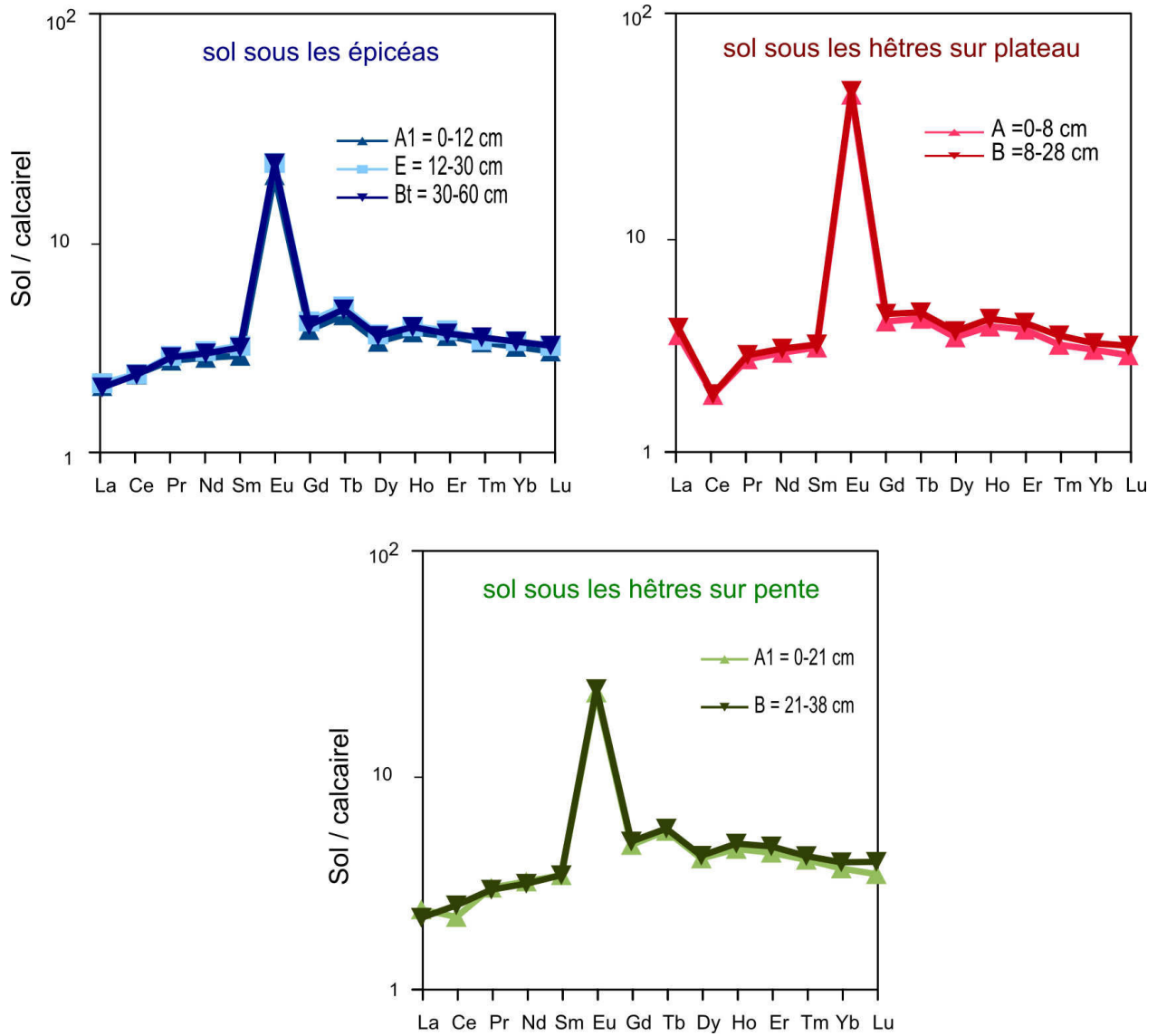


Figure 2.13 : Spectres des TR des horizons des sols bruns du site sur calcaire, normalisation par rapport à la roche ;  $n=1$ .

• Relations entre TR et éléments majeurs dans les sols

Les concentrations en TR des sols sur le site calcaire sont corrélées positivement aux concentrations en Fe et Al ; les facteurs de corrélation respectivement de 0,81 et de 0,91) (Tableau 2.5 et Figure 2.14). Le coefficient de corrélation de Pearson entre les TR et le fer est plus élevé pour les TR lourdes. Celui des TR et de l'Al ne varie pas quel que soit le type de TR considéré.

Tableau 2.5 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les TR et les éléments majeurs des sols du site sur calcaire ; TRL = TR légères (La-Pm), TRM = TR moyennes (Sm-Td), TRL = lourdes (Dy-Lu) ; n = 7.

	Nd	Trl	TRM	TRL
SiO <sub>2</sub>	-0,73	-0,69	-0,81	-0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>	<b>0,93</b>
MgO	0,14	0,11	0,24	0,21
CaO	-0,01	-0,03	0,14	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,81</b>	0,77	<b>0,88</b>	<b>0,86</b>
MnO	0,64	0,65	0,69	0,7
Na <sub>2</sub> O	-0,66	-0,61	-0,75	-0,71
K <sub>2</sub> O	-0,93	-0,91	-0,92	-0,91

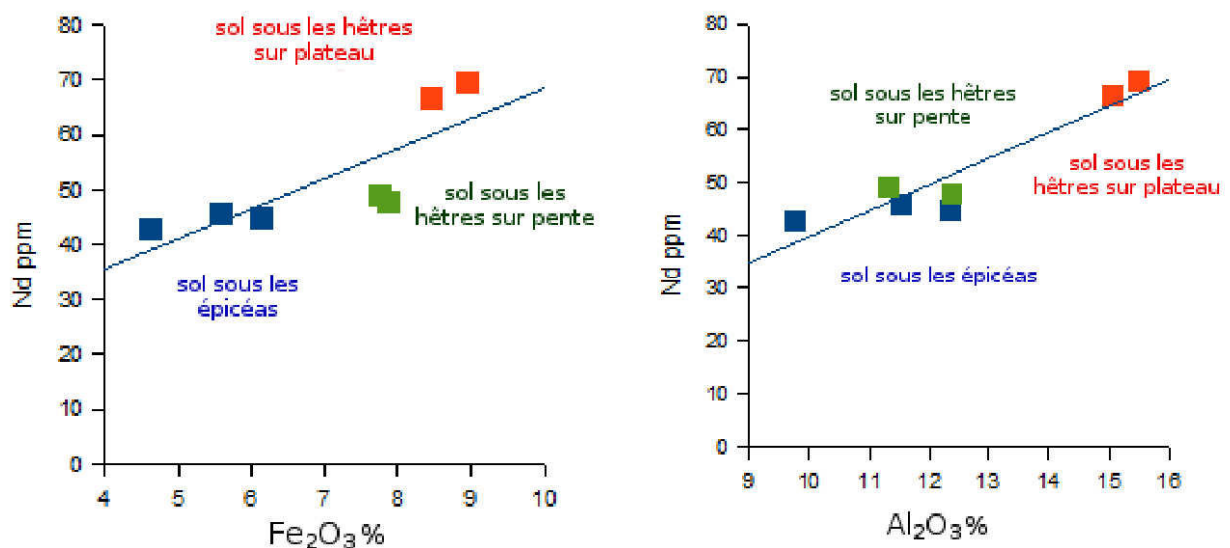
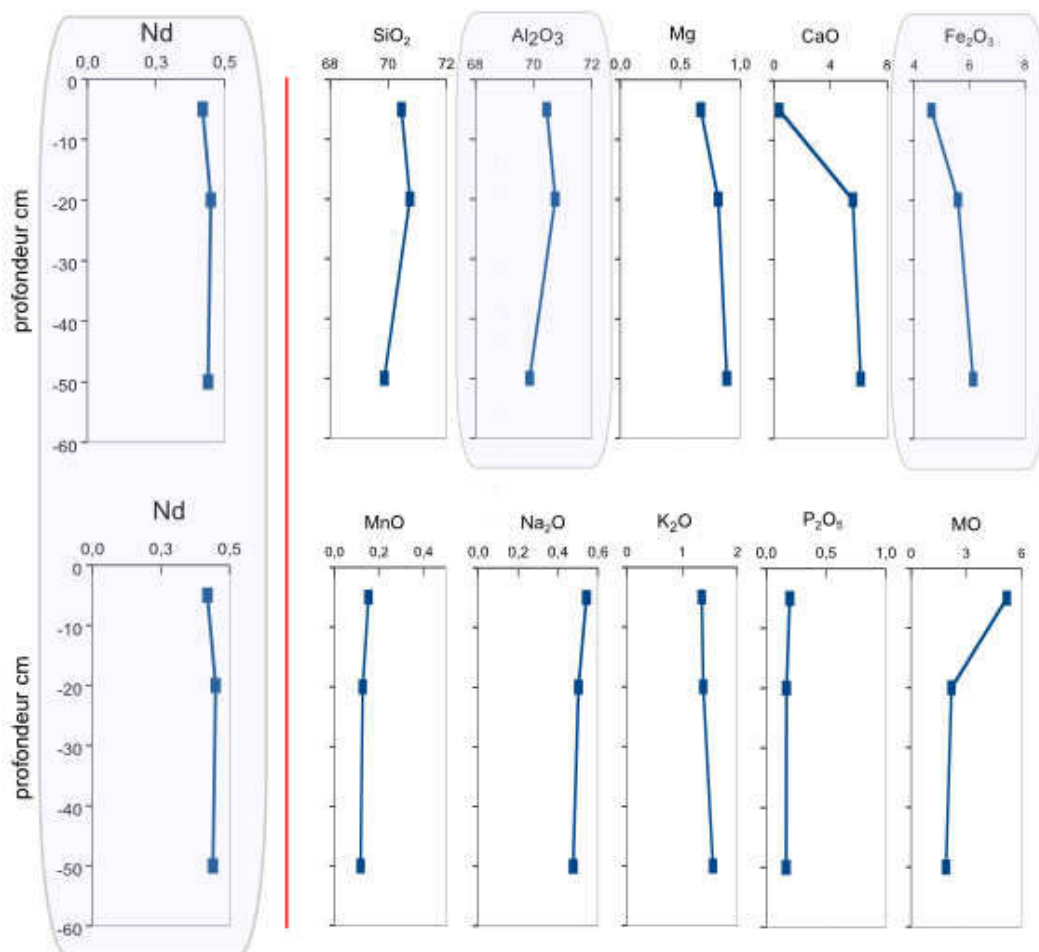


Figure 2.14 : Distribution des concentrations en Nd par rapport au pourcentage d'oxyde de fer et l'aluminium des sols bruns du site sur calcaire.

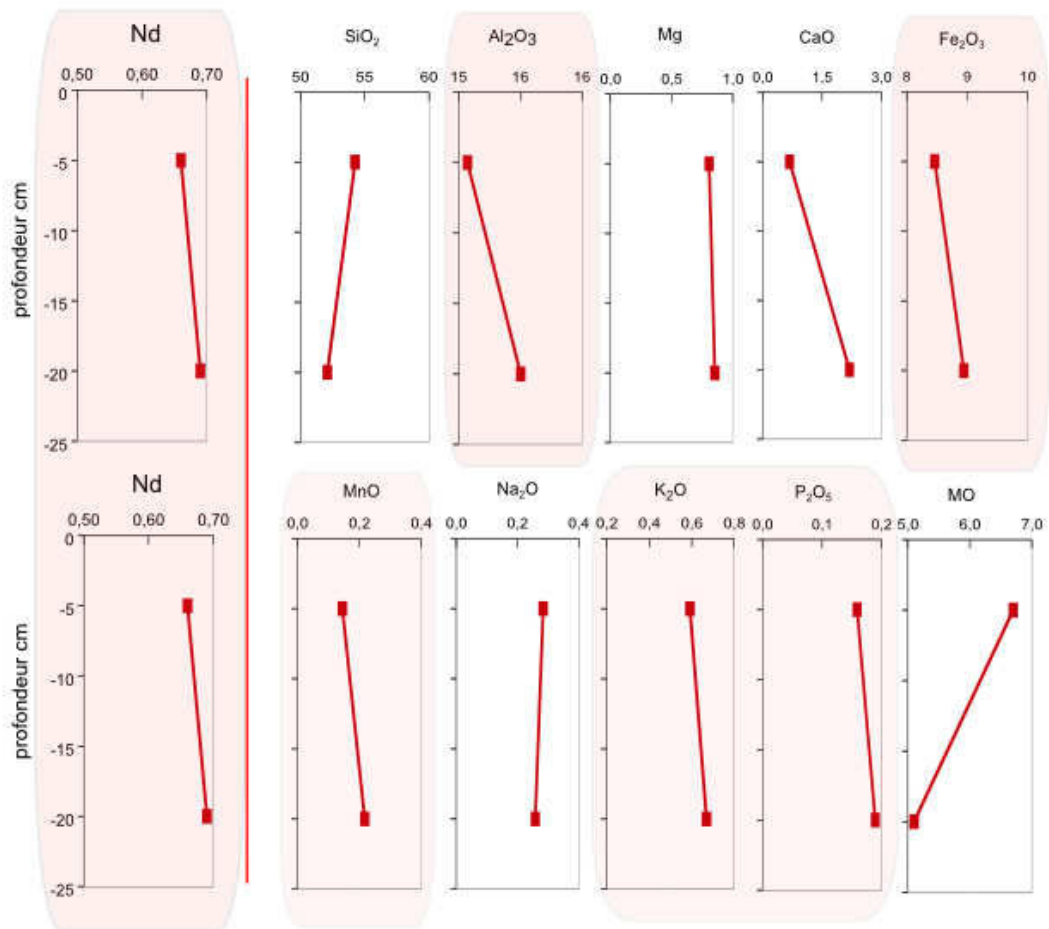
La figure 2.15 (a, b et c) illustre la répartition du néodyme et des éléments majeurs en fonction de la profondeur des sols. Les éléments corrélés au Nd présentent la même répartition suivant la profondeur.

Figure 2.15 : Répartition du Nd en fonction de la profondeur et comparaison avec les éléments majeurs pour les sols du site sur calcaire selon les contextes : a) sous les épicéas, b) sous les hêtres sur plateau et c) sous les hêtres sur pente.

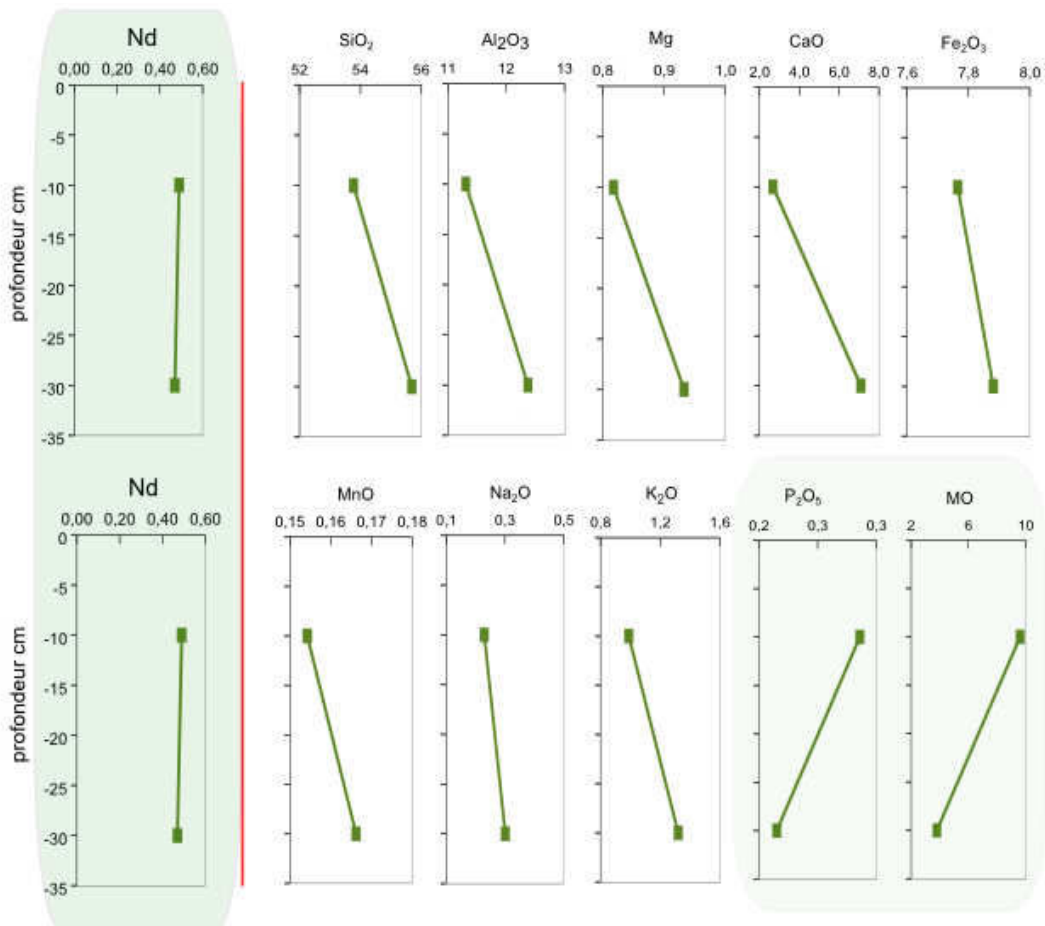
Ci dessous et à suivre :



a) sous les épicéas



b) sol sous les hêtres sur plateau



b) sol sous les hêtres sur pente

• **Les TR dans l'eau du sol**

Les analyses des échantillons de l'eau du sol récoltés pour les eaux du sol ne sont pas utilisées dans leur totalité en raison de problèmes analytiques. Les concentrations en Nd des eaux du sol, varient de 0,05 à 2,3 ng L<sup>-1</sup> (Tableau 2.6). Les concentrations en TR des eaux du sol de la station des épicéas sont plus importantes que celles des deux autres stations (Tableau 2.7). La forme, des spectres de TR ces eaux (normalisés par rapport au PAAS ou par rapport au sol), est plate (Figure 2.16). Le rapport La/Yb normalisé par rapport au PAAS ou à la roche, est proche de 1 (Tableaux 2.6 et 2.7). Tous les spectres de TR d'eau du sol indiquent une anomalie négative en cérium.

Tableau 2.6 : Concentrations en TR en ng L<sup>-1</sup>, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS.

**Épicéa**

saison	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
automne 2009	3,39	1,66	0,63	2,61	0,50	0,11	0,56	0,07	0,45	0,10	0,29	0,04	0,24	0,04	1,06	1,00	0,25

**hêtraie sur plateau**

saison	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
automne 2009	0,44	0,10	0,04	0,19	0,04	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	1,11	1,19	0,13

Tableau 2.7 : Valeurs moyennes de pH et conductivité (n = 4, mesures répliquées 3 fois) de l'eau du sol du site sur calcaire.

	pH	conductivité
épicéa	5,5	27
hêtraie sur plateau	7,8	127
hêtraie sur pente	7,6	174



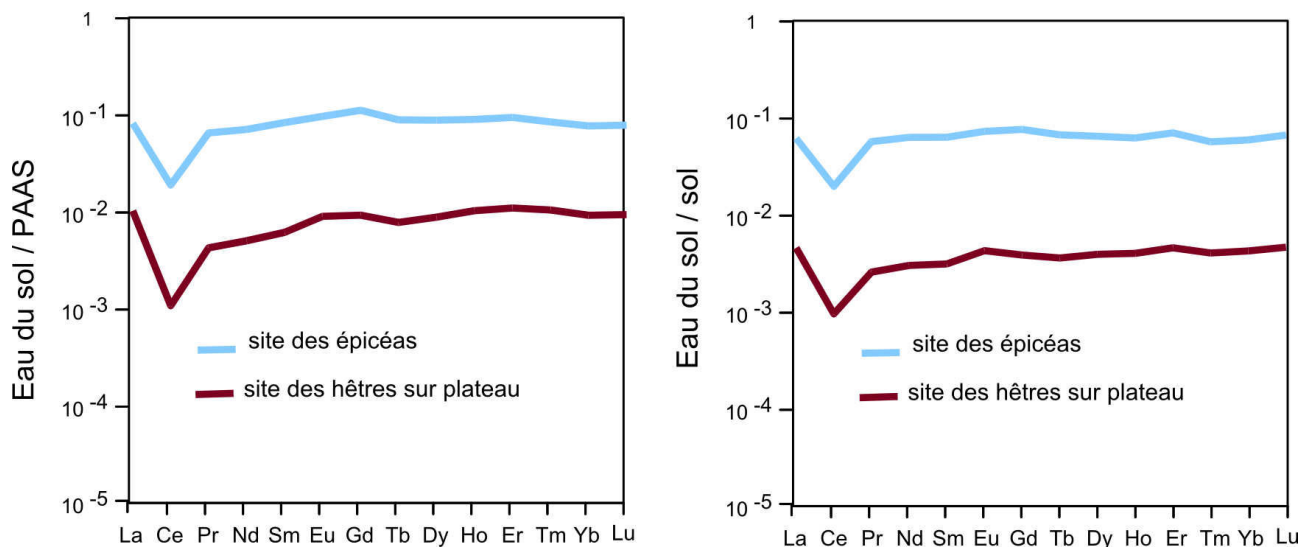


Figure 2.16 : Spectres des TR des eaux du sol du site sur calcaire, normalisation par rapport au PAAS et au sol ; n=1.

Tableau.2 8: Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.

<b>épicéa</b>			
	<b>La/Yb sol</b>	<b>Eu/Eu* sol</b>	<b>Ce/Ce* sol</b>
automne 2009	1,04	1,05	0,32
<b>Hêtre plateau</b>			
	<b>La/Yb sol</b>	<b>Eu/Eu* sol</b>	<b>Ce/Ce* sol</b>
automne 2009	1,08	1,23	0,23

### **Synthèse des résultats du site sur calcaire**

Les spectres de TR des calcaires des 3 stations mettent en évidence un fractionnement identique hormis l'anomalie négative en cérium du sol sous les épicéas. Le fractionnement est caractérisé par une anomalie négative en Eu et en enrichissement en TR lourdes. Les différents horizons de sol présentent des spectres similaires, avec des concentrations plus fortes en profondeur. Au niveau des sols, les TR, le fer et l'aluminium apparaissent corrélés. Lors du transfert du sol vers l'eau du sol, comme pour le transfert des roches au sol, le transfert est plus faible pour le cérium.

## **2.1.2 Site sur Granite**

- **Propriétés générales du granite et des sols bruns acides**

D'après l'étude El Gh'Mari (1995), le granite étudié est un leucogranite connu sous l'appellation de « granite de Brézouard », dont l'âge est estimé à 308 Ma. Sa composition minéralogique est dominée par du quartz, des feldspaths potassiques, des plagioclases, de la muscovite et de la biotite. L'apatite, la cordiérite, le zircon et l'andalousite sont les principaux minéraux accessoires les plus abondants (Aubert 2001). Ce granite a été affecté par plusieurs événements hydrothermaux et il est recoupé par de nombreux filons d'aplite. Son altération chimique et physique (par gélifraction) a conduit à la formation d'une arène relativement épaisse et riche en éléments grossiers sur laquelle se sont développés les sols (Aubert 2001). Les sols sur substrat granitique sont des sols bruns acides, caractérisés par une texture limono-argileuse en surface et argileuse en profondeur (*Figure 2.17*). Quelques différences subsistent néanmoins :

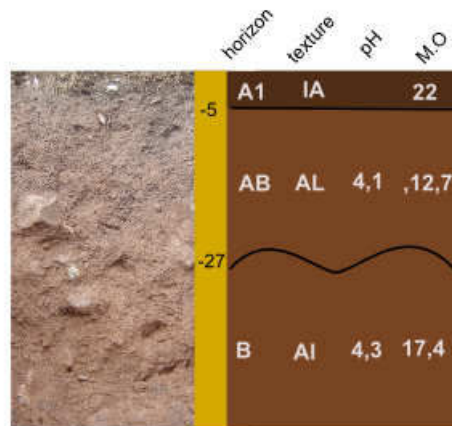
- Le sol sous les épicéas est le plus acide avec un pH de 4,1 à 4,3 (*Tableau 2.9*). Des blocs de granite et d'aplite sont présents dans les deux horizons les plus profonds. Les teneurs en MO sont élevées, atteignant 12 à 22 % en surface. La roche mère n'affleure jamais sur cette station, elle se trouve probablement à plusieurs mètres de profondeur. En conséquence les blocs de granite et d'aplite ont été prélevés dans les profils de sol.

- Le sol sous les hêtres apparaît moins acide avec un pH de 4,8 à 4,9. Seul, l'horizon profond contient des blocs de granite. Le granite prélevé et analysé par Aubert (2001), quant à lui, affleure à environ 300 m de la hêtraie.

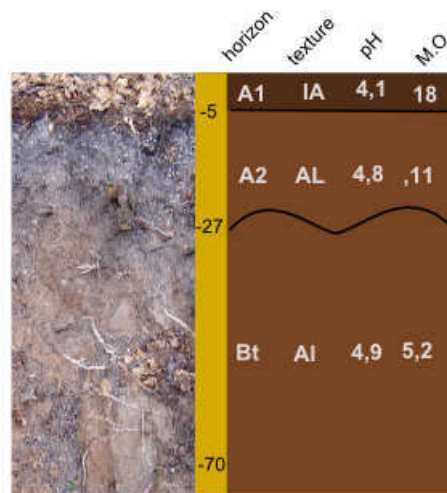
Tableau 2.9 : Principaux paramètres des sols bruns acides du site sur granite, activité biologique x/5.

	horizon	structure	texture	densité	pH	% de M.O.	% de CaCo <sub>3</sub>	% d'éléments grossiers	activité biologique
épicéa	A1	Agrégats arrondis	Limono-argileux			22	0		0
	AB	Agrégats + polymères	Argilo limoneux	1,3	4,01	12,7	0	15	0
	B	Agrégats	Argilo limoneux	1,3	4,3	12,4	0	25	0
hêtre	A1	Agrégats	Limono-argileux			18	0		0
	A2	Agrégats	Argilo limoneux	1,1	4,8	11	0	20	0
	B	Agrégats	Argilo limoneux	1,2	4,9	5,2	0		0

sol brun acide sous les épicéas



sol brun acide sous les hêtres



**Textures** (Duchauffour, 2001) : L = limon ; A = argiles ; f = fin ; M.O. = matière organique en %

**Horizon** : A1 = horizon mixte, contenant un mélange de M.O ; B = horizon enrichi en éléments fins ou amorphes par illuviation.

Figure 2.17 : Description morphologique des sols bruns acides du site sur granite.

• Les TR dans le granite

Les granites des deux stations présentent les mêmes spectres de TR avec des concentrations de 14 à 24 ppm pour le Nd (Tableau 2.10). Les spectres de TR normalisés par rapport au PAAS sont appauvris en TR lourdes et montrent une forte anomalie négative en europium. Les aplites de la station des épicéas se caractérisent par un enrichissement en TR lourdes et une anomalie positive en europium (Figure 2.18).

Tableau 2.10 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce du granite et de l'aplite ; normalisation par rapport au PAAS ; m. = moyenne.

épicéa

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
aplite (1)	2,52	4,80	0,65	2,59	0,81	0,28	0,80	-	0,94	0,18	0,44	0,10	0,60	0,08	0,31	1,64	0,87
aplite (2)	4,33	7,56	0,94	3,61	0,94	0,30	1,00	0,30	1,51	0,32	0,85	0,17	1,09	0,18	0,29	1,46	0,85
m. aplice	3,43	6,18	0,79	3,10	0,88	0,29	0,90	0,30	1,23	0,25	0,64	0,13	0,84	0,13	0,30	1,54	0,86
granite (1)	13,90	31,00	3,88	14,40	3,32	0,25	2,60	0,40	1,83	0,27	0,59	0,09	0,49	0,07	2,09	0,40	1,01
granite (2)	19,30	39,10	5,79	23,70	4,48	0,36	2,30	0,30	1,39	0,22	0,56	0,08	0,47	0,07	3,06	0,53	0,86
m. granite	16,60	35,05	4,84	19,05	3,90	0,31	2,45	0,35	1,61	0,24	0,58	0,09	0,48	0,07	2,56	0,46	0,92

hêtre

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
granite*	16,30	37,51	4,66	17,28	4,14	0,35	3,09	0,49	2,45	0,37	0,82	0,12	0,69	0,09	1,74	0,46	1,04

\* Aubert et al., 2001

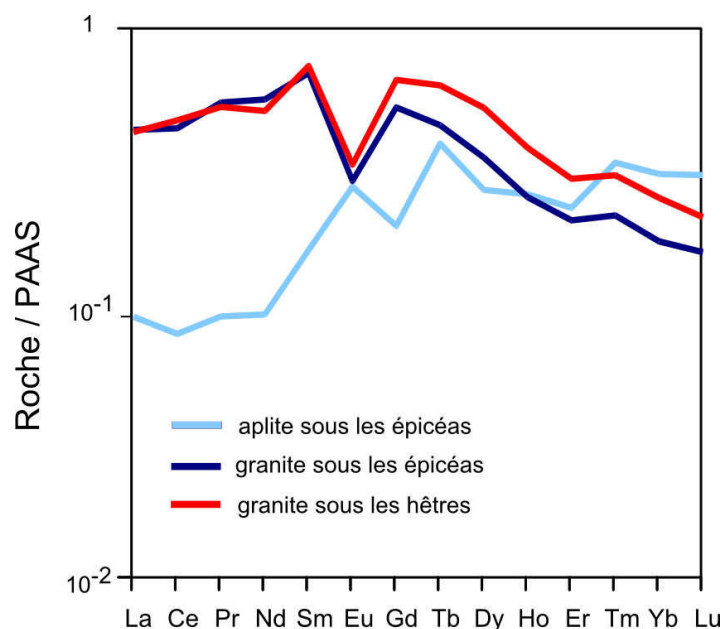


Figure 2.18 : Spectres de TR des granites et aplice, normalisation par rapport au PAAS, granite et aplice sous les épicéas n = 2, granite sous les hêtres n=1.

• Les TR dans les sols

Les concentrations en Nd sont de l'ordre de 24 ppm pour la station des épicéas et 13 ppm pour la station des hêtres (Tableau 2.11). Les spectres des sols montrent la répartition similaire à celle observée au niveau du granite (Figure 3.19) : un appauvris en TR lourdes et avec une anomalie négative en europium

Tableau 2.11 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type et m. = moyenne.

Sol sous les épicéas

profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
A 0-10	38,3	74,4	8,8	32,2	5,8	0,6	3,8	0,5	3,0	0,6	1,6	0,3	1,7	0,2	0,24	0,61	0,95
AB 10-20	27,9	56,9	6,8	24,4	4,5	0,5	2,7	0,4	2,2	0,5	1,2	0,2	1,1	0,2	0,27	0,68	0,98
B 30-40	25,3	50,9	6,0	21,7	3,8	0,5	2,5	0,3	1,9	0,4	1,0	0,2	1,1	0,2	0,25	0,70	0,98
50-60	26,4	53,3	6,4	22,5	4,2	0,5	2,5	0,3	2,2	0,4	1,1	0,2	1,2	0,2	0,24	0,75	0,98
70-80	24,7	50,3	5,9	21,9	4,0	0,6	2,7	0,4	2,8	0,6	1,7	0,3	1,7	0,2	0,16	0,79	0,98
90-100	24,8	50,9	6,0	21,8	4,0	0,5	2,7	0,4	2,3	0,5	1,2	0,2	1,3	0,2	0,21	0,77	0,99
m.	25,30	51,34	6,08	21,96	4,02	0,52	2,59	0,37	2,32	0,47	1,26	0,22	1,29	0,19	0,21	0,75	0,98
ec B	0,77	1,32	0,20	0,37	0,14	0,04	0,12	0,06	0,39	0,10	0,29	0,05	0,25	0,04	0,04	0,04	0,00
m.	27,89	56,11	6,66	24,07	4,40	0,53	2,81	0,39	2,40	0,49	1,29	0,23	1,33	0,20	0,23	0,72	0,98
ec sol	5,22	9,29	1,12	4,09	0,72	0,05	0,51	0,08	0,42	0,10	0,26	0,05	0,28	0,04	0,04	0,06	0,01

\*données Marie-Claire Pierret-Neboit, LHyGeS

Sol sous les hêtres

profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
0-5	13,7	24,9	3,2	11,0	2,1	0,3	1,4	0,2	1,1	0,2	0,5	0,1	0,6	0,1	1,84	0,69	0,90
A1 5-20	14,8	29,5	3,5	12,1	2,4	0,3	1,6	0,2	1,1	0,2	0,6	0,1	0,6	0,1	0,29	0,60	0,98
A2 20-45	18,0	36,6	4,2	14,9	2,9	0,3	1,0	0,3	1,5	0,3	0,7	0,1	0,7	0,1	0,28	0,83	1,00
45-70	13,6	28,2	3,3	11,4	2,5	0,3	1,9	0,3	1,5	0,3	0,6	0,1	0,6	0,1	0,25	0,69	1,01
m.	15,0	29,8	3,6	12,4	2,5	0,3	1,5	0,3	1,3	0,2	0,6	0,1	0,6	0,1	0,27	0,69	0,98
B 70-100	21,2	44,6	5,1	18,5	4,0	0,4	3,1	0,5	2,7	0,5	1,3	0,2	1,2	0,2	0,19	0,58	1,02
100-150	16,8	35,4	4,0	14,5	3,2	0,4	2,6	0,4	2,2	0,4	1,0	0,2	0,9	0,2	0,19	0,64	1,02
m.	19	40	4,55	16,5	3,6	0,41	2,85	0,48	2,45	0,46	1,15	0,17	1,05	0,175	0,19	0,60	1,02
m.	16,35	33,20	3,88	13,73	2,85	0,32	1,93	0,34	1,68	0,32	0,79	0,12	0,74	0,12	1,63	0,65	0,99
EC	2,95	7,13	0,71	2,84	0,68	0,07	0,78	0,12	0,65	0,12	0,30	0,04	0,25	0,04	0,65	0,09	0,05

Les facteurs de transfert sol/granite des TR, d'après les spectres correspondants (Figure 2.20), sont proches ou supérieurs à 1. Les spectres de sol normalisés par rapport à la roche présentent un enrichissement en TR lourdes et une anomalie positive en europium (Tableau 2.12 et Figure 2.20).

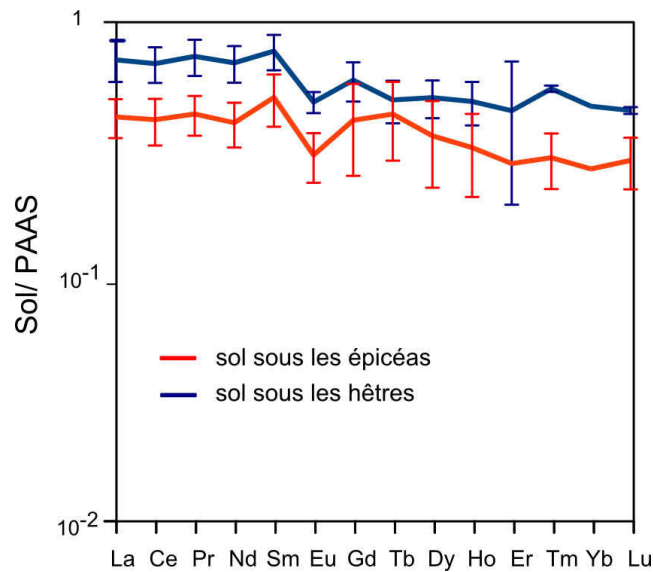


Figure 2.19 : Spectres des TR des sols du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS, sols sous les épicéas  $n = 3$  et sol sous les hêtres  $n = 6$  ; barres d'erreur = écart type.

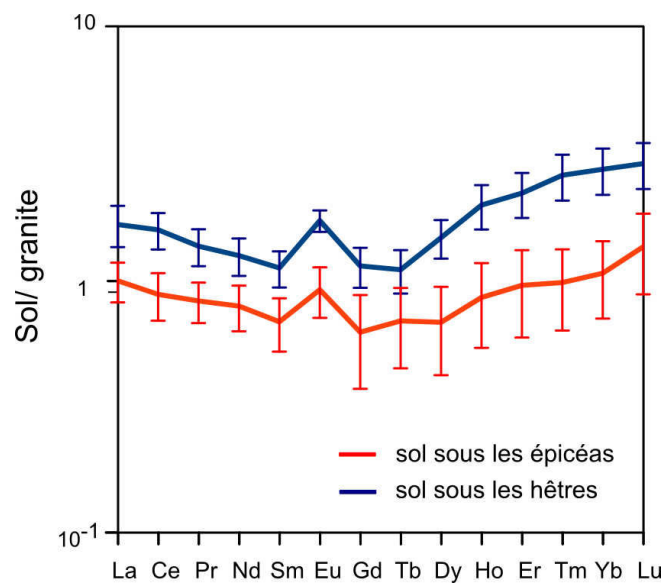


Figure 2.20 : Spectres des TR des sols du site sur granite ; normalisation par rapport à la roche, sols sous les épicéas  $n = 3$  et sol sous les hêtres  $n = 6$  ; barres d'erreur = écart type.



Tableau 2.12 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et en Ce des sol du site sur granite ; normalisation par rapport à la roche ; EC = écart type.

épicéa

nomination	profondeur cm	La/Yb roche	Eu/Eu* roche	Ce/Ce* roche
A	0-10	0,64	1,32	1,01
AB	10-20	0,72	1,47	1,05
B	30-40	0,68	1,51	1,04
	50-60	0,64	1,62	1,05
	70-80	0,43	1,69	1,04
	90-100	0,57	1,66	1,05
moyenne B		0,58	1,87	1,09
EC B		0,11	0,08	0,01
moyenne		0,60	1,53	1,04
EC		0,10	0,14	0,02

hêtre

nomination	profondeur cm	La/Yb roche	Eu/Eu* roche	Ce/Ce* roche
	0-5	1,05	1,49	0,86
A1	5-20	1,14	1,30	0,94
A2	20-45	1,14	1,80	0,95
	45-70	0,99	1,50	0,97
moyenne A2		1,08	1,50	0,93
B	70-100	0,77	1,25	0,97
	100-150	0,76	1,38	0,98
moyenne B		0,77	1,31	0,97
moyenne		0,93	1,41	0,95
EC		0,17	0,20	0,04

La figure 2.21 permet d’appréhender le type de fractionnement et la répartition des TR dans les différents horizons des sols. Les concentrations en TR des sols du site granitique augmentent avec la profondeur, à l’exception du sol sous les épicéas qui présente une concentration plus élevée pour son horizon de surface. Le rapport La/Yb et l’anomalie en Eu des sols du site sur granite ne présentent pas une évolution systématique en fonction de la profondeur. L’anomalie en Ce de ces sols apparaît de plus en plus forte avec la profondeur (Tableau 2.12).

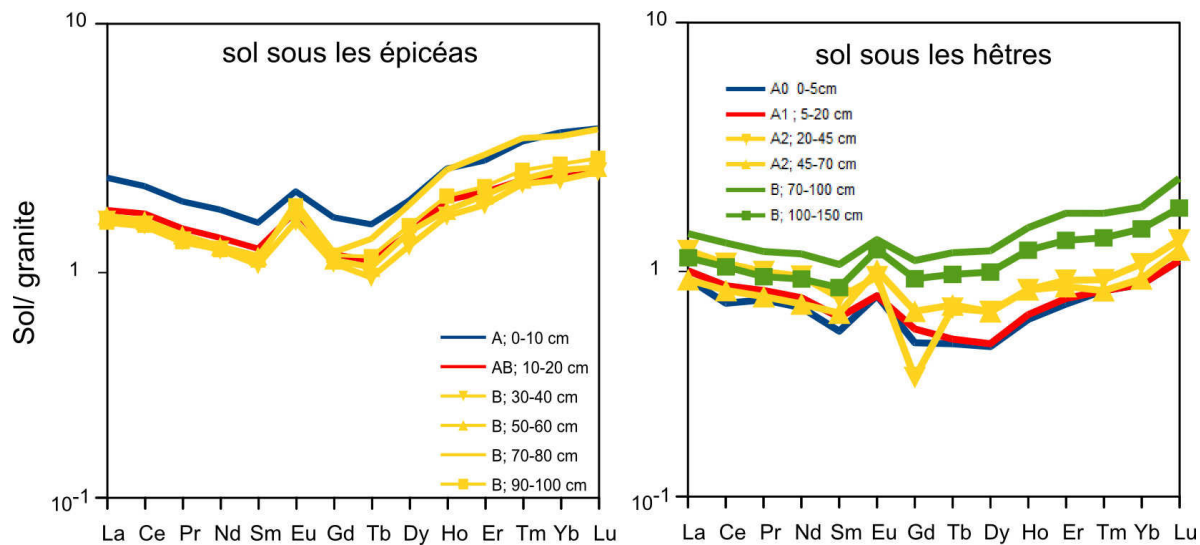


Figure 2.21: Spectres des TR des horizons des sols bruns du site sur granite ; normalisation à la roche ; n=1.

- **Relations entre TR et éléments majeurs dans les sols**

Les corrélations entre les TR et les éléments majeurs du sol sous les épicéas du site sur granite indique une corrélation avec le  $K_2O$  et l'U. Les sols sous les hêtres indiquent quant à eux une corrélation des TR avec le  $Fe_2O_3$  et le MnO (Tableau 2.13). La comparaison de la répartition des concentrations du Nd et celle des éléments majeurs en fonction de la profondeurs, met en évidence un type de répartition similaire pour le Nd, le  $Fe_2O_3$  et le MnO (Figure 2.22 (a) et (b)).

Tableau 2.13: Coefficient de corrélation de Pearson entre les TR, les éléments majeurs et l'U des sols du site sur granite ; TRl = TR légères (La -Pm), TRm = TR moyennes (Sm-Td), TRL = lourdes (Dy-Lu) ; n = 6.

sol sous les épicéas

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U
Nd	-0,45	-0,24	-0,47	-0,22	-0,35	-0,36	0,03	<b>-0,85</b>	0,53	<b>0,93</b>
La/Yb roche	-0,03	-0,66	<b>-0,88</b>	-0,14	<b>-0,84</b>	<b>-0,76</b>	-0,52	-0,51	0,46	0,28
Eu/Eu* roche	0,13	0,61	<b>0,83</b>	0,41	0,75	0,72	0,22	<b>0,94</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,84</b>
Ce/Ce* roche	0,32	0,18	0,39	0,52	0,25	0,39	-0,35	<b>0,91</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,97</b>
Trl	-0,47	-0,24	-0,49	-0,23	-0,35	-0,38	0,05	<b>-0,86</b>	0,53	<b>0,94</b>
Trm	-0,44	0,01	-0,17	-0,13	-0,07	-0,07	0,21	<b>-0,71</b>	0,37	<b>0,87</b>
TRL	-0,31	0,27	0,33	-0,07	0,40	0,31	0,38	-0,22	0,03	0,46
Somme TR	-0,47	-0,22	-0,45	-0,22	-0,31	-0,34	0,07	<b>-0,84</b>	0,52	<b>0,93</b>

sol sous les hêtres

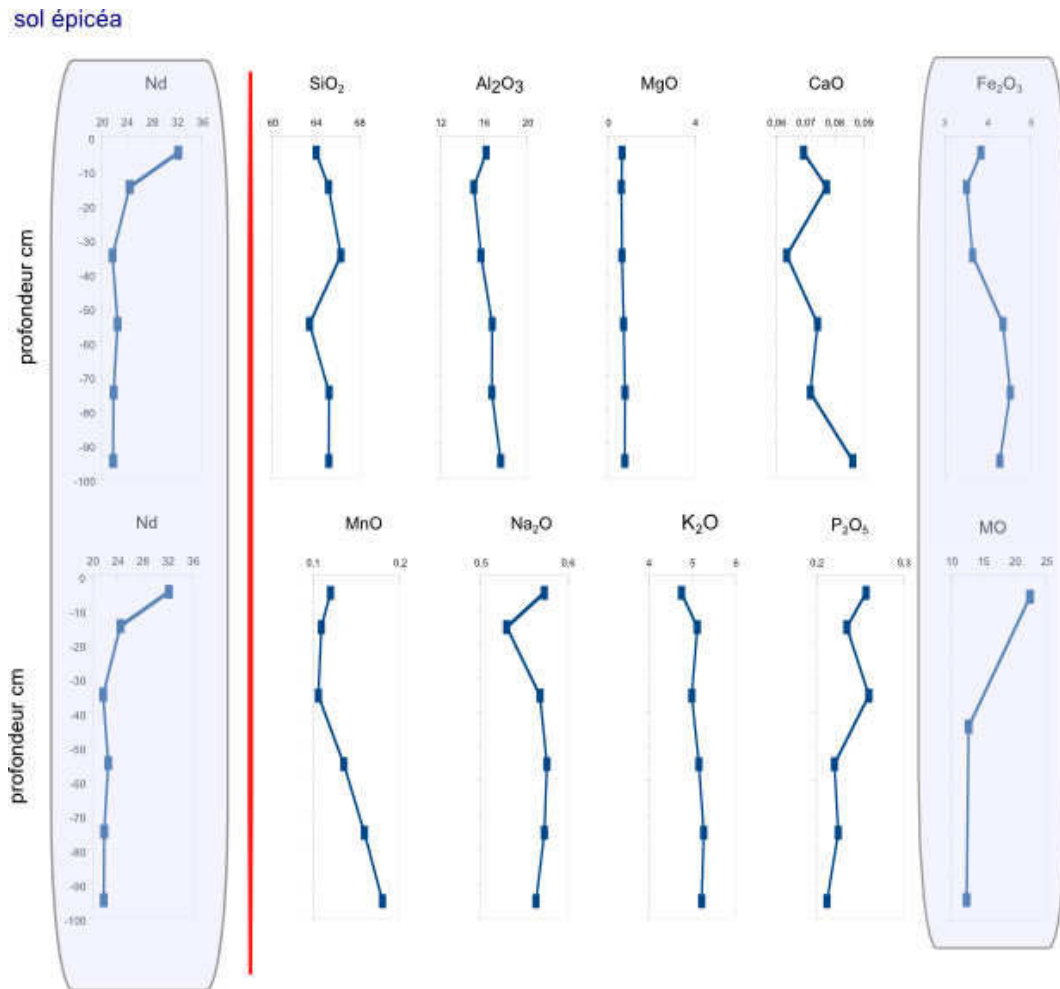
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U
Nd	0,57	0,59	0,78	<b>0,74</b>	<b>0,71</b>	<b>0,89</b>	0,44	0,49	0,24	0,61
La/Yb roche	-0,31	-0,52	-0,91	<b>-0,97</b>	-0,70	-0,71	-0,38	-0,41	-0,28	<b>-0,81</b>
Eu/Eu* roche	-0,02	-0,10	-0,46	-0,53	-0,09	-0,05	0,13	-0,03	0,13	-0,17
Ce/Ce*roche	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	0,71	0,64	0,92	0,77	<b>0,94</b>	<b>0,99</b>	0,62	<b>0,70</b>
Trl	0,62	0,63	0,78	0,73	0,73	<b>0,90</b>	0,49	0,53	0,27	0,62
Trm	0,43	0,57	<b>0,90</b>	<b>0,98</b>	0,72	0,72	0,38	0,49	0,34	<b>0,70</b>
TRL	0,53	0,65	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	<b>0,81</b>	<b>0,90</b>	0,48	0,54	0,35	<b>0,77</b>
Somme TR	0,62	0,65	<b>0,82</b>	<b>0,79</b>	<b>0,76</b>	<b>0,91</b>	0,49	0,55	0,29	0,65

Pour les deux sites

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	U
Nd	0,15	0,08	0,75	-0,49	<b>0,79</b>	<b>0,78</b>	0,12	-0,50	-0,24	0,59

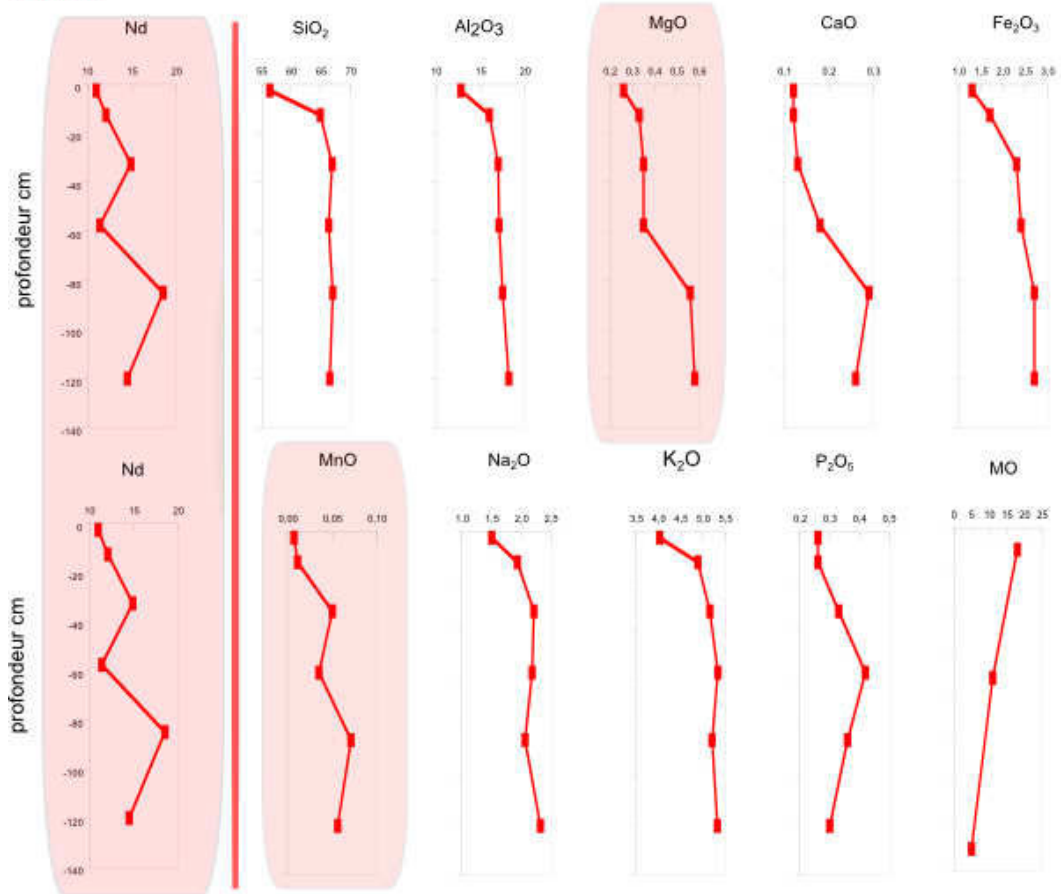
Figure 2.22 : Répartition du Nd en fonction de la profondeur et comparaison avec les éléments majeurs pour les sols du site sur granite selon les contextes : a) sous les épicéas, b) sous les hêtres.

Ci dessous et à suivre :



a) sol sous les épicéas.

sol hêtre



b) sol sous les hêtres.

▪ Les TR dans l'eau du sol

Les données d'eau du sol sont extraites de Stille *et al.*, (2009). Elles correspondent aux valeurs de l'automne pour différentes profondeurs de sol (*Tableau 2.14*). Les concentrations varient de 0,1 à 0,25 ng L<sup>-1</sup> de Nd.

*Tableau 2.14: Concentrations en TR en ng L<sup>-1</sup>, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS ; m. = moyenne ; ( Stille et al., 2009).*

eau du sol sous les épécéas

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
10 cm	0,142	0,304	0,037	0,145	0,045	0,007	0,046	0,008	0,034	0,007	0,017	0,003	0,015	0,002	0,70	0,72	0,98
70 cm	0,037	0,086	0,010	0,048	0,013	0,004	0,017	0,004	0,023	0,004	0,007	0,002	0,006	0,001	0,46	1,27	0,97
<b>m.</b>	0,090	0,195	0,024	0,097	0,029	0,006	0,032	0,006	0,029	0,006	0,012	0,003	0,011	0,002	0,63	0,86	0,98

eau du sol sous les hêtres

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
5 cm	0,192	0,449	0,055	0,211	0,064	0,015	0,077	0,012	0,047	0,010	0,025	0,004	0,022	0,003	0,64	1,01	1,04
10 cm	0,405	0,668	0,058	0,249	0,059	0,020	0,056	0,009	0,039	0,008	0,019	0,003	0,022	0,003	1,36	1,64	0,88
30 cm	0,189	0,514	0,057	0,250	0,059	0,023	0,063	0,011	0,052	0,011	0,025	0,004	0,022	0,003	0,63	1,78	1,12
60 cm	0,074	0,079	0,012	0,051	0,016	0,006	0,014	0,005	0,014	0,005	0,011	0,002	0,006	0,002	0,91	1,89	0,55
<b>m.</b>	0,215	0,428	0,046	0,190	0,050	0,016	0,053	0,009	0,038	0,009	0,020	0,003	0,018	0,003	0,88	1,48	0,96

Les spectres des eaux du sol, normalisés par rapport au sol, sont similaires pour les 2 stations (*Figure 3.23*), à l'exception d'une anomalie négative en cérium et d'une anomalie positive en europium dans certains échantillons provenant de la hêtraie (*Tableau 2.15*). Les eaux du sol sont enrichies en TR lourdes par rapport au sol. Les teneurs en TR dans les eaux tendent à diminuer avec la profondeur, soit une évolution à l'inverse de celle observée dans les sols.

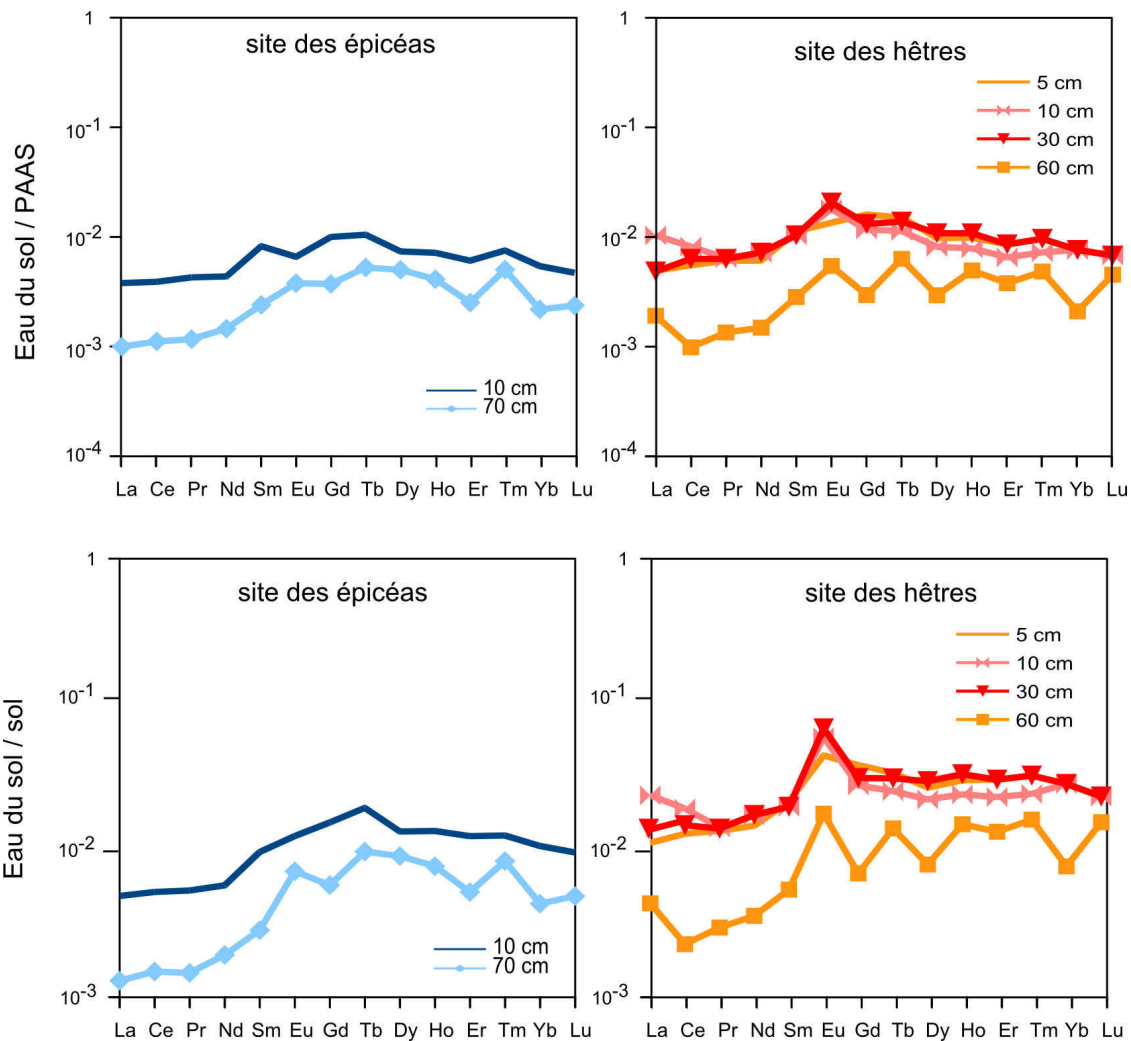


Figure 2.23 : Spectres des TR des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol,  $n=1$ .

Tableau 2.15: Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au sol.

**eau du sol épicéa**

	La/Yb sol	Eu/Eu* sol	Ce/Ce* sol
10 cm	0,45	1,02	1,00
70 cm	0,29	1,78	0,99
<b>moyenne</b>	0,41	1,21	1,00

**Eau du sol hêtre**

	La/Yb sol	Eu/Eu* sol	Ce/Ce* sol
5 cm	0,40	1,55	1,04
10 cm	0,84	2,53	0,89
30 cm	0,39	2,74	1,12
60 cm	0,56	2,91	0,56
<b>moyenne</b>	0,54	2,28	0,96

**Synthèse des résultats du site sur granite**

Les spectres des TR du granite, normalisés par rapport au PAAS, indiquent un enrichissement en TR légères et une forte anomalie négative en Eu. Les sols ont des concentrations en TR proches de celle de la roche. Leurs spectres se caractérisent par un enrichissement en TR lourdes et une anomalie en europium lors de la normalisation par rapport à la roche. Les spectres des eaux du sol, normalisées au sol, montrent également un enrichissement en TR lourdes et une anomalie en europium positive.

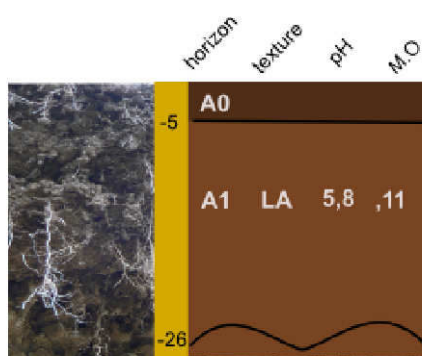


### 2.1.3 Site sur carbonatite

- **Propriétés générales des carbonatites et du sol brun eutrophe**

Les carbonatites sont des roches volcaniques qui contiennent au moins 50 % de  $\text{CaCO}_3$ . Les carbonatites montrent de fortes concentrations de TR avec environ 800 ppm pour le Nd et un fort enrichissement en TR légères (Tableau 2.16). Sur ce substrat affleure un sol brun eutrophe superficiel d'une trentaine de cm, caractérisé par deux horizons de texture limono-argileuse (Figure 2.24).

sol brun eutrophe sous le chêne



**Textures** (Duchaufour, 2001) : L = limon ; A = argiles ; f = fin ; M.O. = matière organique en %

**Horizon** : A1 = horizon mixte, contenant un mélange de M.O

Figure 2.24 : Description de la morphologique du sol brun eutrophe sur carbonatite.

• **Les TR du profil d'altération sur carbonatite**

Les sols du site sur carbonatite ne reposent pas directement sur la roche mère, mais sur un profil d'altération bien développé d'une épaisseur d'environ 2 m. Pour cette raison, le profil d'altération est décrit à la place de la roche mère. Ce profil présente des concentrations plus fortes en TR à sa base, hormis pour l'échantillon alimentant directement le sol. La forme des spectres de TR varie peu avec la profondeur. Les TR légères sont en proportion beaucoup plus importante que dans le calcaire ou dans le granite des autres sites, avec un rapport La/Yb entre 5,2 et 16,8 (*Figure 2.25 et Tableau 2.16*). Les spectres mettent en évidence une anomalie positive en europium.

*Tableau 2.16 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des carbonatites ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.*

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
<b>-10cm</b>	739	1340	105	312	38,6	10,7	35,1	3,64	16,8	3,05	8,02	1,16	6,7	0,94	8,14	1,37	1,05
<b>-50 cm</b>	269	377	37	117	16,7	3,78	14,7	1,76	8,8	1,67	4,2	0,63	3,8	0,53	5,23	1,14	0,81
<b>-120cm</b>	682	995	84	245	28,4	7,44	27,6	2,82	13,5	2,52	6,61	0,96	5,6	0,78	8,99	1,25	0,87
<b>-200 cm</b>	1070	1580	126	351	36,6	8,67	37,1	3,12	12,1	2,15	5,97	0,8	4,7	0,68	16,81	1,11	0,90
<b>moyenne</b>	<b>690</b>	<b>1073</b>	<b>88,0</b>	<b>256,2</b>	<b>30,1</b>	<b>7,6</b>	<b>28,6</b>	<b>2,8</b>	<b>12,8</b>	<b>2,3</b>	<b>6,2</b>	<b>0,9</b>	<b>5,2</b>	<b>0,7</b>	9,80	1,23	0,93
<b>EC</b>	329	522	38	103	10	3	10	1	3	1	2	0	1	0	4,9	0,1	0,1

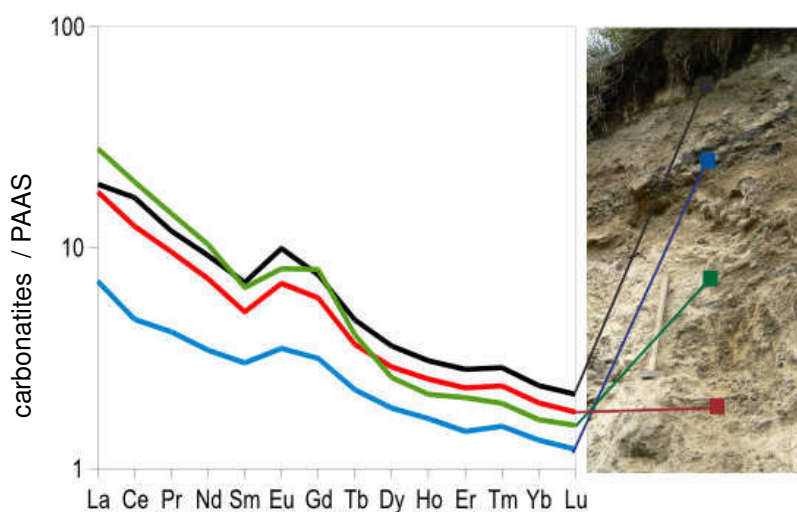


Figure 2.25: Spectre de TR du profil d'altération des carbonatites ; normalisation par rapport au PAAS,  $n=1$ .

- **Les TR dans les sols**

Les concentrations en TR sont plus faibles dans les sols que dans la roche. La concentration moyenne en Nd est de 146 ppm dans les sols (*Tableau 2.17*) contre 256 ppm dans la roche. Les spectres normalisés au PAAS et à la roche montrent deux tendances inverses (*Figure 2.26*). Lors de la normalisation au PAAS, les TR légères apparaissent enrichies, alors que lors de la normalisation par rapport à la roche, un enrichissement en TR lourdes est observé. De même, l'euprium présente (montre) une anomalie positive significative lors de la normalisation au PAAS, alors qu'elle est quasiment nulle pour la normalisation au sol (*Tableau 2.18*). Les spectres de TR des deux horizons de sol se caractérisent par des fractionnements similaires, malgré la différence de concentration d'un horizon à l'autre. À la différence des autres sites, l'horizon de surface présente des concentrations en TR plus importantes que le reste du sol.

Tableau 2.17 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb PAAS	Eu/Eu* PAAS	Ce/Ce* PAAS
<b>0-5 cm</b>	404	649	60,1	185,4	25,8	6,6	23,3	2,8	14,5	83,1	2,9	7,4	1,2	7,1	1,0	4,20	1,27	0,92
<b>-5-26 cm</b>	221	348	33,7	106,8	15,9	3,8	13,9	1,8	9,7	56,4	1,9	5,0	0,8	4,8	0,7	3,40	1,20	0,89
<b>moyenne</b>	<b>313</b>	<b>499</b>	<b>46,9</b>	<b>146,1</b>	<b>20,9</b>	<b>5,2</b>	<b>18,6</b>	<b>2,3</b>	<b>12,1</b>	<b>69,8</b>	<b>2,4</b>	<b>6,2</b>	<b>1,0</b>	<b>6,0</b>	<b>0,9</b>	<b>3,88</b>	<b>1,24</b>	<b>0,91</b>

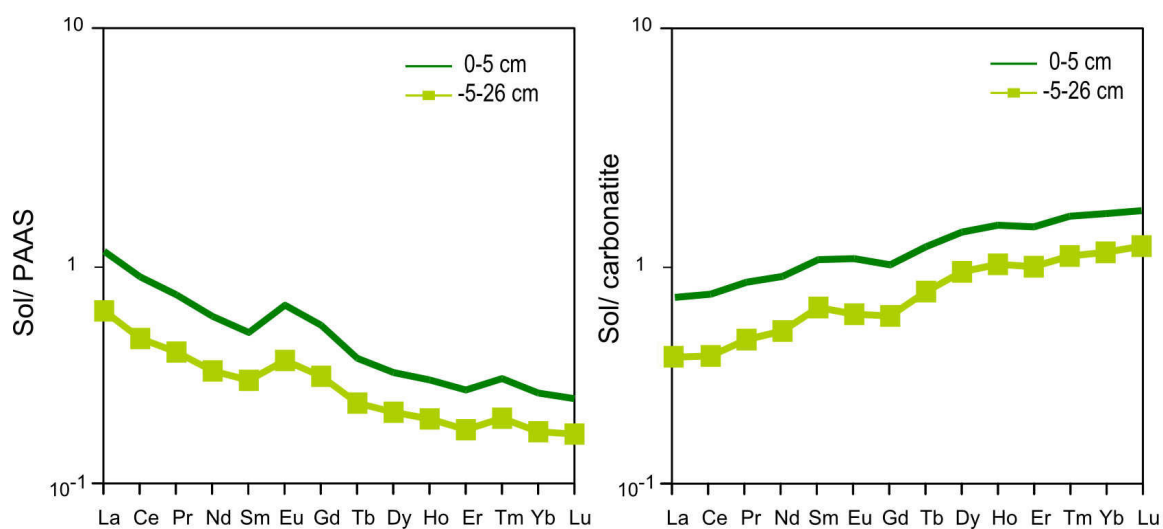


Figure 2.26 : Spectres des TR horizons des sols du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol,  $n = 1$ .

Tableau 2.18: Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sol du site sur carbonatites ; normalisation par rapport à la roche.

	La/Yb roche	Eu/Eu* roche	Ce/Ce* roche
<b>0-5 cm</b>	0,43	1,04	0,96
<b>-5-26 cm</b>	0,35	0,98	0,92
<b>moyenne</b>	0,07	1,01	0,94

• Les TR dans l'eau du sol

Une partie des analyses de l'eau du sol était, comme pour le site sur calcaire, inutilisable en raison de problèmes analytiques. Une seule analyse, indiquant une teneur en Nd 0,19 ng.L<sup>-1</sup> était exploitable (Tableau 2.19). Les spectres indiquent un enrichissement en TR lourdes (Figure 2.26), quelle que soit la normalisation (Figure 2.27).

Tableau 2.19 : Concentrations en TR en ng L<sup>-1</sup> et anomalie en Ce des eaux du sol du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce/Ce* PAAS	Ce/Ce* sol
automne 2009		0,16	0,05	0,19	0,03	-	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	1,01	0,73

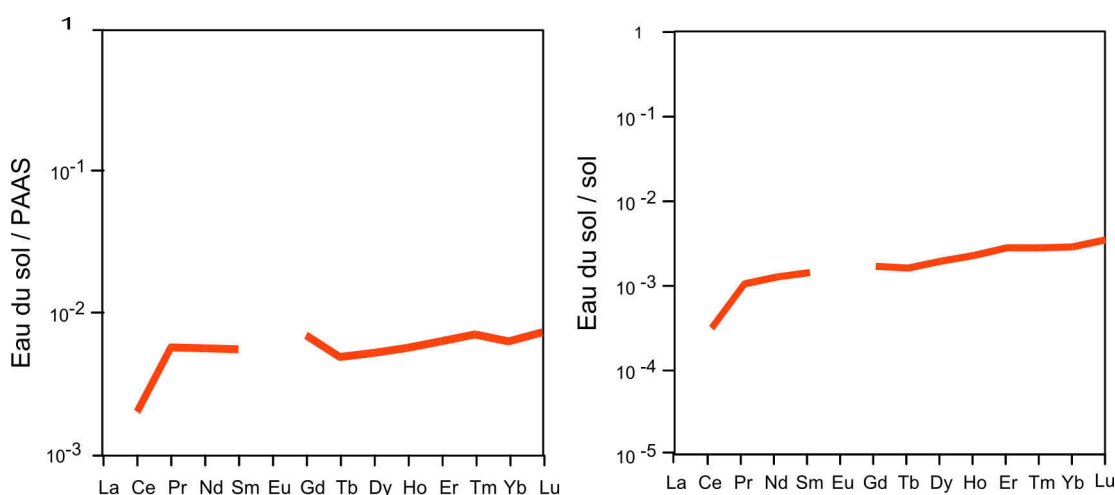


Figure 2.27 : Spectre de l'eau du sol du site sur carbonatite, normalisation par rapport au PAAS et au sol ; n=1.

**Synthèse des résultats du site sur carbonatites**

Le profil d'altération sur carbonatites présente un appauvrissement des concentrations en TR suivant le degré d'altération, mais sans fractionnement des spectres. Les sols ont des teneurs en TR plus faibles que les altérites et montrent, comme pour les autres sites, un léger enrichissement en TR lourdes. On observe également, comme pour le site sur calcaire, une anomalie négative en cérium. L'eau du sol est enrichie en TR lourdes par rapport au sol.

### 2.1.4 Comparaison des trois sites

La roche et les sols avec les plus fortes concentrations en TR sont observées au niveau du site sur carbonatites. Les concentrations du site sur calcaire sont un peu plus élevées que celles du site sur granite (Tableau 2.20).

Tableau 2.20 : Comparaison des concentrations moyennes en TR (en ppm) des roches et des sols des 3 sites.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Calcaire</b>	29,1	46,4	5,1	18,3	3,4	0,1	2,5	0,3	2,7	0,6	1,6	0,3	1,7	0,3
<b>sol brun calcaire</b>														
épicéa (n=3)	59	90,4	11,8	44,4	8,5	1,7	7,9	1,2	7,4	1,7	4,5	0,7	4,3	0,6
hêtre sur plateau (n=2)	102	110	17,6	67,9	13,1	2,7	13,3	2,0	12,6	3,0	8,1	1,2	7,3	1
hêtre sur pente (n=2)	64,6	90,2	12,5	48,4	9,6	1,9	9,7	1,4	8,9	2,0	5,5	0,9	5	0,7
<b>Granite</b>	16,6	35,1	4,8	19,1	3,9	0,3	2,5	0,4	1,6	0,2	0,6	0,1	0,5	0,1
<b>sol brun acide</b>														
épicéa (n=6)	23,3	47,5	5,5	19,7	3,9	0,4	2,5	0,4	2,0	0,3	0,9	0,2	0,8	0,1
hêtre (n=6)	19,9	41	4,8	17,3	3,6	0,4	2,5	0,4	2,0	0,4	0,9	0,1	0,9	0,1
<b>Carbonatites</b>	701	1080	88	258	30,6	8	29,3	3	13,7	2,5	6,7	1	5,7	0,8
<b>sol brun</b>														
chêne (n=2)	313	499	46,9	146	20,9	5,2	18,6	2,3	12,1	2,4	6,2	1	6	0,9

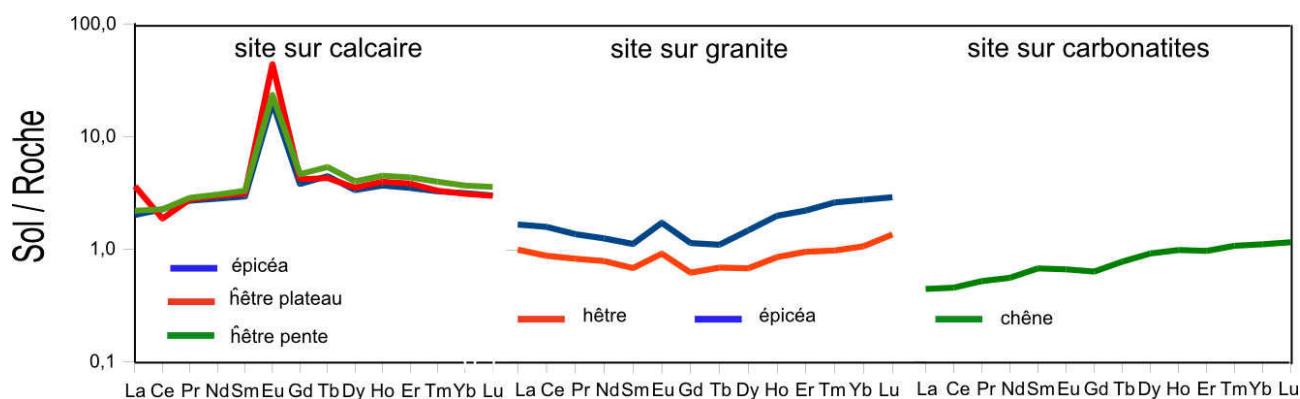


Figure 2.28 : Comparaison des facteurs de transferts sol/roche des 3 sites.

Si le site sur carbonatites est le site où les concentrations en TR sont les plus élevées, c'est également le seul site dont les facteurs de transfert sol/roche sont inférieurs à 1, ce qui souligne une perte de TR pendant la pédogenèse (Figure 2.28). Les facteurs de transfert du site sur calcaire sont les plus élevés, avec une valeur moyenne de 3,7. Le site sur granite présente des facteurs de transferts sol/roche, intermédiaires, avec une valeur moyenne de 1,3.

Les trois sites présentent un enrichissement en TR lourdes lors du transfert des éléments de la roche au sol. Lors de ce transfert, une anomalie en europium est systématiquement observée pour les sites sur calcaire et sur granite.

Le nombre d'échantillons limité ne permet pas l'utilisation de l'analyse statistique, afin de mettre en évidence un effet du pH du sol sur les facteurs de transfert dans les différents sites. Toutefois, la figure 3.29 semble montrer, exception faite des données du site sur carbonatites, que les facteurs de transfert augmentent à pH élevé. De la même façon, il semble y avoir un lien entre l'apparition d'une faible anomalie négative en cérium et la remontée du pH (Figure 2.30)

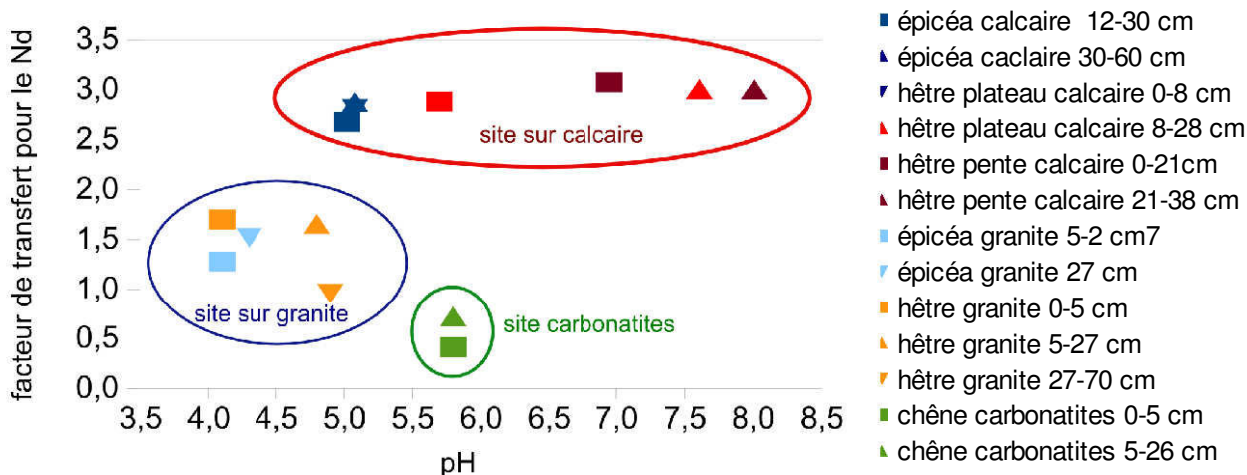


Figure 2.29 : Valeur du facteur de transfert en fonction du pH pour les sols des 3 sites

- épicéa calcaire 12-30 cm
- ▲ épicéa calcaire 30-60 cm
- ▼ hêtre plateau calcaire 0-8 cm
- ▲ hêtre plateau calcaire 8-28 cm
- hêtre pente calcaire 0-21cm
- ▲ hêtre pente calcaire 21-38 cm
- épicéa granite 5-2 cm
- ▼ épicéa granite 27 cm
- hêtre granite 0-5 cm
- ▲ hêtre granite 5-27 cm
- ▼ hêtre granite 27-70 cm
- chêne carbonatites 0-5 cm
- ▲ chêne carbonatites 5-26 cm

Figure 2.30 : L'anomalie en cérium des sols des 3 sites en fonction du pH des sols.

Les sols bruns acides du site sur granite sont les sols qui présentent les échanges avec l'eau du sol les plus importants, viennent ensuite les sols du site sur calcaire et les sols sur carbonatites caractérisés par des échanges moindres, ces derniers présentant les échanges les plus restreints (Figure 2.31). Le comportement du cérium et de l'euprimum dans les transferts apparaît variable. Le cérium, au niveau des sites sur calcaire et carbonatite, se transfère moins que les autres TR vers l'eau du sol.

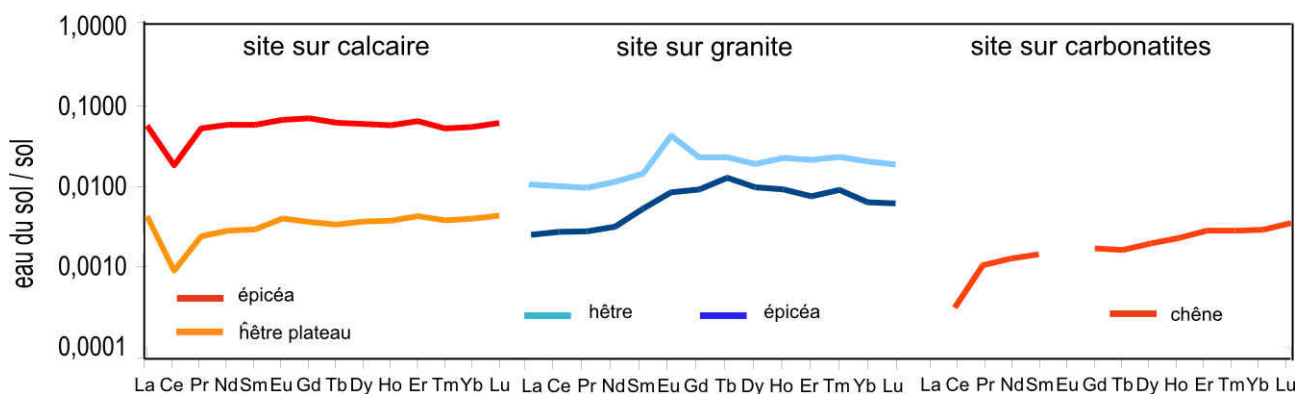


Figure 2.31 : Comparaison des transferts sol - eau du sol pour les 3 sites.



## 2.2 Végétation

### 2.2.1 Site sur calcaire : épicéas et hêtres

- Concentrations dans la végétation du site sur calcaire

Pour les différents arbres des différentes stations, les répartitions des concentrations sont toujours : racines (petites > moyennes > larges), feuilles, tronc et sève (Figure 2.32). Les concentrations en TR sont les plus fortes pour les racines des hêtres du site sur calcaire. Les épicéas présentent des amplitudes de concentrations plus faibles, de 470 à 3600 ppm pour les petites racines (annexe 1).

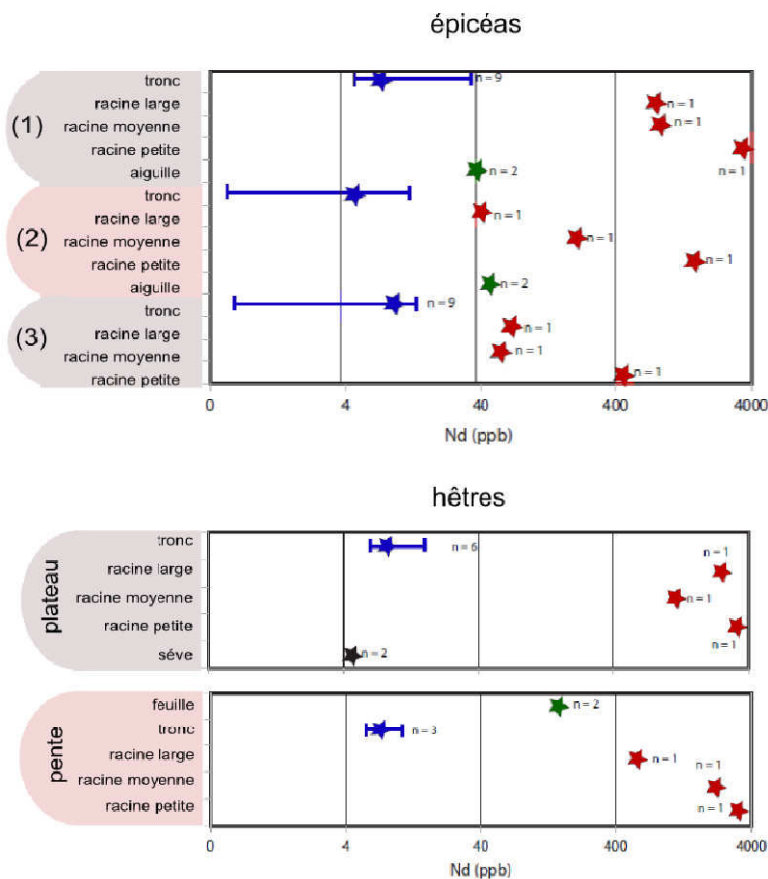


Figure 2.32 : Concentration en Nd des arbres du site sur calcaire.

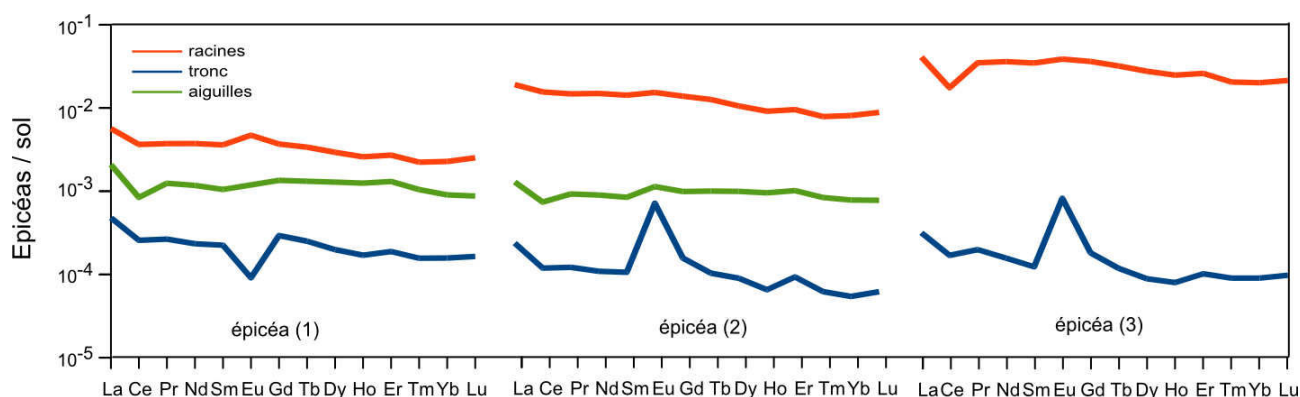
• **Transfert et répartition des TR pour les épicéas du site sur calcaire**

Les échantillons de végétation sont normalisés par rapport au sol de chaque station. Une normalisation par rapport à l'eau du sol n'aboutissait pas à des résultats pertinents. La valeur utilisée lors de la normalisation par rapport au sol est la valeur moyenne des concentrations de chaque TR des horizons où le système racinaire s'étend.

La normalisation par rapport au sol correspond au facteur de transfert du sol à la plante :

$$[\text{TR organes étudiés (racines, tronc ou feuilles)}] / [\text{TR sol de la station}]$$

Les spectres de TR des trois épicéas montrent un léger enrichissement en TR légères, une anomalie négative en cérium et, dans la plupart des cas une anomalie positive en europium (*Figure 2.33*).



*Figure 2.33 : Comparaison des transferts de TR pour les 3 épicéas sur sol brun lessivé, épicéa (1) : racine n=4, tronc n=9, aiguille n=1 ; épicéa (2) : racine n= 3, tronc n=9, aiguille n=1 ; épicéa (3) : racine n=1, tronc n=9, aiguille n=1.*

- Épicéa (1)

Les spectres de l'épicéa (1) présente un enrichissement en TR légères, et des anomalies négatives en cérium et en europium (*Figure 2.34*). Les racines de l'épicéa (1) mettent en évidence une anomalie négative en cérium et positive en europium (*Figure 2.34*). Les échantillons de tronc ont des concentrations plus élevées en hauteur, mais il est difficile de dégager une tendance cohérente au niveau des sections de tronc. Les rapports La/Yb et les anomalies des échantillons de tronc n'indiquent pas de répartition systématique en fonction de la localisation (*Figure 2.35*).

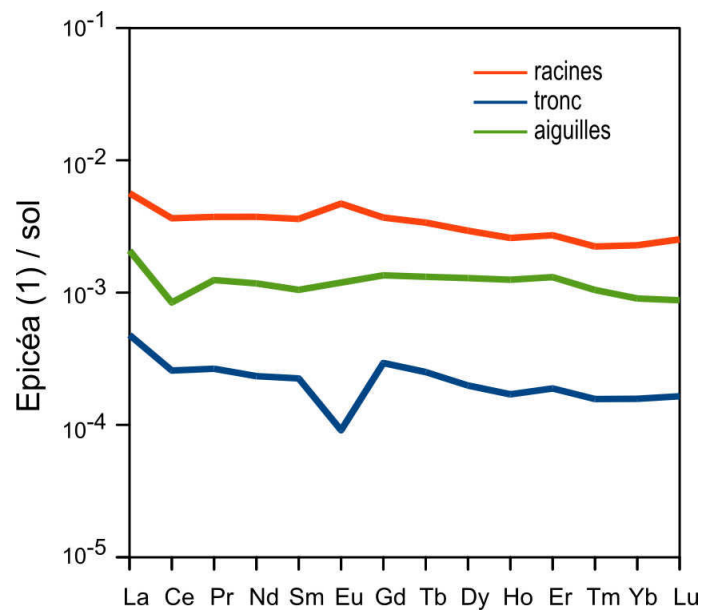


Figure 2.34 : Spectre des TR de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=4, tronc n= 9 et feuille n=2.

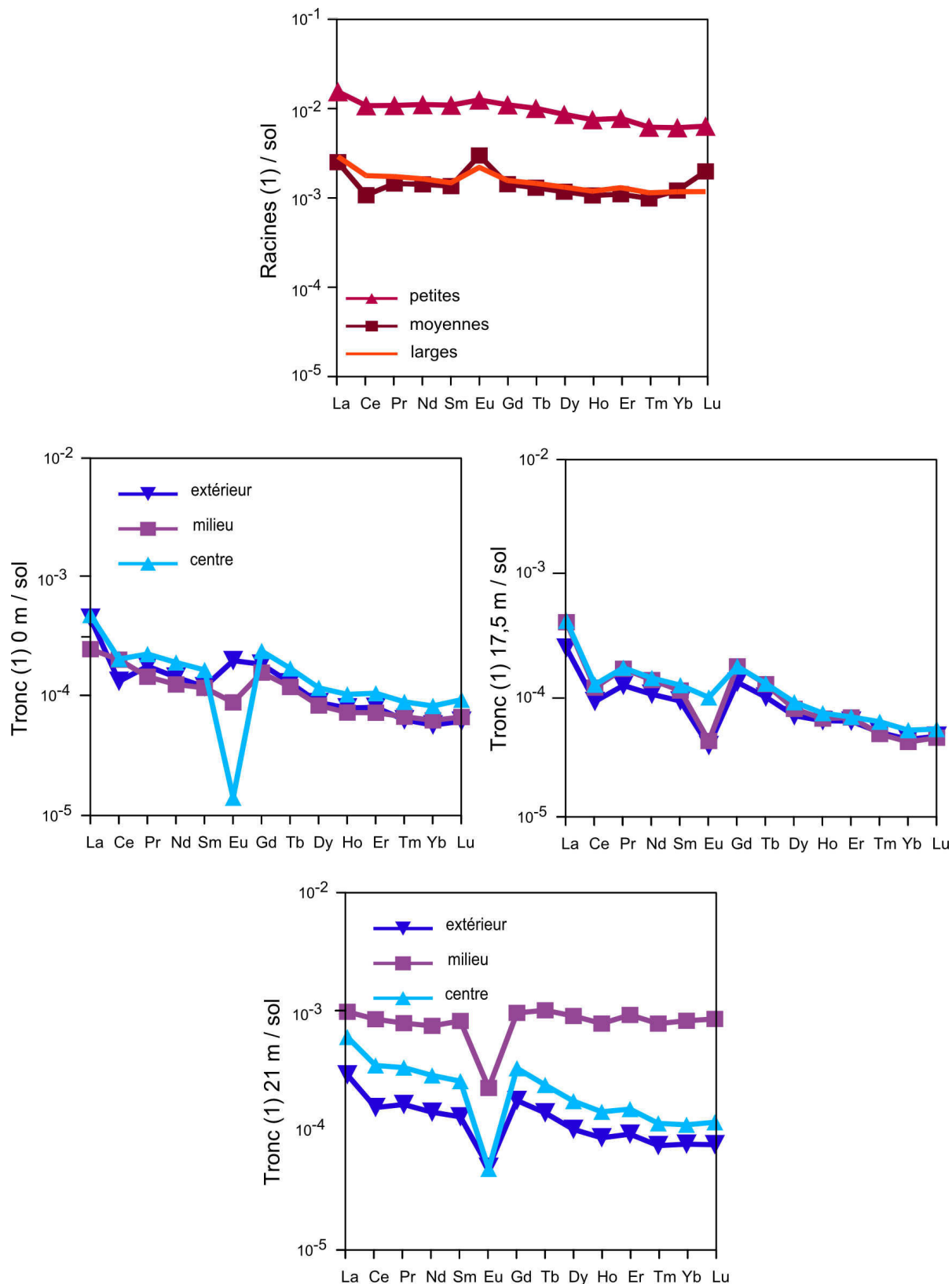


Figure 2.35 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.

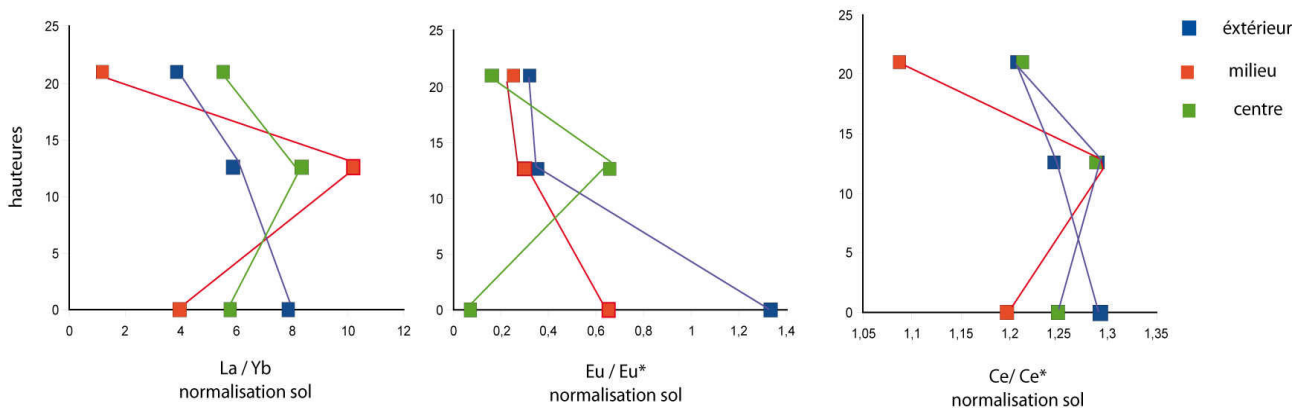


Figure 2.36 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.

### - Épicéa (2)

Les spectres de TR de l'épicéa (2) montrent un enrichissement en TR légères et une anomalie négative en cérium. Les échantillons du tronc présentent également une anomalie négative forte en europium. Les échantillons du tronc ne suggèrent pas une évolution systématique des concentrations en TR, du rapport La/ Yb ou ces anomalies (Figures 2.36 et 2.37).

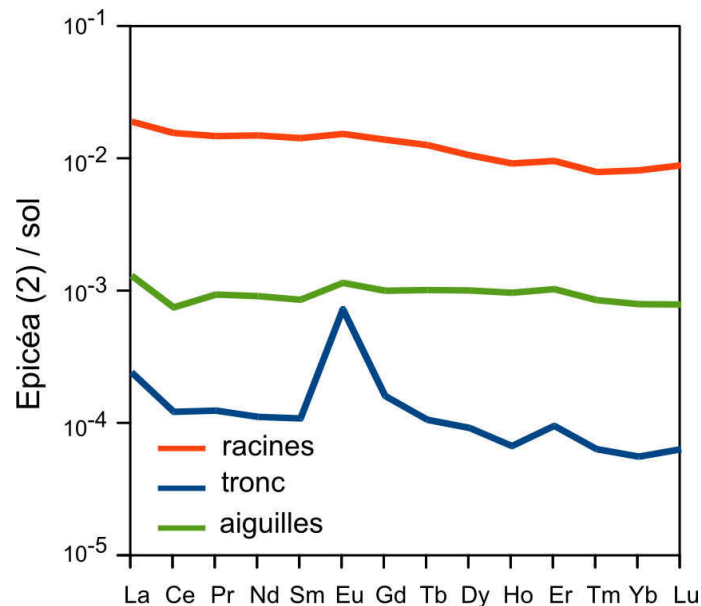


Figure 2.37 : Spectre des TR de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3, tronc n= 9 et feuille n=2.

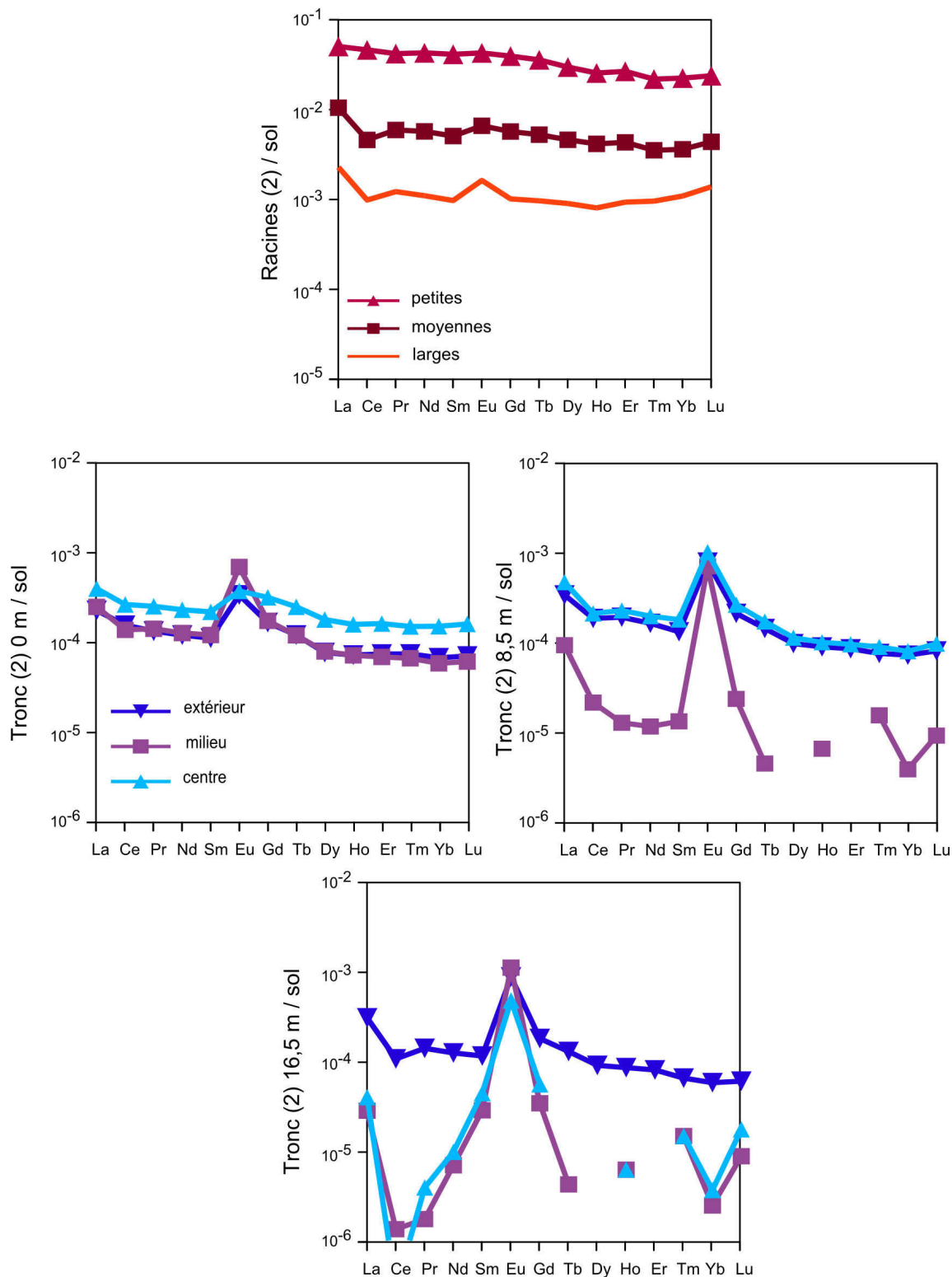


Figure 2.38 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.

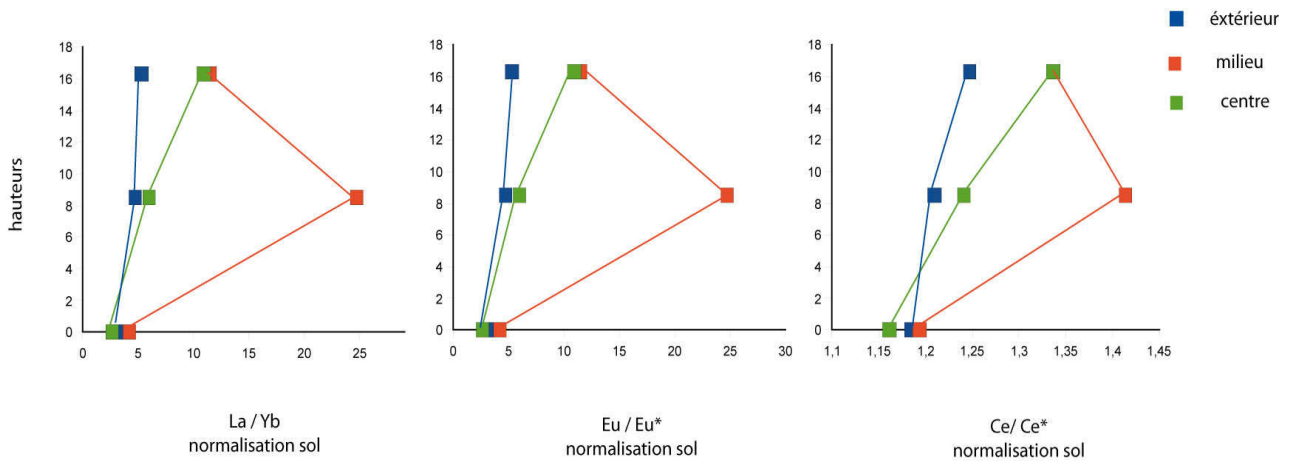


Figure 2.39 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.

### - Épicéa (3)

Les spectres de TR de l'épicéa (3) ont les mêmes caractéristiques que ceux de l'épicéa (2) : un enrichissement en TR légères et des anomalies négatives en cérium et en europium visibles pour les spectres de TR du tronc (Figure 2.39). Les échantillons du tronc ne montrent pas une évolution systématique des concentrations en TR, du rapport La/ Yb ou de ces anomalies (Figures 2.40 et 2.41).

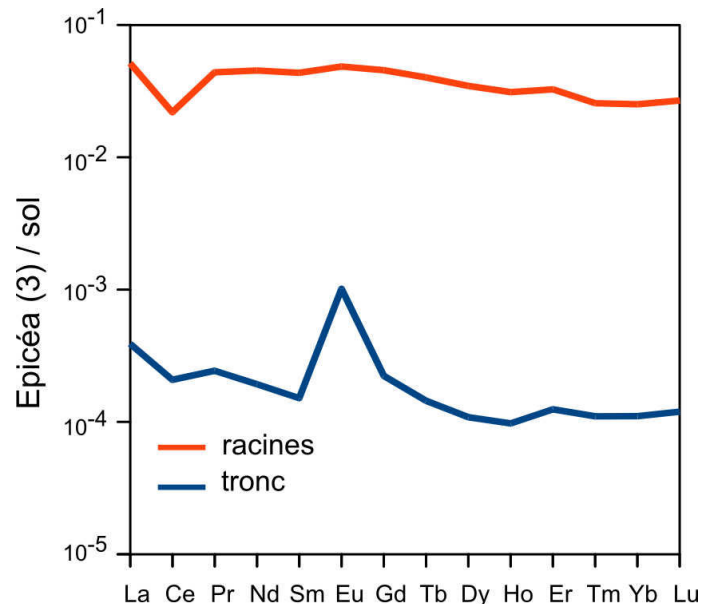


Figure 2.40 : Spectre des TR de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3 et tronc n= 9.

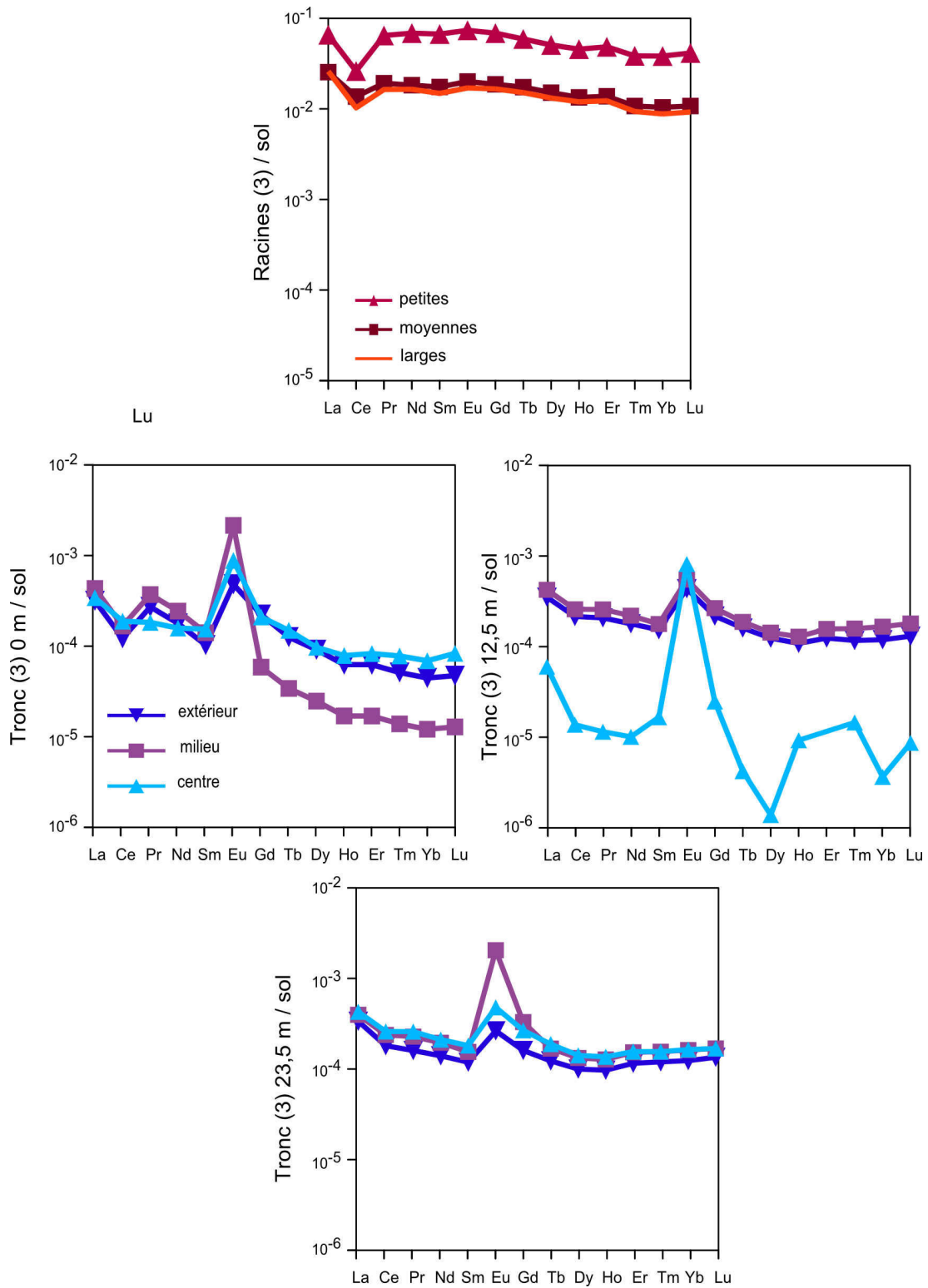


Figure 2.41 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.



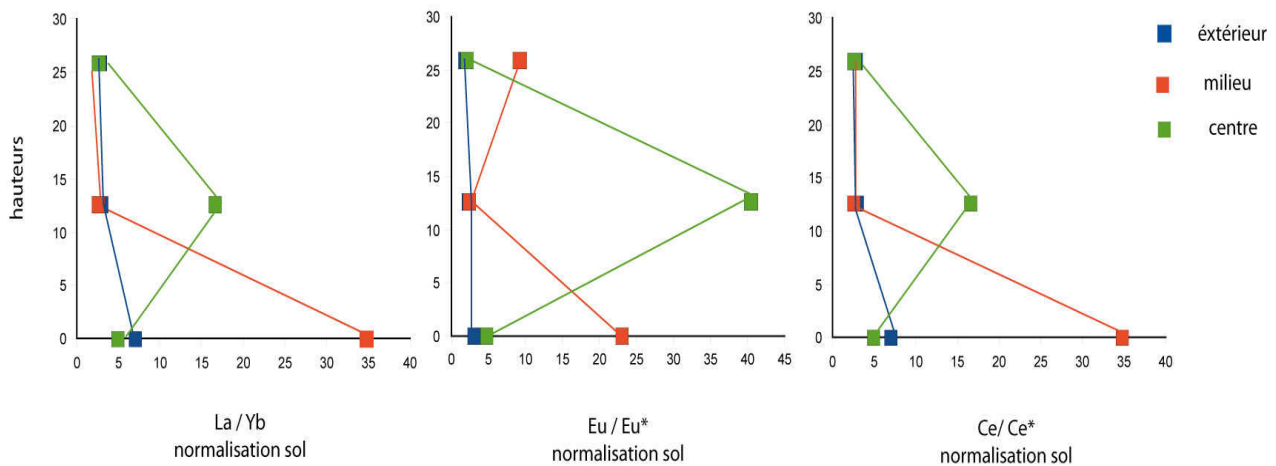


Figure 2.42 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.

• **Transfert et répartition des TR pour le hêtre sur pente du site sur calcaire**

Les spectres des différents échantillons présentent un fractionnement similaire (Figure 2.43 et 2.44), c'est-à-dire un enrichissement en TR légères et des anomalies négatives en cérium pour tous les échantillons. Les spectres des sections de tronc ont des concentrations proches. Le nombre d'échantillons de tronc étant trop faible, la recherche des variations des rapports La/ Yb et des anomalies en cérium et europium, n'a pu être réalisées.

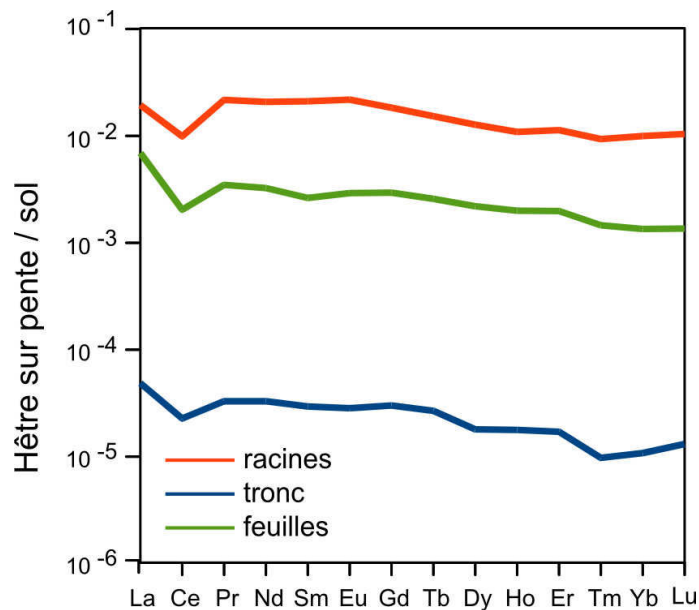


Figure 2.43 : Spectre des TR du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3, tronc n= 9 et feuilles n=2.

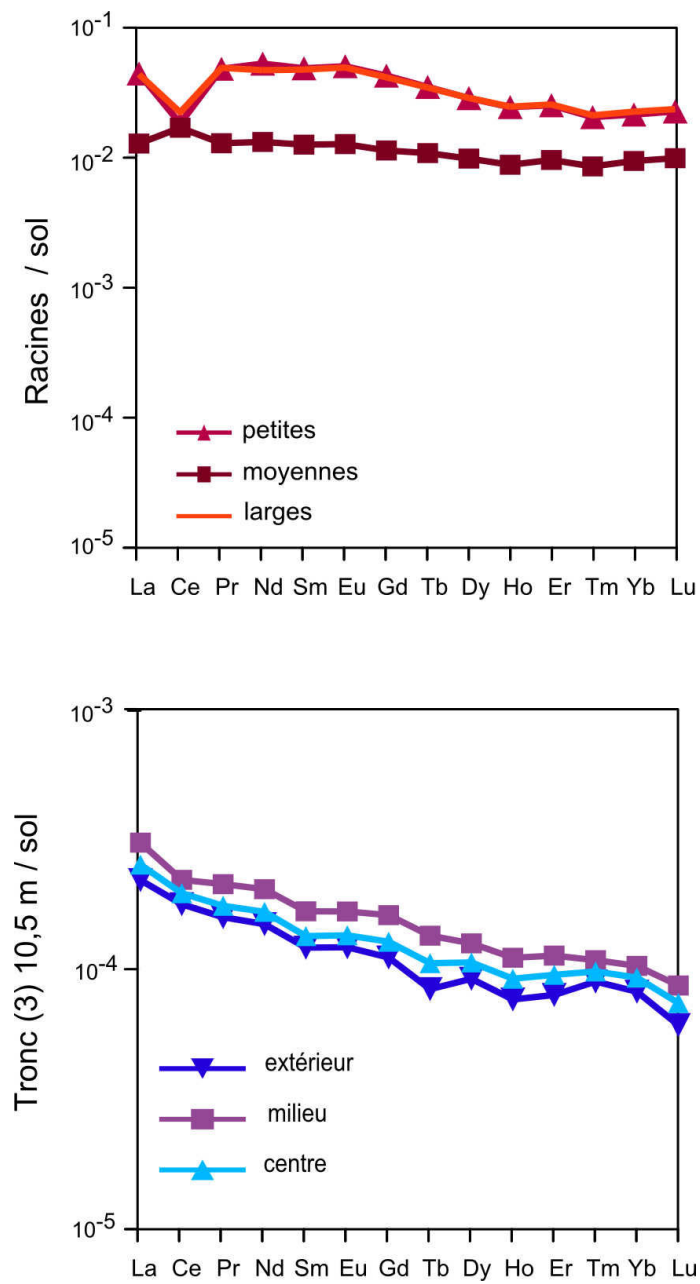
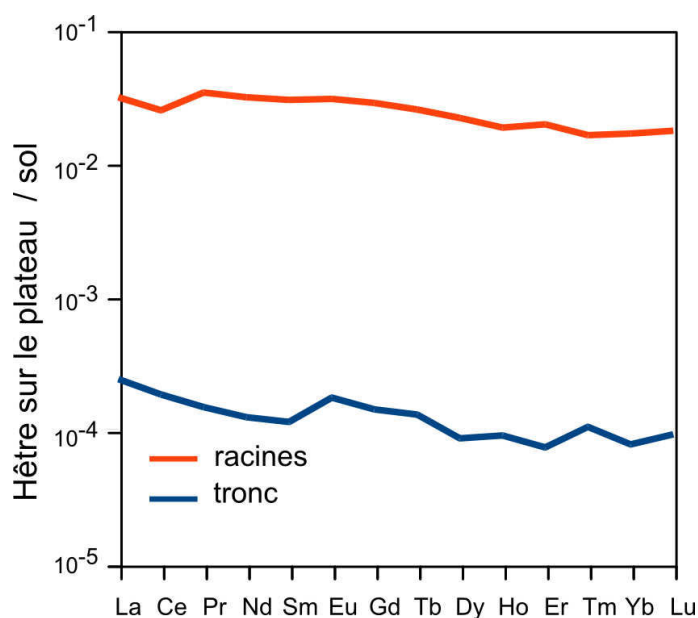


Figure 2.44 : Spectres des TR des racines et tronc du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ;  $n=1$  pour tous les échantillons.

- **Transfert et répartition des TR pour le hêtre sur plateau du site sur calcaire**

Les spectres du hêtre sur plateau indiquent une accumulation préférentielle des TR légères (*Figure 2.45*). L'anomalie en cérium est négative, hormis pour un des échantillons du tronc. Les concentrations des échantillons de tronc augmentent avec la hauteur de prélèvement (*Figure 2.45*). A contrario, ces échantillons ne montrent pas d'évolution du rapport La/Yb ou des anomalies en fonction des hauteurs ou de la localisation de la section considérée (*Figure 2.46 et 2.47*).



*Figure 2.45 : Spectre des TR du hêtre sur plateau du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3 et tronc n= 6.*

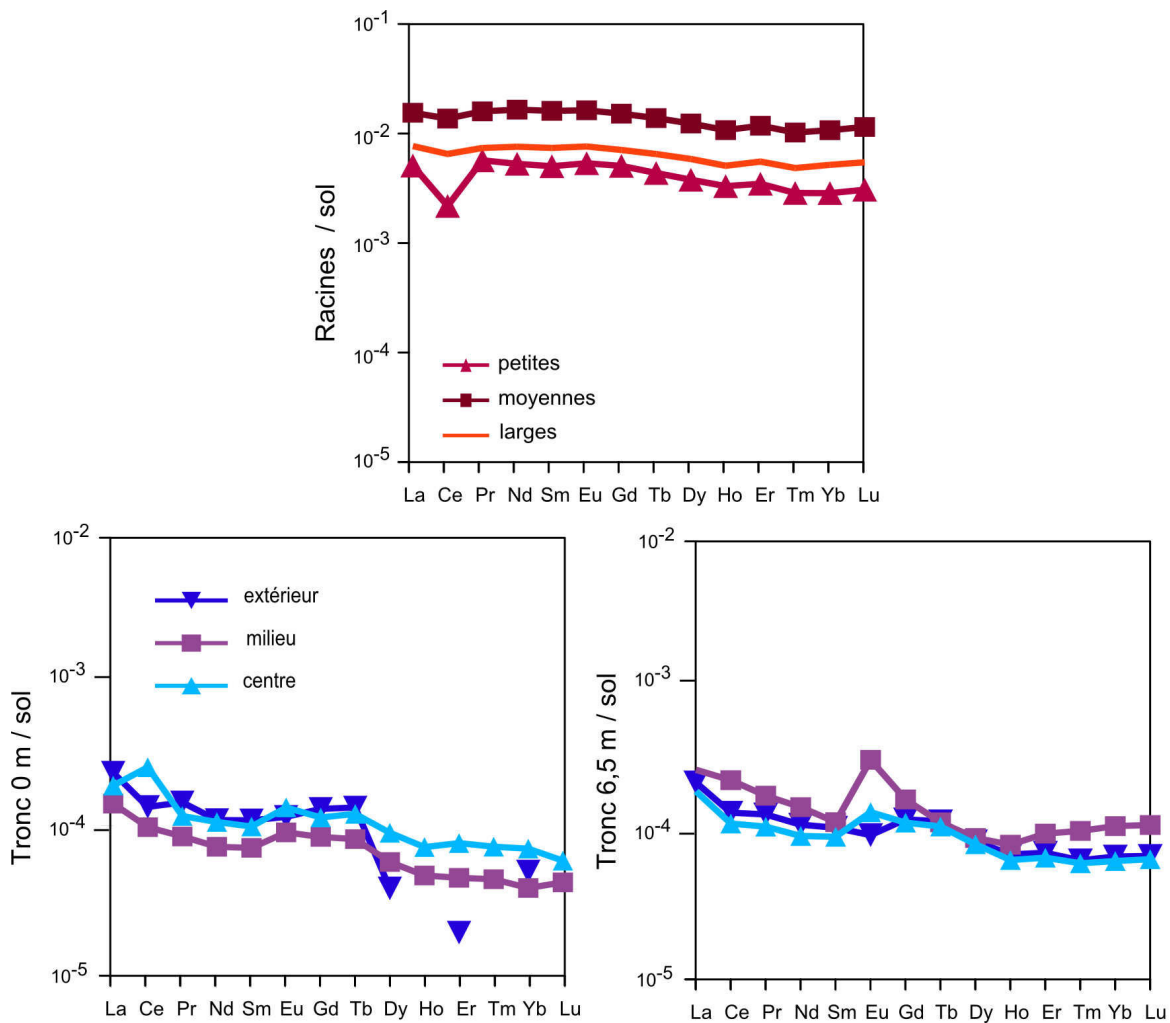


Figure 2.46 : Spectres des TR des racines et tronc du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.

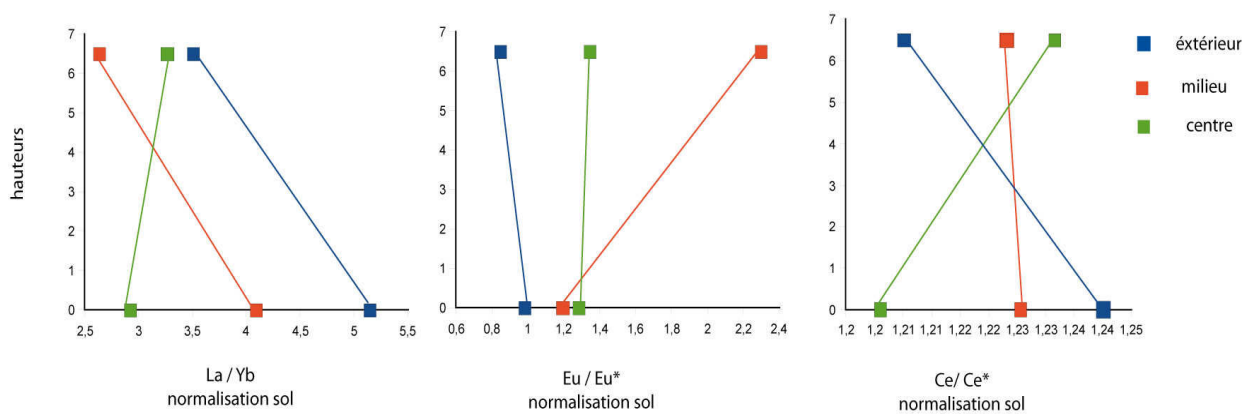


Figure 2.47 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc du hêtre sur plateau du site sur calcaire ; normalisés par rapport au sol.

### Transferts et répartition des TR dans la végétation du site calcaire

La répartition des concentrations des épicéas et des hêtres sur le site calcaire est :

racines (petites, moyennes, larges) > feuilles /aiguilles > tronc.

Les spectres de la végétation, normalisés par rapport au sol, sont enrichis en TR légères. Tous les échantillons présentent une anomalie négative en cérium et dans le cas de ceux du tronc une anomalie en europium positive ou négative. La répartition des TR dans le tronc ne semble pas suivre de répartition systématique. Les hêtres ont des facteurs de transfert, des TR du sol aux racines, plus élevés que ceux des épicéas (*Figure 2.48*).

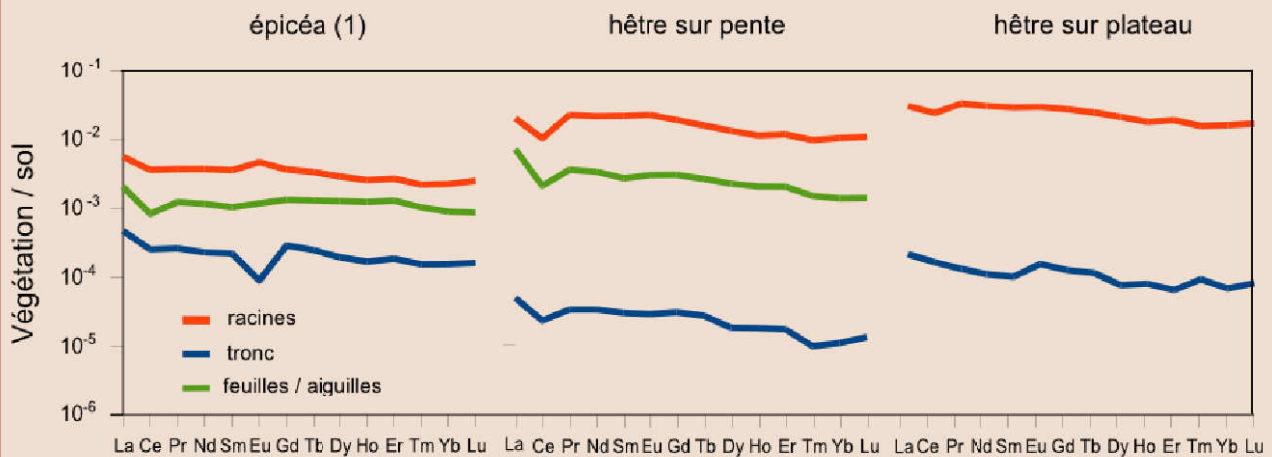


Figure 2.48 : Comparaison des spectres des TR des épicéas et des hêtres sur le site calcaire ; normalisation par rapport au sol.

## 2.2.2 Site sur granite : épicéas et hêtre

- Concentrations dans la végétation du site sur granite

Les concentrations dans les racines des épicéas varient de 27 à 138 ppm de Nd (*Figure 2.49*). Les échantillons de tronc ont les concentrations les plus faibles, de l'ordre d'une vingtaine de ppm de Nd maximum. Les concentrations en TR des hêtres sont plus élevées que celles des épicéas (*annexe 2*). La répartition des concentrations en TR des arbres du site sur granite est la même que celle des arbres du site sur calcaire : racines (petites > moyennes > larges) > feuilles/aiguilles > tronc (*Figure 2.50*).

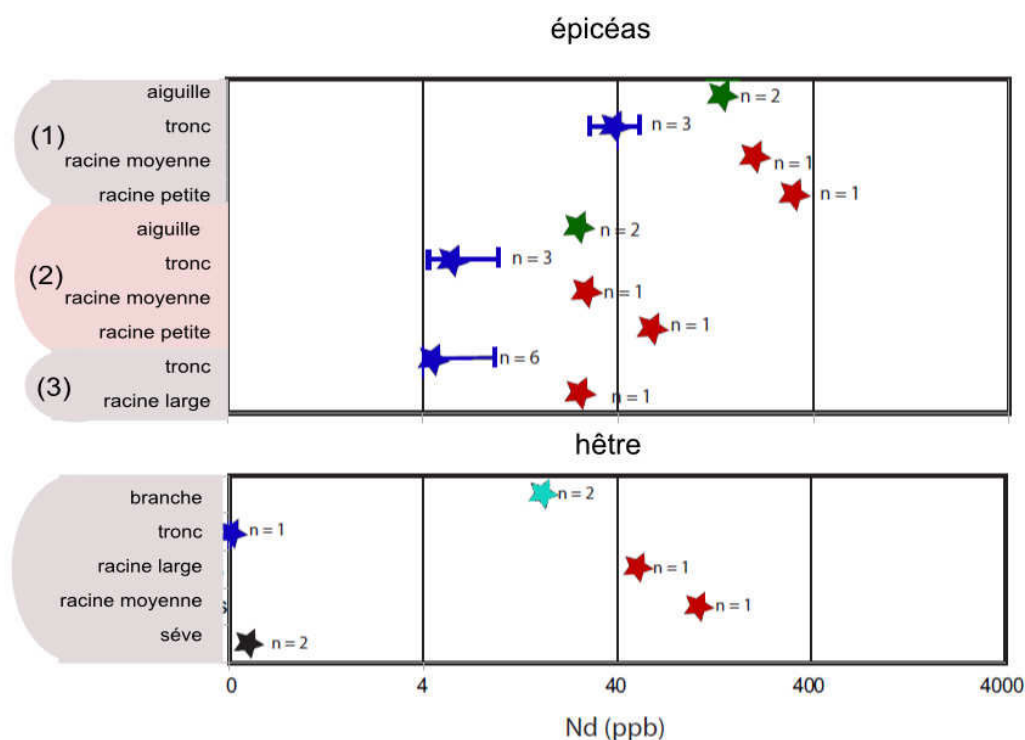


Figure 2.49 : Concentration en Nd des arbres du site sur granite.

- Transfert et répartition des TR pour les épicéas du site sur granite

Les spectres indiquent un enrichissement en TR légères lors de la normalisation au sol et une anomalie positive en europium de tous les échantillons (*Figure 2.50*).

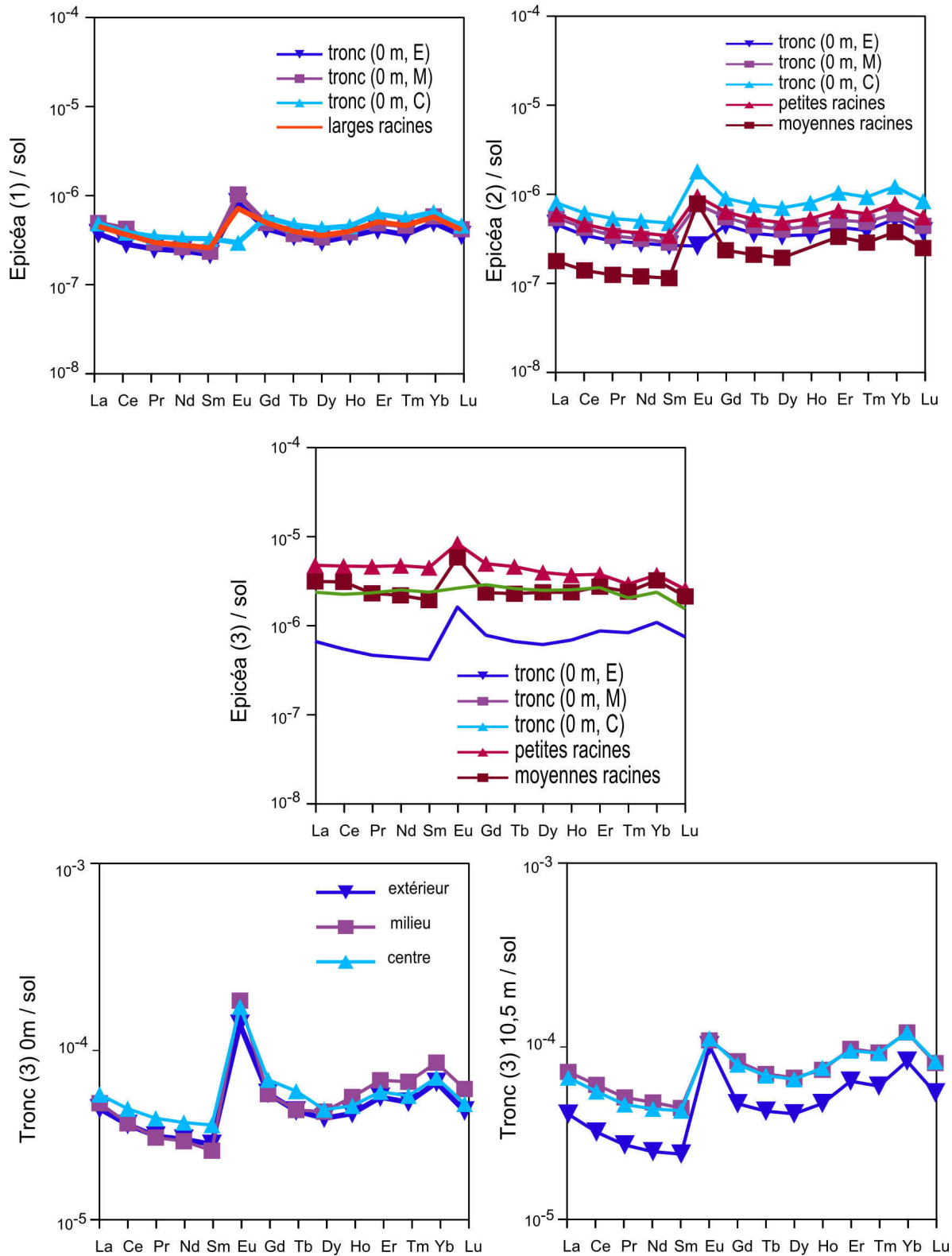


Figure 2.50 : Spectres des TR des épicéas du site sur granite ; normalisation par rapport au sol ;  $n = 1$  pour tous les échantillons.

• **Transfert et répartition des TR pour le hêtre du site sur granite**

Les échantillons présentent une accumulation préférentielle des TR légères et une anomalie positive en europium plus forte pour les branches puis décroissante des feuilles aux racines (Figure 2.51). Une anomalie positive en cérium apparaît au niveau des branches.

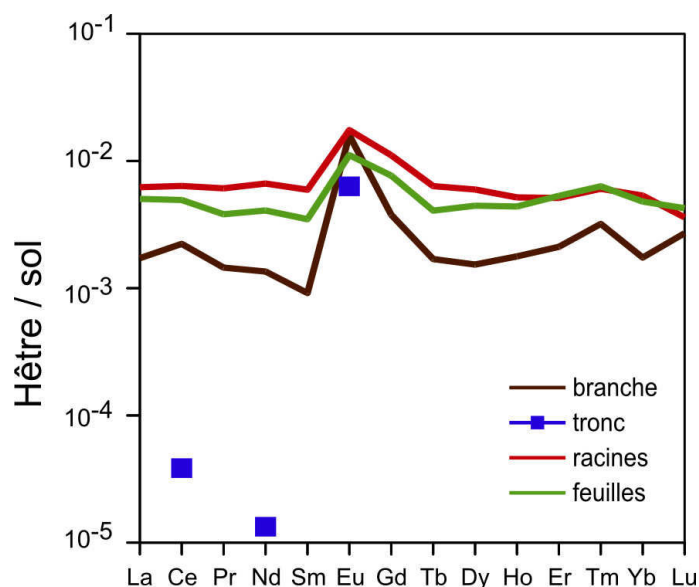


Figure 2.51 : Spectre des TR du hêtre du site sur calcaire ; pour une normalisation par rapport au sol ; branche  $n=2$ , tronc  $n=1$ , racine  $n=1$  et feuille  $n=1$ .

**Transferts et répartition des TR dans la végétation du site sur granite**

Pour le site granitique, les échantillons suivent une répartition semblable à celle du site calcaire :

racines (petites > moyennes > grosses) > feuilles/aiguilles > branches > tronc.

Les spectres des TR des arbres du site sur granite indique une accumulation préférentiellement des TR légères. Tous les échantillons de végétation montrent une anomalie positive en europium, et l'échantillon de branche également une anomalie positive en cérium.



### 2.2.3 Site sur carbonatite : chêne

Les concentrations des racines du chêne sont de 432 ppb de Nd (annexe 3). Le gradient de répartition est racines > feuilles > branches (*Figure 2.52*).

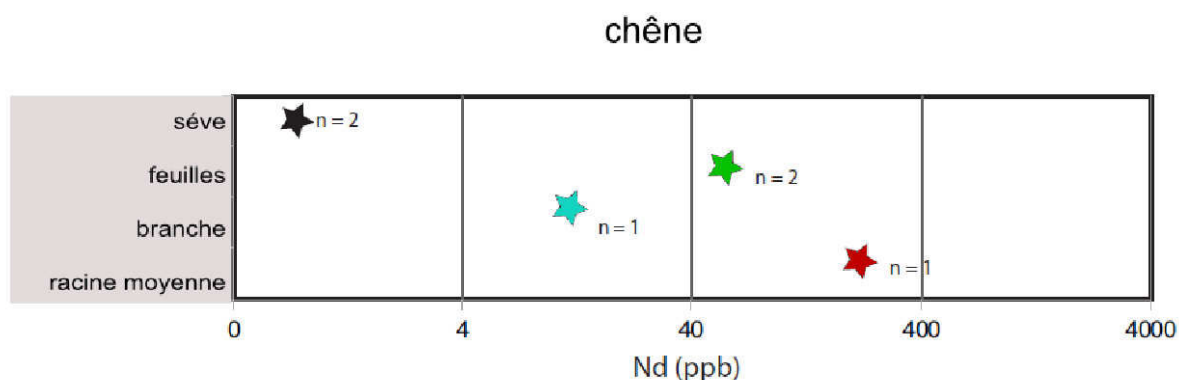


Figure 2.52 : Concentrations en Nd du chêne du site sur carbonatites.

Le spectre des TR présentent une accumulation en TR légères, des anomalies négative en cérium pour les racines et les feuilles et une anomalie positive en europium systématique (*Figure 2.53*).

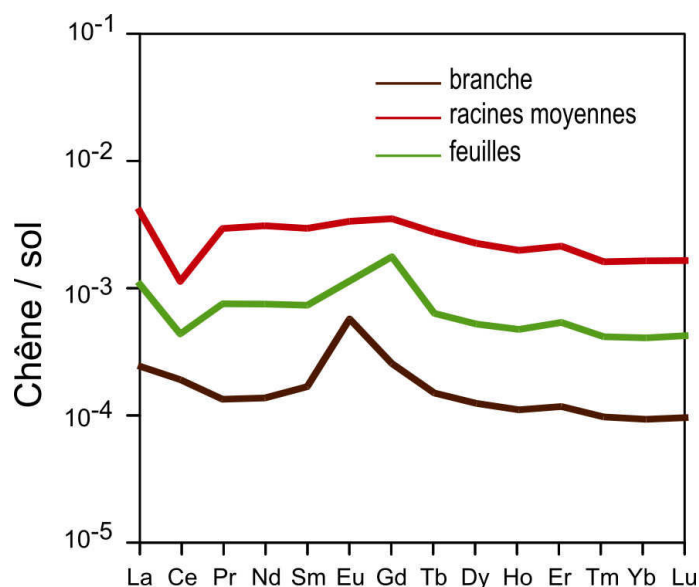
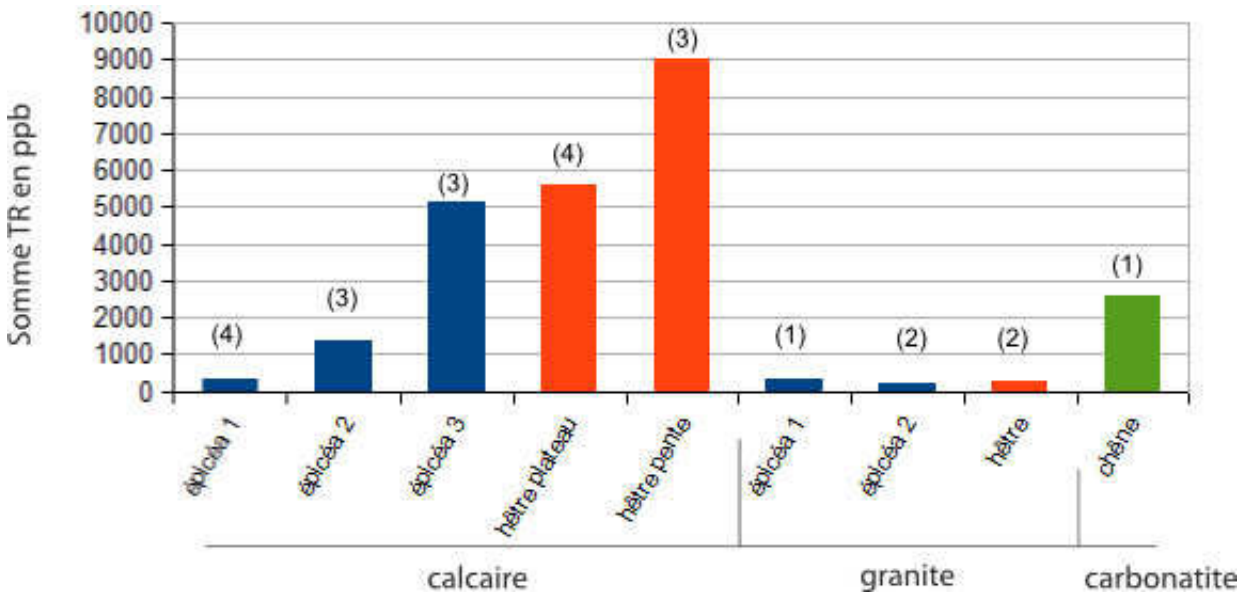


Figure 2.53 : Spectre des TR du chêne du site sur carbonatites ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.

## 2.2.4 Comparaisons des résultats du transfert sol-végétation et de la répartition des concentrations dans la végétation pour les trois sites.

- **Comparaison des concentrations racinaires**

La comparaison des concentrations des racines des arbres met en évidence des concentrations plus élevées dans la végétation du site sur calcaire par rapport à celles mesurées dans la végétation des autres contextes géologiques. Les racines du chêne du site sur carbonatite présentent des concentrations plus importantes que celles des racines des arbres du site sur granite (*Figure 2.54*).



*Figure 2.54 : Sommes des concentrations en TR en ppm des racines de diamètres moyens de la végétation des trois sites ; n=1 pour tous les échantillons.*

- **Comparaison des facteurs de transfert au sein de l'arbre.**

Les concentrations dans la végétation ne sont pas systématiquement liées à la puissance du facteur de transfert du sol aux racines. Ainsi, les racines, caractérisées par les plus faibles concentrations, présentent les facteurs de transfert les plus importants (*Figure 2.55*). Les transferts au sein de l'arbre (des racines au tronc et du tronc aux feuilles) ne permettent pas de montrer de façon évidente des différences de transfert entre la végétation des trois sites.

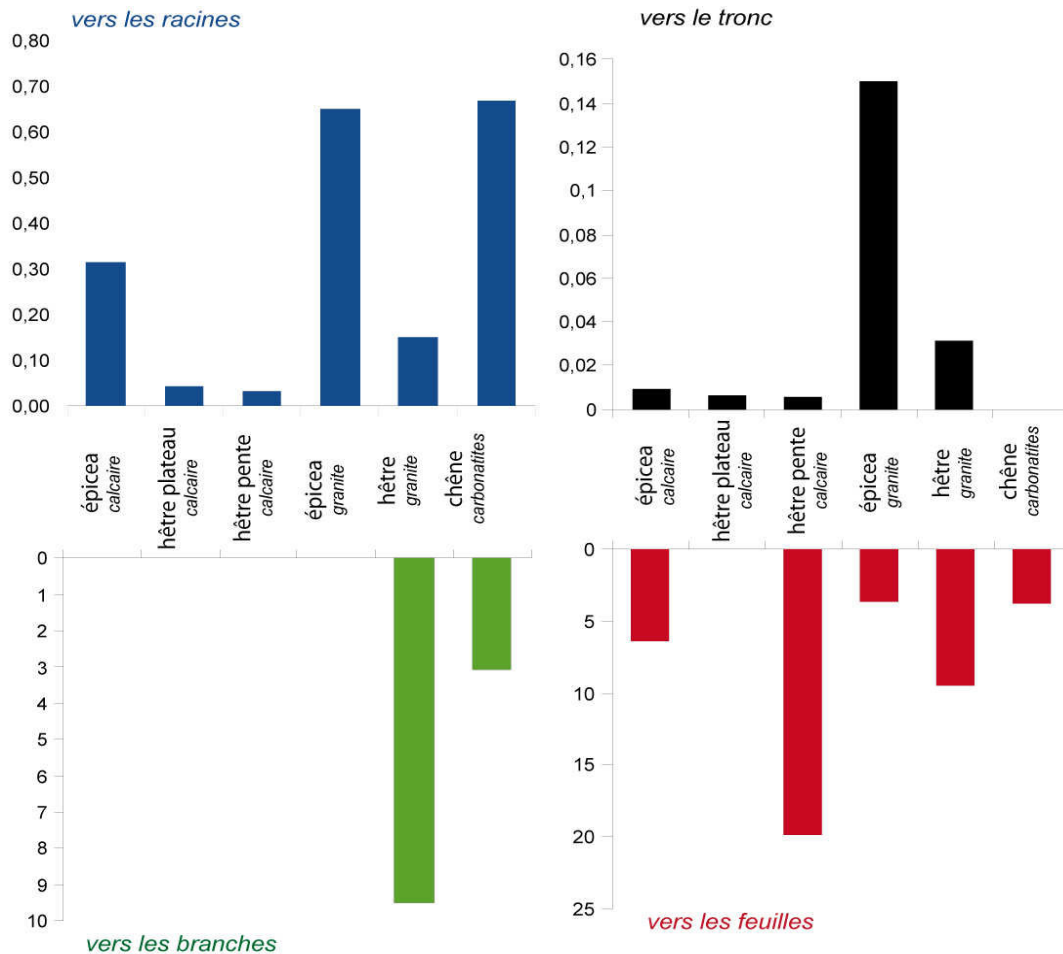


Figure 2.55 : Facteurs de transfert de la végétation des trois sites, vers les racines =  $[TR \text{ racines}] / [TR \text{ sol}]$  ; vers le tronc =  $[TR \text{ tronc}] / [TR \text{ racines}]$  ; vers les branches =  $[TR \text{ branche}] / [TR \text{ tronc}]$  ; vers les feuilles =  $[TR \text{ feuilles} / \text{tronc}]$  ; valeurs moyennes utilisées pour chaque organe.

- **Comparaison des analyses de sèves**

Les concentrations en Nd dans la sève des feuillus varient entre 0,28 et 0,97  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tableau 2.21). Afin de pouvoir comparer les concentrations en TR des racines avec celles de la sève, il convient de comparer l'évolution des rapports aux concentrations le fer, celui ci étant corrélé aux concentrations de TR des racines et de la sève. Pour la végétation du site calcaire le rapport Nd/Fe est dans les racines de  $2 \times 10^{-3}$  et de  $5 \times 10^{-3}$  dans la sève. Pour le site sur carbonatite le ratio est  $20 \times 10^{-4}$  dans les racines et  $7,5 \times 10^{-4}$  dans la sève. Les teneurs en TR sont plus importantes dans les racines que dans la sève.

Tableau 2.21: Concentrations en TR pour les racines et la sève exprimées en ppm pour les racines et en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour la sève.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Hêtre sur plateau, calcaire</b>														
<b>racines</b>	3185	2735	596	2121	390	82	377	51	274	55	158	20	12	18
<b>sève</b>	1,12	2,69	0,07	0,28	0,05	0,24	0,11	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00
<b>Hêtre, granite</b>														
<b>racines</b>	96,27	192,72	22,14	84,14	14,65	4,66	14,78	1,61	7,29	1,22	3,06	0,56	3,15	0,35
<b>sève</b>	1,10	3,59	0,10	0,32	0,05	0,10	0,07	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00
<b>chêne carbonatite</b>														
<b>racines</b>	1274	532	132	432	59	17	63	5,94	26	4,49	13	1,51	9,25	1,37
<b>feuilles</b>	331	204	33	103	14	0,00	31	1,35	5,91	1,06	3,11	0,38	2,26	0,35
<b>sève</b>	2,77	3,70	0,29	0,97	0,15	1,68	0,19	0,02	0,08	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01

Lorsque les échantillons de sève sont normalisés par rapport au sol, les spectres de TR indiquent un enrichissement en TR légère et, des anomalies positives en cérium et europium. (Figure 2.56).

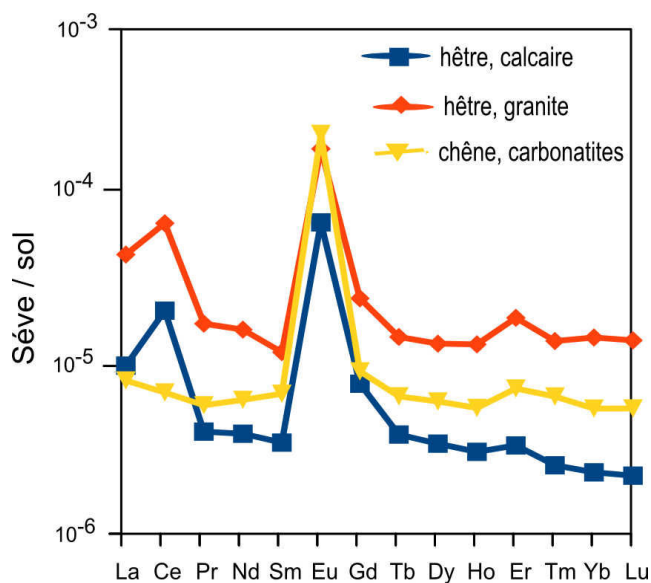


Figure 2.56 : Spectres des TR de la sève des feuillus des 3 sites ; normalisation par rapport au sol ; n=2.

Afin de comparer les différences de fractionnements entre les racines et la sève, les concentrations en TR de la sève sont normalisées par rapport aux racines (*Figure 2.57*). Les spectres de TR, comme précédemment, présentent un enrichissement en TR légères et des anomalies positive en cérium et europium.

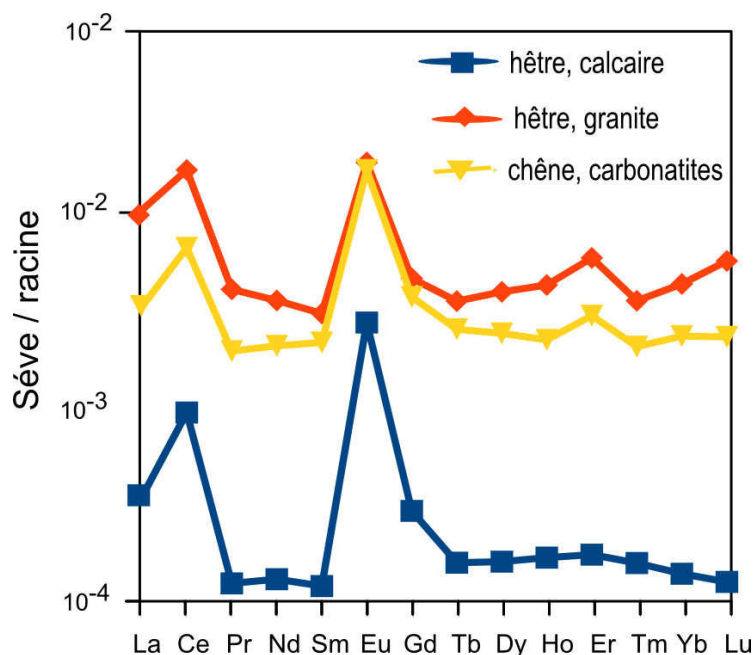


Figure 2.57 : Spectre des TR de la sève des feuillus ; normalisation aux racines,  $n= 2$ .

### 2.2.5 Relations entre les TR et les macro-éléments, les micro-éléments et les éléments traces

Les concentrations de TR des racines des arbres des sites sur calcaire et granite sont corrélées (coefficient de corrélation de Pearson) aux concentrations en Fe et en U (*Tableau 2.22*). Les concentrations en TR légères montrent les coefficients de Pearson (corrélation) les plus élevés pour les corrélations avec ces deux éléments. Les concentrations en TR des racines en provenance du site sur calcaire indiquent également des corrélations avec-Al, Cu et Cs.

Tableau 2.22 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments des racines.

	site calcaire (n = 12)				site granitique (n = 6)			
	Nd	TR légères	TR moyennes	TR lourdes	Nd	TR légères	TR moyennes	TR lourdes
Si	0,53	0,40	0,48	0,44	0,13	0,14	0,16	0,17
Al	<b>0,88</b>	<b>0,89</b>	<b>0,88</b>	<b>0,90</b>	<b>0,71</b>	0,69	0,68	0,66
Mg	0,67	0,67	0,62	0,56	0,62	0,60	0,60	0,57
Ca	0,40	0,36	0,39	0,37	0,43	0,42	0,45	0,45
Fe	<b>0,87</b>	<b>0,92</b>	<b>0,86</b>	<b>0,86</b>	<b>0,95</b>	<b>0,94</b>	<b>0,93</b>	<b>0,92</b>
Mn	0,12	0,34	0,10	0,10	-0,35	-0,37	-0,39	-0,43
K	0,17	0,08	0,11	0,05	0,39	0,38	0,39	0,39
Na	0,58	0,77	0,55	0,55	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,90</b>
P	0,28	0,34	0,21	0,14	-0,20	-0,22	-0,24	-0,26
Sr	0,28	0,44	0,26	0,24	0,43	0,43	0,46	0,46
Ba	-0,12	0,07	-0,14	-0,15	0,32	0,32	0,35	0,34
Zn	0,40	0,51	0,37	0,30	0,55	0,53	0,54	0,50
Cu	<b>0,89</b>	<b>0,92</b>	<b>0,90</b>	<b>0,88</b>	0,50	0,48	0,48	0,48
Co	0,50	0,69	0,47	0,46	0,54	0,52	0,51	0,47
Cs	<b>0,86</b>	<b>0,79</b>	<b>0,88</b>	<b>0,91</b>	0,16	0,14	0,13	0,10
Pb	0,39	0,57	0,37	0,37	-0,38	-0,40	-0,41	-0,45
U	<b>0,78</b>	<b>0,88</b>	<b>0,76</b>	<b>0,73</b>	<b>0,91</b>	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	<b>0,89</b>

Dans le cas des échantillons de racines, des facteurs d'enrichissement par rapport au fer sont étudiés. Ce facteur d'enrichissement permet de déterminer si le fractionnement dans les racines est liées ou indépendantes des variations de la concentration en fer, cette dernière étant corrélée à la concentration en TR des racines. Le facteur d'enrichissement par rapport au fer est :

$$\% \text{ REE / Fe enrichissement } [\%] = 100 * \{[(\text{REE/Fe})_{\text{racine}} - \text{REE/Fe}_{\text{sol}}] / (\text{REE/Fe})_{\text{sol}}\}$$

Les facteurs d'enrichissement mettent en évidence une absorption préférentielle des TR légères par rapport au fer dans les racines. Ils révèlent également la présence d'une anomalie négative en cérium dans les racines issues du site sur calcaire et celle d'une anomalie positive en europium dans les racines provenant du site granitique (*Figure 2.58*).

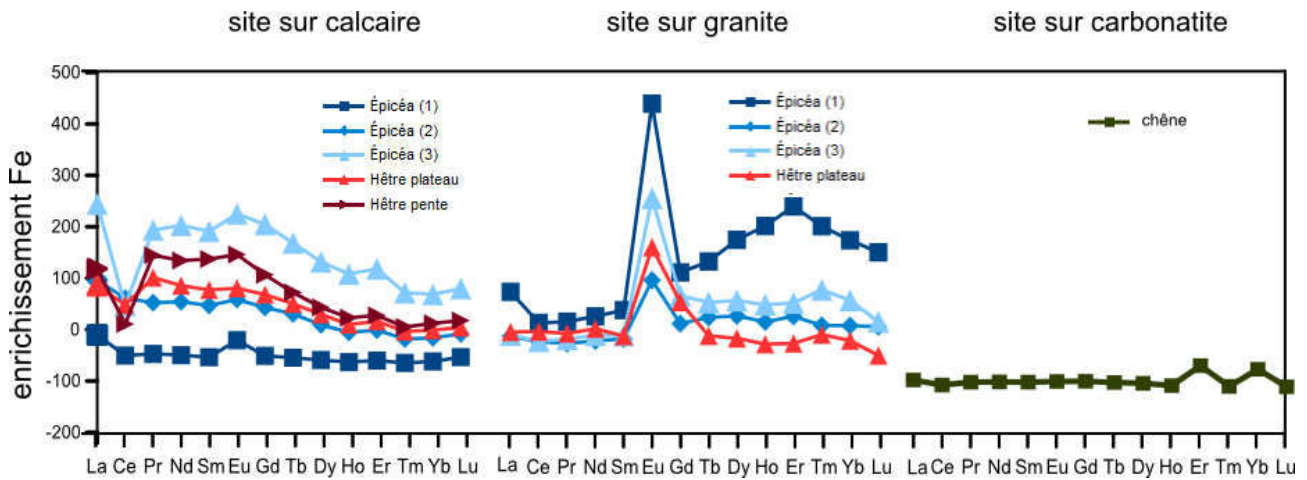


Figure 2.58 : Spectre des enrichissements des TR par rapport au fer pour les racines des arbres des trois sites.

Les concentrations de TR des troncs se caractérisent par une corrélation avec les concentrations de Fe et l'U (Tableau 2.23).

Tableau 2.23 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments du tronc.

	site calcaire (n = 35)				site granitique (n = 11)			
	Nd	TR légères	TR moyennes	TR lourdes	Nd	TR légères	TR moyennes	TR lourdes
Si	0,00	0,02	-0,14	-0,09	0,57	0,55	0,63	0,73
Al	0,55	0,51	0,49	0,58	<b>0,91</b>	<b>0,87</b>	<b>0,87</b>	<b>0,91</b>
Mg	-0,22	-0,25	-0,16	-0,11	0,14	0,11	-0,02	-0,03
Ca	0,34	0,35	0,36	0,34	0,76	0,73	0,71	0,80
Fe	<b>0,84</b>	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,89</b>	<b>0,74</b>	<b>0,73</b>	0,66	<b>0,75</b>
Mn	0,09	0,10	0,25	0,18	0,65	0,65	0,64	<b>0,78</b>
K	-0,22	-0,23	-0,19	-0,12	0,19	0,13	0,15	-0,11
Na	0,38	0,36	0,25	0,40	0,52	0,49	0,56	0,50
P	0,04	0,08	0,03	0,09	-0,11	-0,18	-0,07	-0,16
Sr	-0,06	-0,06	0,08	0,01	0,37	0,33	0,22	0,31
Ba	-0,12	-0,13	0,05	-0,06	0,52	0,49	0,46	0,49
Zn	0,16	0,17	0,28	0,15	0,68	0,66	0,71	0,77
Cu	0,16	0,18	0,15	0,20	0,65	0,61	0,65	<b>0,85</b>
Co	0,10	0,11	0,21	0,19	0,58	0,59	0,62	0,59
Cs	0,34	0,33	0,27	0,43	0,13	0,06	-0,05	-0,07
Pb	-0,01	0,01	-0,05	0,03	-0,16	-0,16	-0,13	-0,20
U	<b>0,88</b>	<b>0,85</b>	<b>0,92</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,95</b>	<b>0,93</b>	<b>0,96</b>

Concernant les corrélations des échantillons de feuilles, un regroupement des échantillons est réalisés pour augmenter la puissance statistique. Les concentrations en TR montrent des corrélations avec les éléments suivants : Si, Al, Ca, Fe Na et Pb (Tableau 2.24).

Tableau 2.24 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments des feuilles.

	Nd	TR légères	TR moyennes	TR lourdes
<b>Si</b>	<b>0,87</b>	<b>0,87</b>	<b>0,88</b>	<b>0,84</b>
<b>Al</b>	<b>0,82</b>	<b>0,84</b>	<b>0,81</b>	<b>0,81</b>
Mg	0,05	0,03	0,09	0,16
<b>Ca</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,91</b>	<b>0,92</b>
<b>Fe</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,96</b>
Mn	-0,70	-0,68	-0,73	-0,75
K	-0,25	-0,27	-0,30	-0,34
<b>Na</b>	<b>0,84</b>	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>	<b>0,71</b>
<b>P</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,77</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,85</b>
Sr	-0,06	-0,06	0,01	0,14
Ba	-0,20	-0,20	-0,13	0,01
Zn	-0,57	-0,59	-0,55	-0,47
Cu	0,76	0,75	0,79	0,78
Co	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
Cs	-0,17	-0,19	-0,14	-0,05
<b>Pb</b>	<b>0,93</b>	<b>0,94</b>	<b>0,93</b>	<b>0,92</b>
U	0,06	0,07	0,00	-0,07

## 2.2.6 Stocks de TR dans la végétation et le sol

La biomasse du sol et de la strate arboricole (racines, tronc et feuilles) est calculée pour cinq des stations forestières : les épicéas, les hêtres sur plateau et pente du site sur calcaire, ainsi que les épicéas et les hêtres du site sur granite. Les sols du granite sont profonds et denses. Malgré de faibles concentrations en TR, ils présentent des stocks de TR comparables à ceux du sol sous les épicéas du site sur calcaire (Tableau 2.25).



Tableau 2.25 : Stock des TR.

	Compartiment	profondeur sol [m]	masse [tonnes/ha]	$\Sigma$ TR [ppm]	stock TR [g/ha]	% du stock total (sol + végétation)		
Site calcaire	épicéa	sol	0,7	10,5	147	1544	99,99%	
			hêtre plateau	végétation		0,6	0,25	0,15
	hêtre pente	sol			0,3	4,6	186	856
			végétation		0,4	0,4	1,1	0,44
Site granite	épicéa	sol		0,4	6,3	258	1625	99,99%
			hêtre	végétation		0,1	1,1	0,11
	épicéa	sol			1	0	7,5	47
			hêtre	végétation		0,3	0,03	0,01
hêtre	sol	1			10,5	96	1008	99,99%
		végétation		0,5	0,26	0,13	0,01%	

Le site sur granite indique un stock de TR dans la végétation plus faible que celui du site sur calcaire, conséquence de concentrations initiales en TR plus faibles et d'une biomasse végétale moins importante. Au sein de la végétation, les TR sont stockées majoritairement dans les racines (de 68 à 99 %), alors que ces dernières constituent le compartiment avec la plus faible biomasse. Enfin, le tronc et les feuilles se caractérisent par des stocks moins importants et ce, malgré la forte biomasse qu'ils représentent comparée à celle des racines (Tableau 2.26).

Tableau 2.26 : Biomasses végétales et concentrations en TR.

	calcaire			granite	
	Épicéa	Hêtraie sur plateau	Hêtraie sur pente	Épicéa	Hêtraie
Biomasse totale [kg/ha]	133200	296410	102470	770450	560949
tronc	98600	241000	83900	566500	431499
racines	25600	53000	18400	147300	100348
feuilles /aiguilles	900	2410	170	56650	4560
[TR totale] en ppb	2008	6678	4828	240	289
tronc	60	74	57	49	24
racines	5345	13281	13317	491	624
feuilles /aiguilles	619		1110	179	218

### 3 Discussion

#### 3.1 Mobilité des TR dans le système roche-sol

##### 3.1.1 Du calcaire au sol brun eutrophe et brun lessivé

Dans la série évolutive des sols carbonatés / sol brunifiés, les sols bruns calcaires présentent un intermédiaire. La décarbonatation part du sommet du profil de sol et progresse vers le bas. En même temps, sont altérés des minéraux primaires riches en fer (biotite et certaines argiles dispersées dans le calcaire) ce qui produit des oxydes ferriques et donne la couleur brune des sols. Les propriétés physiques des sols bruns calcaires sont variables suivant l'épaisseur, la nature de la fraction fine et la quantité de fragments de roche contenue (Duchaufour, 1991). Les différents sols du site montrent des facteurs de transfert différents, alors que les sols du site sur calcaire ont le même type d'accumulation (*Figure 2.10*), malgré leurs propriétés physico-chimiques variables (*Tableau 2.1*). Ceci indique que la roche influence l'accumulation des TR dans les sols. La figure 2.59 met en avant des hypothèses l'influence des phases minérales du calcaire dans l'accumulation des TR dans les sols.

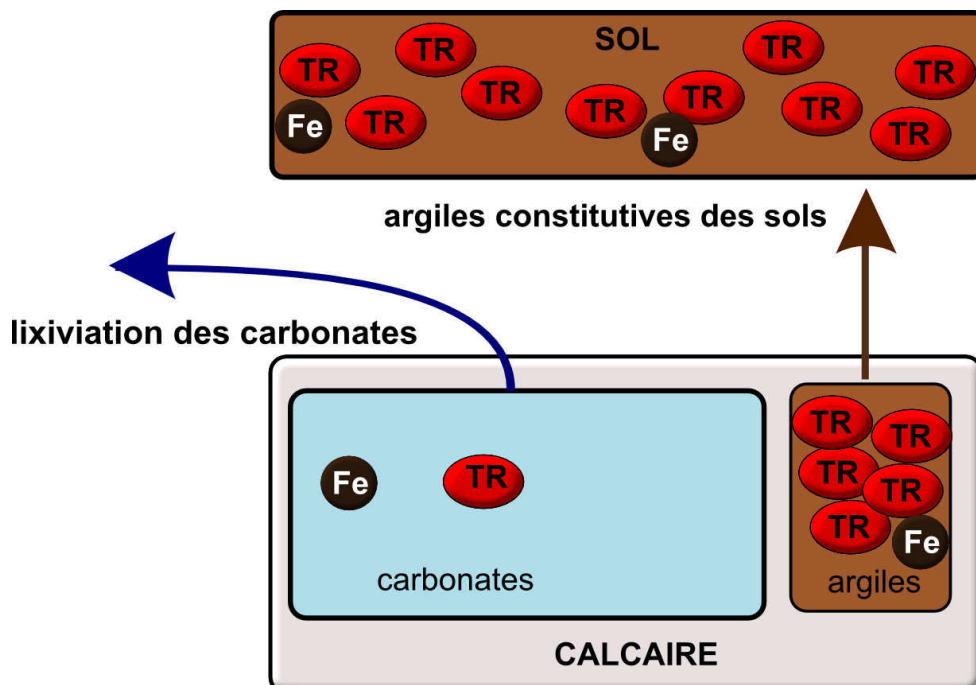


Figure 2.59 : Accumulation des TR dans les sols bruns sur le site calcaire.

Lors de l'altération du calcaire, les carbonates s'altèrent très rapidement et sont dissous, (comme le prouve l'absence de  $\text{CaCO}_3$ ) dans les sols (*Tableau 2.1*). Ils n'ont pas de rôle dominant dans la constitution des sols. Les argiles qui ont de forte teneur en TR (Laveuf et Cornu, 2009) sont dispersées dans le calcaire. Lors de la pédogenèse, les argiles s'enrichissent dans les sols au cours de la dissolution du calcaire, et par conséquent enrichissent les sols en TR. Les argiles contiennent de forte teneur en TR car leur rayon ionique permet une substitution dans leurs couches octaédriques et tétraédriques (Braun *et al.*, 1993). Mais également, car les TR peuvent être adsorbées sur la surface de complexes argileux (Laveuf et Cornu, 2009). Les résultats des corrélations entre les TR et les éléments majeurs des sols sur le site calcaire (*Tableau 2.5*) montrent que les TR sont fortement corrélées avec l'aluminium et le fer. La corrélation avec l'aluminium est en accord avec une absorption des TR par les argiles, tandis que la corrélation avec le Fe suggère plutôt un lien avec les oxydes de Fe. Ces Oxydes sont le produit d'altération de diverses phases minérales primaires. Des corrélations très similaires entre TR, Fe et Al ont été décrites dans des travaux antérieurs où elles ont été interprétées par une fixation combinée des TR par les argiles et les oxydes de fer (Aubert *et al.*, 2001 ; Steinmann *et al.*, 1997 ; Stille *et al.*, 2009).

Les sols sur le site du calcaire présentent un enrichissement en TR lourdes (*Figure 2.11*), comme les sols des différents sites, ce qui indique que l'enrichissement est contrôlé par un facteur commun des sols (voir page 129 : Les constantes dans les transferts roches / sols). Les spectres de TR des sols normalisés par rapport à la roche montrent une forte anomalie positive en europium. Ce phénomène met en évidence que le sol contient des particules d'altération résiduelles riches en Eu des feldspaths, tel que les argiles (Mc Lennan, 1989; Galan *et al.*, 2007). L'anomalie en europium des sols est donc en accord avec l'hypothèse qu'une grande partie des TR des sols proviennent de la fraction argileuse du calcaire. Les spectres des TR de certains sols du site sur calcaire présentent, pour une normalisation par rapport à la roche, également une anomalie négative en cérium. L'étude de Cao *et al.*, (2001) met également cette anomalie dans les sols en évidence. Le cérium est moins soluble que les autres TR à cause de sa forme 4+ en milieu oxydant et serait donc lessivé plus facilement au cours de la pédogenèse.

### 3.1.2 Du granite aux sols bruns acides

La roche mère des deux stations du site sur granite n'est pas identique. Le granite sous les épicéas a subi une altération hydrothermale, et, présente par rapport au granite sous les hêtres un pourcentage en plagioclase plus faible et quasiment pas de biotite (Aubert *et al.*, 2004). Toutefois, les sols bruns acides des deux stations présentent, malgré les différences au niveau de la roche mère, des spectres de TR similaires. Ces spectres ressemblent plus aux spectres de TR du granite qu'à celui des blocs d'aplite présents dans les profils du sol sous les épicéas (*Figure 2.17 et 2.18*). Ceci montre que les TR des sols proviennent du granite et non des filons d'aplite. Les sols bruns acides présentent pour les TR des facteurs de transfert sol/roche proche de 1, ce qui signifie que les TR ne sont pas enrichies lors de la pédogenèse. L'apatite de la roche contenant de fortes teneur en TR ne joue donc pas de rôle constitutif dans ces sols. Les concentrations en TR sont plus élevées dans le sol sous les épicéas que sous les hêtres (*Tableau 2.11*). Cette différence pourrait être expliquée par les teneurs en matière organique des sols, qui sont plus élevées pour le sol sous les épicéas que celui sous les hêtres (*Tableau 2.9*), la matière organique pouvant complexer les TR (Pourret *et al.*, 2007). Cette différence peut aussi s'expliquer par le fait que le sol sous les hêtres est aussi plus podzolisé, par conséquent il contient moins d'argiles et d'oxydes de fer, qui sont d'après les données des phases contenant de fortes teneurs en TR.

D'autre part, les spectres des sols présentent, comme pour le site sur calcaire, un enrichissement en TR lourdes par rapport à la roche mère (*Figure 2.18*). Cet enrichissement peut s'expliquer par une plus grande solubilité des TR légères, comme pour les autres sols des différents sites, mais également par l'apport lors de la pédogenèse de minéraux riche en TR comme le zircon. Les sols des deux stations du site sur granite montrent, dans la normalisation par rapport à la roche, une légère anomalie positive en Eu. Ce type d'anomalie indique, comme pour les sols sur calcaire un enrichissement en feldspath ou de ses produits d'altération pendant la pédogenèse.

Les sols suggèrent, comme pour le site sur calcaire, une augmentation des concentrations en TR avec la profondeur (*Figure 2.19*), hormis pour l'horizon de surface du sol des épicéas, mais ce dernier contient de fortes concentrations en matière organique, qui peuvent expliquer les concentrations plus importantes en surface.

### 3.1.3 Des carbonatites au sol brun eutrophe

La comparaison du spectre issu des analyses effectuées pour ce manuscrit et de ceux de l'étude de Hornig-Kjarsgaard (1998) présente un fractionnement identique (*Figure 2.60*).

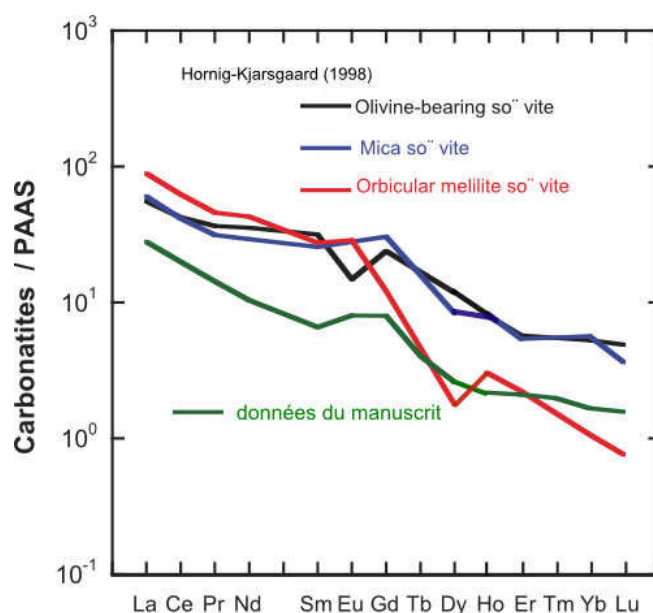


Figure 2.60 : Spectre de TR des carbonatites du site du Kaiserstuhl, résultats de ce manuscrit et ceux de l'étude de Hornig-Kjarsgaard (1998).

Les carbonatites sont des roches volcaniques carbonatées issues d'un magma résiduel. Elles sont pour cette raison fortement enrichies en TR et particulièrement en TR légères (Hornig-Kjarsgaard, 1998). Lors de la précipitation des minéraux dans le magma, les TR ne sont pas intégrées. Le magma résiduel, dont sont issues les roches carbonatiques, est par conséquent riche en TR et en particulier en TR légères. Les carbonatites du Kaiserstuhl sont composées majoritairement de calcite (65 à 87 %) et d'apatite (environ 5 %). Cette composition expliquerait la forme générale du spectre (*Figure 2.61*) (Wall *et al.*, 2008). Les sols des carbonatites présentent un facteur de transfert sol/roche de 0,5 environ (*Figure 2.25*). Il y a donc une perte de TR pendant la pédogenèse. Les spectres de TR des sols normalisés à la roche montrent, comme pour les autres sites, un transfert préférentiel des TR lourdes. Cet enrichissement en TR lourdes est discuté dans le chapitre suivant.

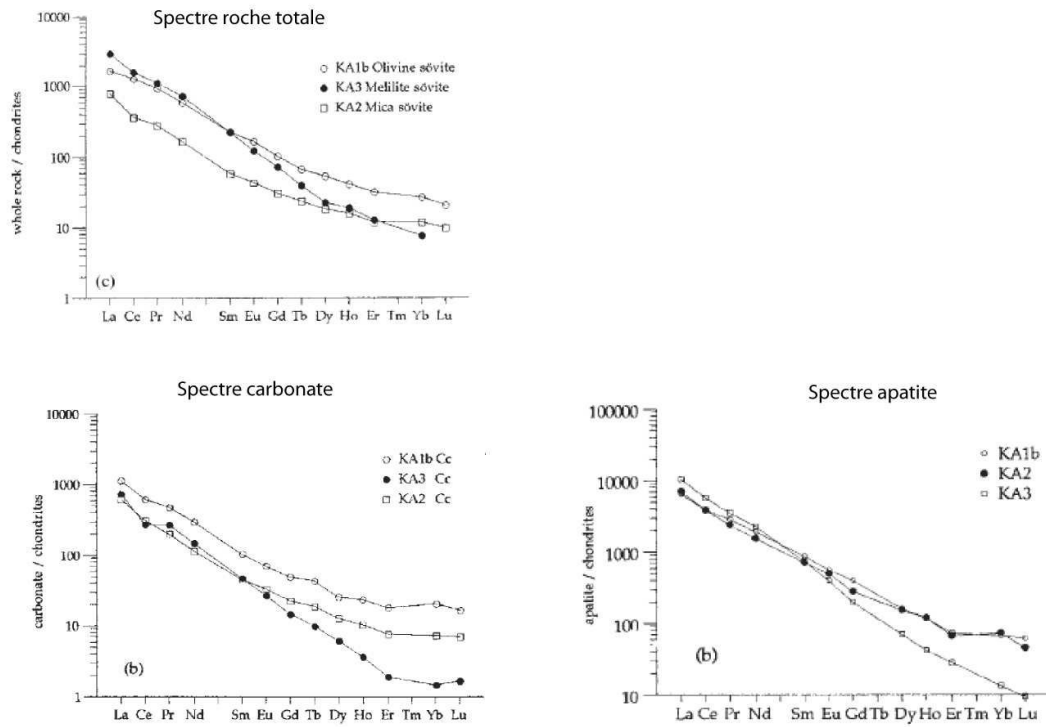


Figure 2.61 : Spectres de TR des principales phases minérales des carbonatites du Kaiserstuhl normalisés par rapport aux chondrites (Hornig-Kjarsgaard, 1998).

### 3.1.4 Les constantes dans les transferts de la roche / sol

- **Origine de l'enrichissement en TR lourdes dans les sols**

Pour les sols des trois sites, les TR lourdes sont enrichies par rapport aux TR légères (*Figure 2.27*) malgré une minéralogie très différente des roches de chaque site. Plusieurs études indiquent que les TR légères seraient plus facilement lessivées, en raison de leur plus grande mobilité, lors de la pédogenèse (Öhlander *et al.*, 1996; Harlavan *et al.*, 2009). Par conséquent les TR lourdes s'accumulent préférentiellement dans les sols. De plus, les résultats pour les sols des sites sur calcaire et sur granite, montrent que les TR sont probablement majoritairement liées à des oxydes de fer (*Tableau 2.5 et 2.13*). Ceci laisse penser que l'enrichissement en TR lourdes des sols est lié à un enrichissement des TR lourdes de ces oxydes de fer (*Figure 2.62*). Cet enrichissement en TR lourdes a été décrit par Öhlander *et al.*, (1996) pour des sols sur des moraines en Suède. Les extractions séquentielles réalisées par Land *et al.* (1999) sur ces mêmes sols montrent que ce fractionnement était en effet lié à un enrichissement des TR lourdes de ces oxydes. Ces mêmes auteurs prouvent que les ruisseaux à proximité ont des spectres de TR enrichis en TR légères et en concluent que la plus grande mobilité des TR légères était liée à la fixation préférentielle des TR lourdes dans les oxydes de fer.

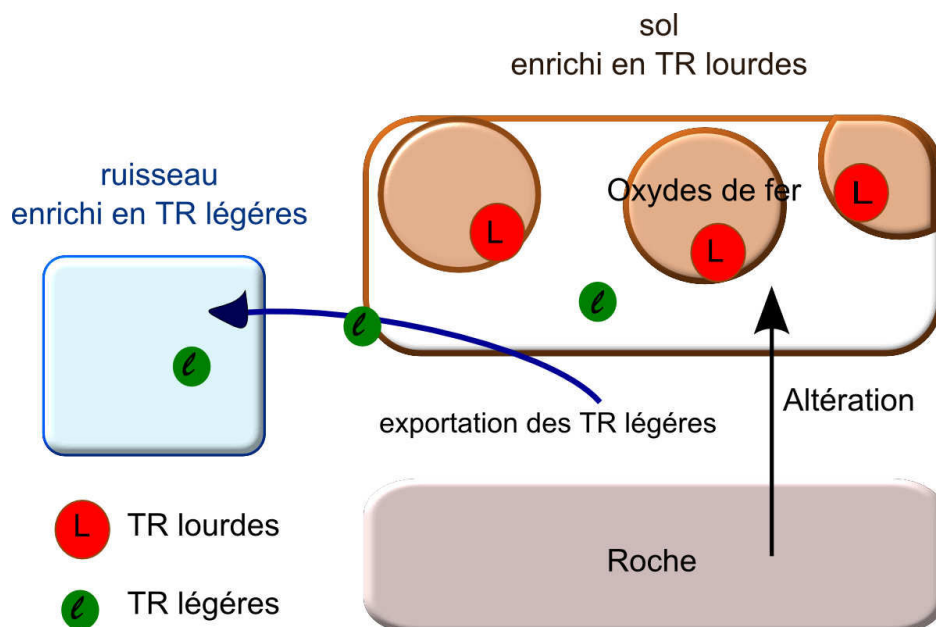


Figure 2.62 : Mécanisme d'enrichissement systématique en TR lourdes dans les sols.

- **Origine de la répartition verticale des concentrations en TR dans les sols**

Les sols des trois sites présentent tous une répartition des concentrations en TR verticale avec de plus fortes concentrations en profondeur, et de plus faibles en surface. Des paramètres physico-chimiques, récurrents à travers les résultats sur les trois sites et présentés dans la littérature peuvent expliquer cette répartition verticale (*Figure 2.63*).

**Le pH** : plus le pH est acide plus les TR sont mis en solution, et plus elles sont exportées du système sol. Les sols présentent sur les trois sites, des pH plus acides en surface sous influencé de l'activité biologique. Les TR sont donc plus lessivables en surface en raison de pH acides, donc les concentrations plus faibles.

**Les oxydes** : Les différents résultats de l'étude suggèrent l'importance des oxydes dans la répartition des concentrations de TR, car elles sont les phases contenant majoritairement les éléments. La répartition des oxydes dans les sols suit une répartition verticale avec de fortes concentrations en profondeur, qui implique également la verticalisation des concentrations en TR.

S'ajoute à ces paramètres physico-chimiques les phénomènes de lessivage et de lixiviation ainsi qu'un facteur spatial : les sols en profondeur sont plus facilement alimentés en TR par la roche.



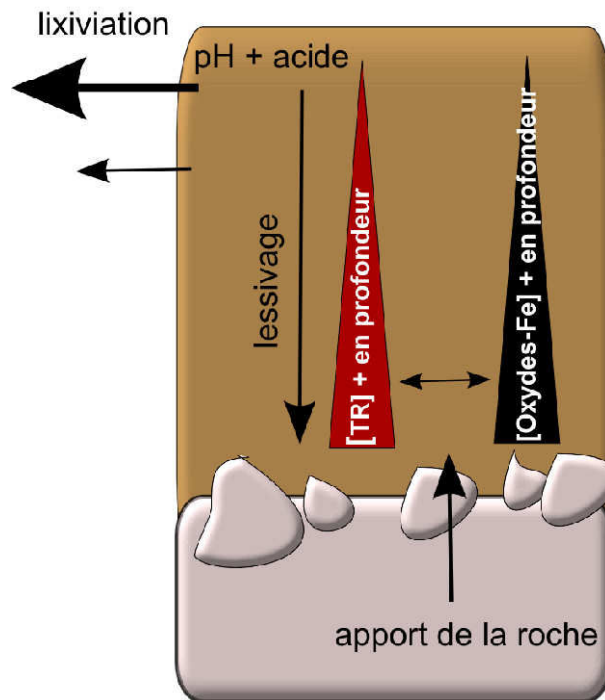


Figure 2.63 : Facteurs influençant la répartition verticale des TR dans les sols.

### 3.1.5 Transferts des TR à l'interface sol eau du sol

Les facteurs de transferts des TR eaux du sol - sol des trois sites sont similaires, malgré la grande variabilité des teneurs dans les sols et les roches mères (Figure 2.30). Ceci suggère que les teneurs en TR dans l'eau du sol sont surtout contrôlées par la solubilité des TR, qui dépend à la fois de la composition en éléments majeurs et en carbone organique dissous de l'eau (formation de complexes dissous), ainsi que de paramètres physico-chimiques tels que le pH (Stumm et Morgan ; 1996).

Les plus fortes concentrations en TR analysées sont celles des eaux des horizons de sols les plus acides. Le pH est donc un facteur régulant les teneurs en TR des eaux du sol. Les spectres de terres rares de l'eau du sol, pour tous les sites, sont légèrement enrichis en terres rares lourdes, en raison d'une plus grande stabilité avec les complexes organiques dissous. Les TR légères sont donc plus mobiles, et exportées ou rendues disponibles pour les plantes. Les spectres des eaux du sol des

sites normalisés par rapport au sol, indiquent une variation de comportement de l'Eu et du Ce (*Figure 2.30*). L'anomalie positive en Eu des eaux du sol de la hêtraie du site sur le granite peut être reliée à l'altération des feldspaths. Les eaux du sol du site sur calcaire montrent une anomalie négative en cérium. Ceci peut être expliquée par l'état d'oxydation de +4 du Ce en milieu oxydant, ce qui le rend moins soluble que les autres TR (Braun *et al.*, 1990 ; Henderson 1984 ; Koeppenkastrop et de Carlo 1992). L'absence d'une anomalie négative en cérium pour les eaux du sol du site sur granite peut-être expliqué par le pH plus acide du sol, ce qui compense probablement la plus faible solubilité du cérium 4+.

## **3.2 Transferts des TR à l'interface sol-plante**

Ce paragraphe explique les paramètres influençant le transfert des TR du sol aux racines ainsi que les mécanismes physiologiques mis en place par la végétation qui permettent l'absorption des TR par la végétation.

### **3.2.1 Influence du pH sur l'intensité de l'absorption végétale**

De fortes concentrations dans les sols n'assurent pas que le transfert et les concentrations des racines soient importants. Par exemple, le sol sous les épicéas (pour la même espèce végétale) du site sur granite (*figure 2.27*) présente de plus faibles concentrations en TR que ceux du site sur calcaire, pourtant le transfert des TR vers la végétation est plus fort. Ce sol se caractérise par rapport aux sols du site sur calcaire, par un pH plus acide. Ceci peut suggérer que le pH du sol influence fortement l'absorption racinaire des TR. Ce phénomène est connu pour d'autres éléments traces que les TR (Hopkins 2003), or les TR dans les racines présentent certaines corrélations avec ces éléments (*Tableau 2.22*).

### **3.2.2 Les mécanismes de l'absorption racinaire**

Les résultats montrent pour les sols et les racines des trois sites des corrélations entre les TR, le Fe et l'U (*Tableau 2.5 ; 2.13 et 2.22*). Ces corrélations sont absentes dans les eaux du sol. Pareillement, les spectres de TR des sols et des racines sont similaires, mais différents des spectres de l'eau du sol. Il semble donc que les TR présentes dans les racines ne proviennent pas de l'eau du sol, mais directement de particules d'oxydes de Fe. Le Fe est un élément nutritif essentiel pour les végétaux. Le fer étant naturellement peu disponible dans le milieu naturel, les plantes ont mis en place des stratégies permettant son absorption (Hopkins 2003), et les résultats suggèrent que les TR sont absorbées via ces mécanismes.

Une première stratégie, mise en place par certaines plantes, consiste à sécréter des enzymes qui forment des complexes dissous avec le fer  $3+$  par chélation : les sidérophores. Une fois le fer complexé, les sidérophores sont reconnus et importés au sein de la racine (*Figure 2.67*). La corrélation entre TR et Fe dans le continuum sol/-racines amène l'hypothèse que les TR pourraient

être absorbées via les sidérophores (*Figure 2.64*). Des travaux antérieurs ont montré que d'autres éléments traces comme l'uranium, qui sont corrélés avec les TR (*Tableau 2.22*), peuvent également bénéficier de cette voie d'absorption (Reichman et Parker 2005). Si pour le règne végétal l'effet des sidérophores sur les TR n'est pas clairement étudié, une étude sur les bacilles *pseudomonas* démontre la capacité des sidérophores déféroxamines à complexer les TR (Yoshida *et al.*, 2004).

Une autre stratégie des plantes pour absorber les éléments peu solubles est la mise en solution, via une acidification du sol au niveau de la rhizosphère, par des acides organiques et la respiration racinaire. Ces acides sont émis par la plante et permettent de mettre en solution à l'origine des éléments comme le Fe. Les TR issues des oxydes de Fe seraient alors également mises en solution et absorbées sous forme d'ions libres par les racines (Han *et al.*, 2003 ; Zang *et al.*, 2009) (*Figure 2.65*). L'étude de Ding *et al.*, 2005b met en évidence que l'augmentation de ses acides organiques, augmenteraient l'absorption des TR par la plante en particulier les TR légères.

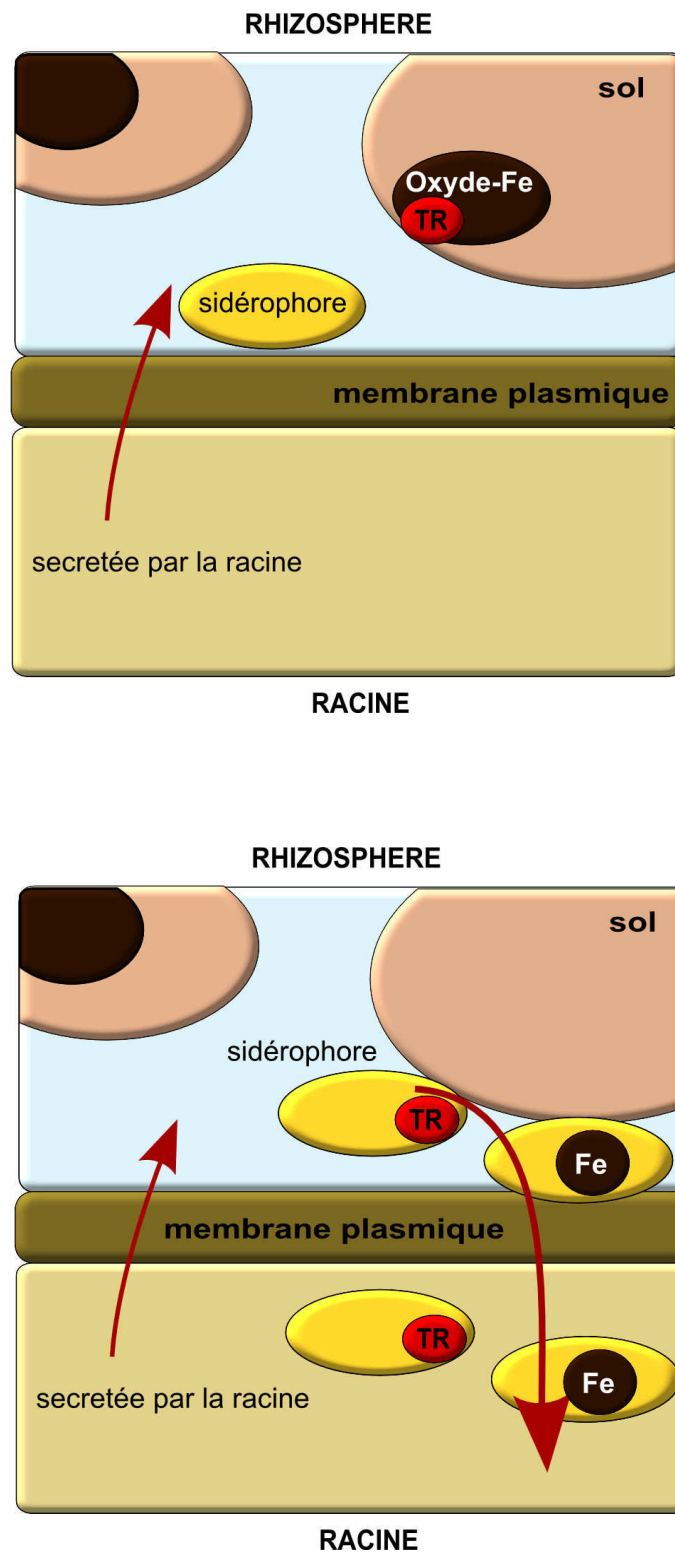


Figure 2.64 : Absorption du Fe et des TR par le système racinaire par sécrétion de sidérophores, inspiré par Hopkins (2003).

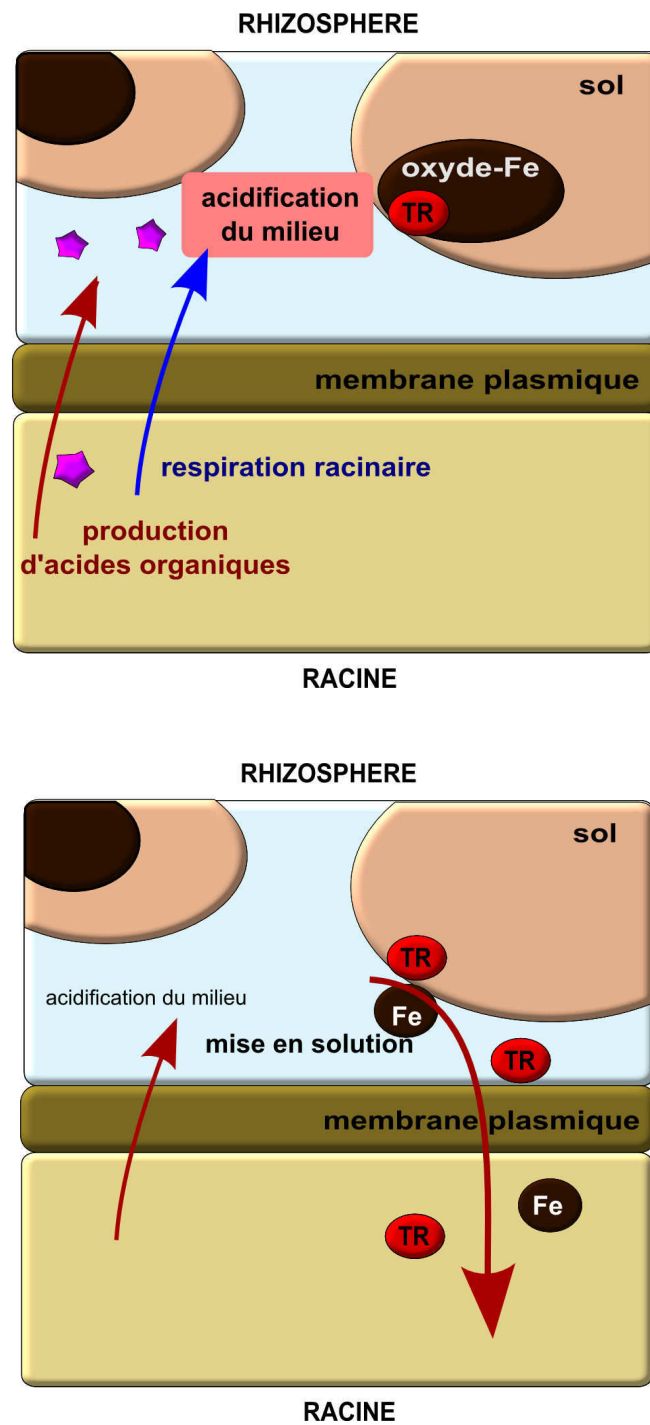


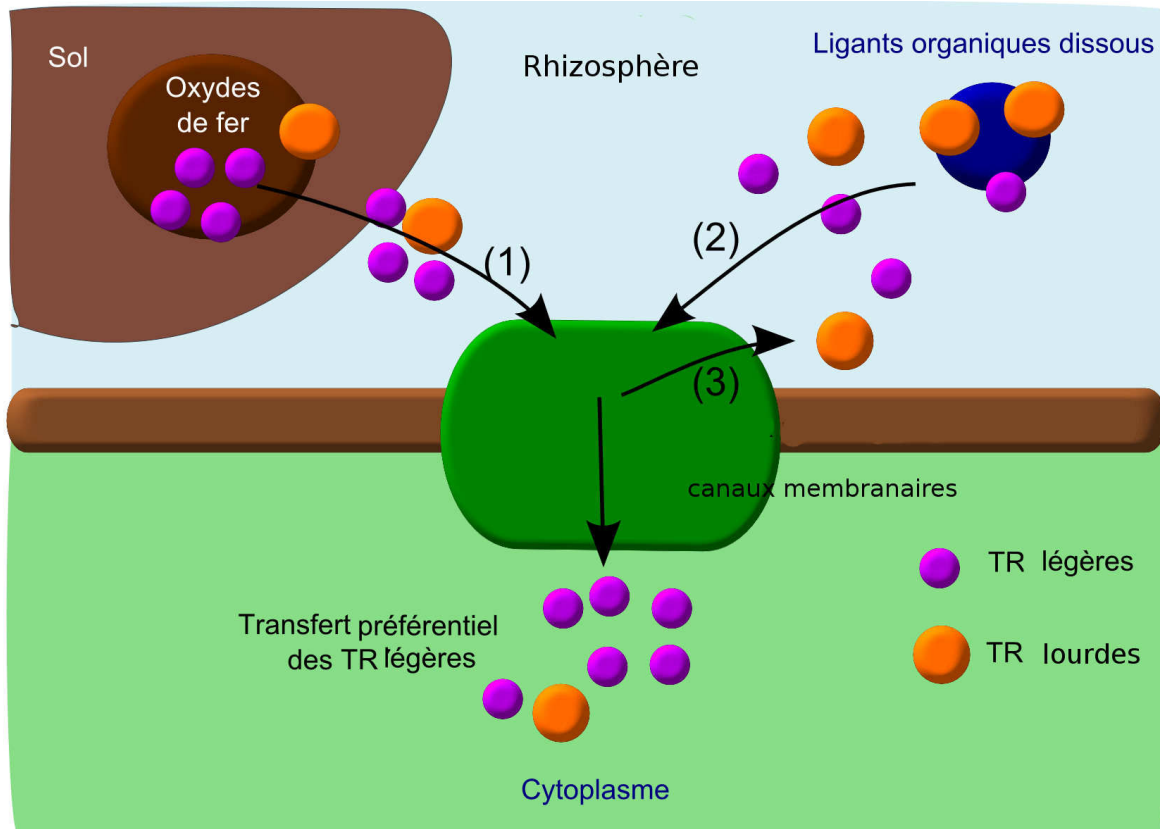
Figure 2.65 : Absorption des TR via une baisse du pH par des acides organiques sécrétés par les racines.

### **3.2.3 Le fractionnement des TR lors de l'absorption**

Les spectres des TR des racines des trois sites montrent par rapport au sol et à l'absorption du Fe un enrichissement en TR légères (*Figure 2.57*). Un tel fractionnement a déjà été mis en évidence en milieu naturel dans des travaux antérieurs (Fu *et al.*, 2001 ; Lian *et al.*, 2008 ; Stille *et al.*, 2006, Wyttenbach *et al.*, 1998). Une première explication pourrait être liée à la complexation préférentielle des TR lourdes avec les oxydes de fer (*Figure 2.66 (1)*), ce qui rendrait les TR légères plus mobiles. Toutefois cette hypothèse seule ne permet pas d'expliquer que les TR légères s'accumulent plus que le Fe. Un autre mécanisme pourrait s'ajouter à ce phénomène. Ding *et al* (2006c), dans une étude expérimentale avec des pousses de soja en milieu hydroponique, constatent que cet enrichissement en TR légères se renforçait lorsqu'ils augmentaient la concentration en ligands organiques dans la solution hydroponique. Ces auteurs en déduisaient que les plantes préféraient absorber les TR légères qui restent en majorité à l'état d'ion libre plutôt que les TR lourdes qui forment en priorité des complexes organiques dissous (*Figure 2.66 (2)*). Cette préférence pour les ions libres serait due au rayon ionique plus faible pour les ions libres que pour les complexes organiques.

Ce mécanisme à l'origine de l'enrichissement en TR légères pourrait aussi fonctionner dans le cas de la stratégie liée à la sécrétion de sidérophores. En effet, l'étude de Yoshida *et al*, (2008) montre que l'interaction des TR avec les sidérophores suit le même schéma qu'avec d'autres ligands organiques, c'est-à-dire une plus grande stabilité des complexes organiques dissous avec les TR lourdes. La présence de sidérophores mènerait donc pareillement à une absorption préférentielle de TR légères par les végétaux car disponibles sous forme d'ions libres. Cette sélection se fait probablement au niveau des membranes cellulaires des racines.

Une sélectivité de la membrane cellulaire des racines est aussi envisageable via les canaux et les transporteurs (*Figure 2.66 (3)*), ainsi que l'action des bactéries par exemple *Pseudomonas aeruginosa* qui selon l'étude d'Aouad en 2006 pourrait aider à l'absorption préférentielle des TR légères.



- (1) Les TR légères sont plus mobilisées et assimilées que les TR lourdes qui sont complexées aux oxydes de Fer du sol
- (2) les TR lourdes complexes mises en solution se lient aux complexes dissous organiques, les TR légères sont sous formes d'ions libres assimilables.
- (3) possible sélectivité des canaux ioniques de la membrane racinaire.

*Figure 2.66 : Mécanismes pouvant expliquer l'enrichissement en TR légères dans le système racinaire.*

Le cérium et l'euprium présentent également un comportement différents par rapport aux autres TR lors de l'absorption par la végétation. Le cérium, dans certains contextes, par exemple sur le site du calcaire (*Figure 2.57*), est moins absorbée que les autres TR. Comme pour les transferts sol - eau du sol, l'explication est probablement liée à la plus faible solubilité du cérium 4+ par rapport aux autres TR de charge trivalente. Les racines des arbres sur le site sur granite montrent un enrichissement en euprium (*Figure 2.49 et 2.50*). Une telle anomalie a déjà été décrite par Ding et al., (2006a) qui l'expliquent par la précipitation de particules de phosphates enrichies en euprium dans les organes des plantes. Toutefois, des phosphates avec une anomalie en euprium n'ont jamais



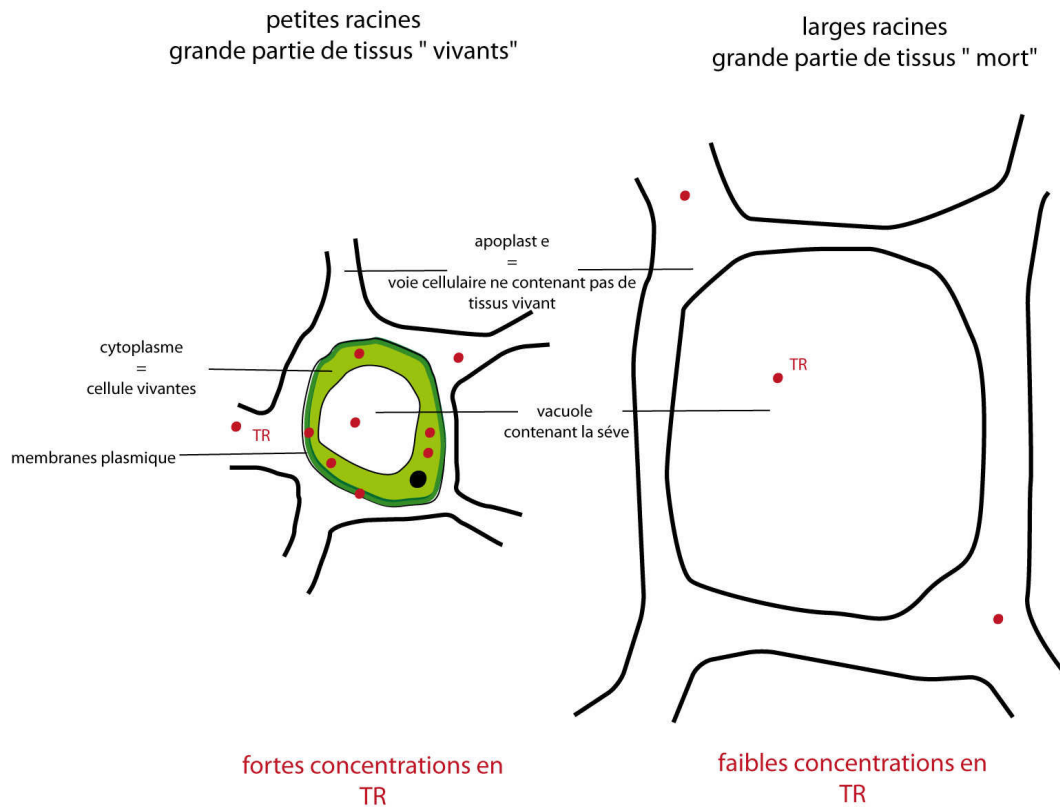
été décrits dans la littérature. C'est pour cette raison que l'hypothèse de Stille *et al.* (2009) qui attribue l'absorption préférentielle de l'euporium à un déficit en calcium dans les sols, semble plus pertinente. En effet, les deux éléments ont des rayons ioniques très proches (Shannon, 1976) et par conséquent l'euporium peut se substituer au calcium dans les plantes (Shtangeeva et Ayrault, 2007 ; Zeng *et al.*, 2003). L'anomalie positive en euporium des végétaux du site sur granite serait donc la conséquence d'une carence en calcium.

### 3.3 Accumulation et translocation des TR dans les végétaux

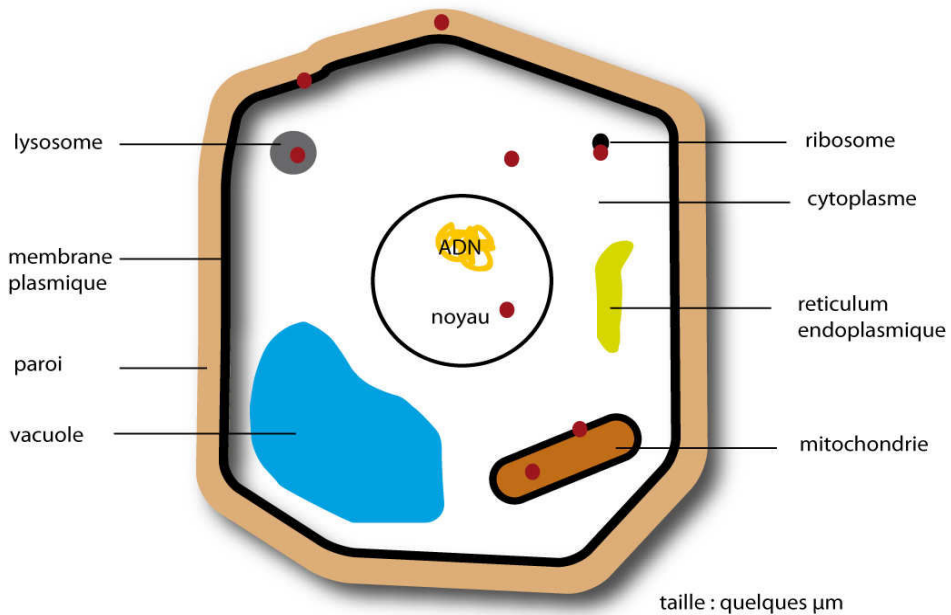
#### 3.3.1 Accumulation dans les racines

Les résultats comparant les concentrations en TR dans les racines et dans la sève montrent que les TR analysées sont en partie des TR fixées et accumulées dans les racines (*Figure 2.56*). Hao *et al.*, (1998), mettent en évidence que les concentrations dans les racines augmentent avec le temps, ce qui confirme une accumulation possible dans les tissus racinaires.

Les racines des échantillons des trois sites présentent, comme dans la littérature (Wang *et al.*, 2003a ; Fu *et al.*, 2001) des concentrations importantes en TR par rapport aux organes aériens. Les concentrations des racines pour tous les sites suivent un gradient de répartition : petites racines > racines moyennes > grandes racines. Cette répartition est identique à celle de l'uranium qui est à 99% stocké dans les racines (Straczek *et al.*, 2010 ; Eapen *et al.*, 2003), et en particulier dans les petites racines (Thiry *et al.*, 2005). Il est corrélé aux TR dans les racines (*Tableau 2.22*). Cette répartition entre petites et grandes racines s'explique par leur différence de structure. Les grandes racines contiennent beaucoup plus de tissus «morts» qui servent de conduits pour la circulation de la sève. Les concentrations mesurées dans les grandes racines correspondraient plus aux teneurs de la sève circulante. À la différence des analyses montrant des concentrations en TR des petites racines plus élevées correspondraient à la fixation des TR dans les tissus du cytoplasme (*Figure 2.67*). Au sein des cellules du cytoplasme les TR peuvent se retrouver à plusieurs endroits (*Figure 2.68*) : au niveau des membranes des différents organites (chloroplaste, mitochondrie; Gao *et al.*, 2003), au niveau de la membrane plasmique et des plasmalemmes des cellules, au niveau des organites même comme les mitochondries (Bayer et Bayer 1991 ; Dong *et al.*, 2009), et au niveau des lysosomes et endosomes.



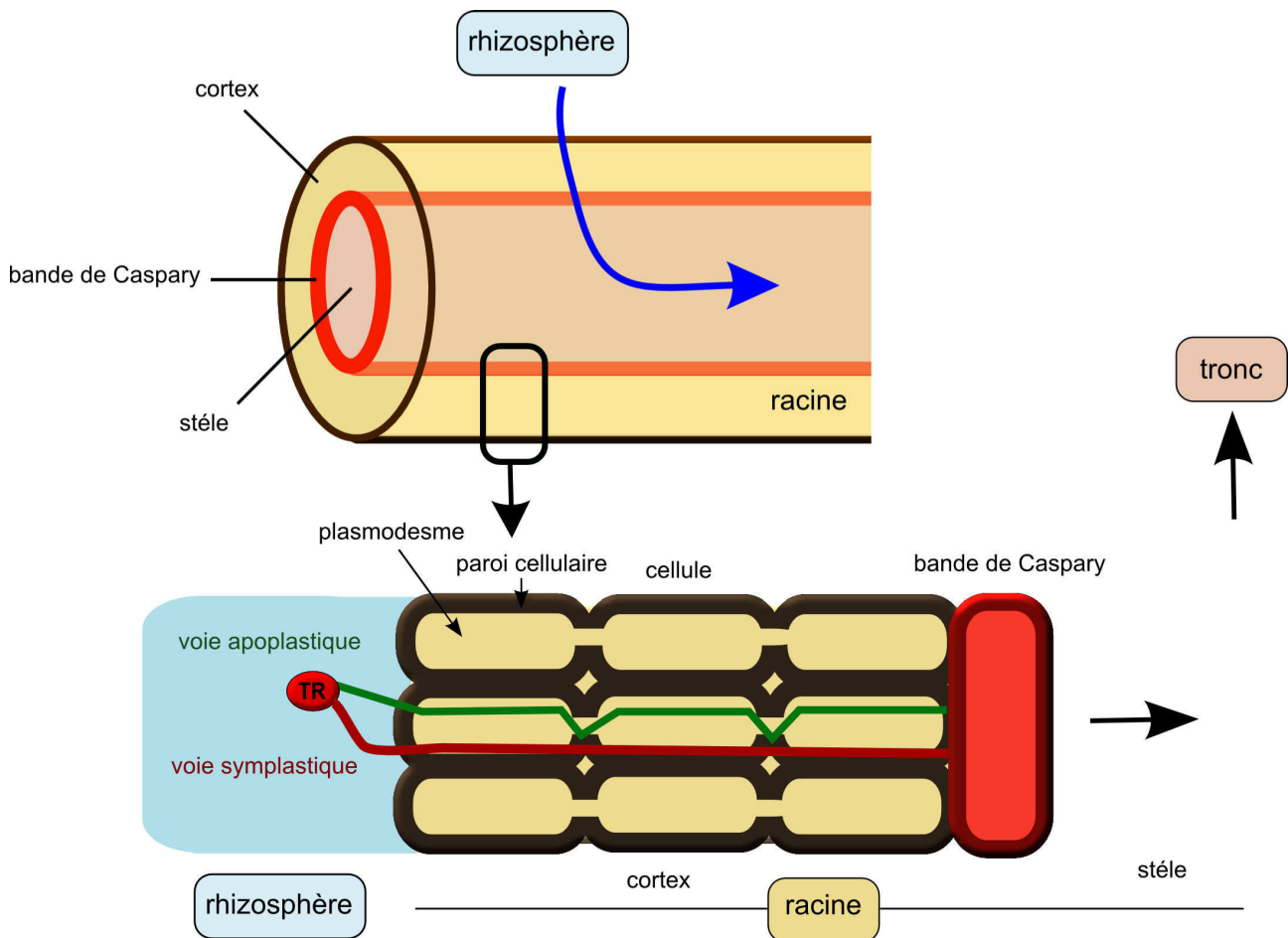
*Figure 2.67 : Différence de concentration des TR entre les petites et les grandes racines.*



*Figure 2.68 : Localisation des TR dans les cellules racinaires.*

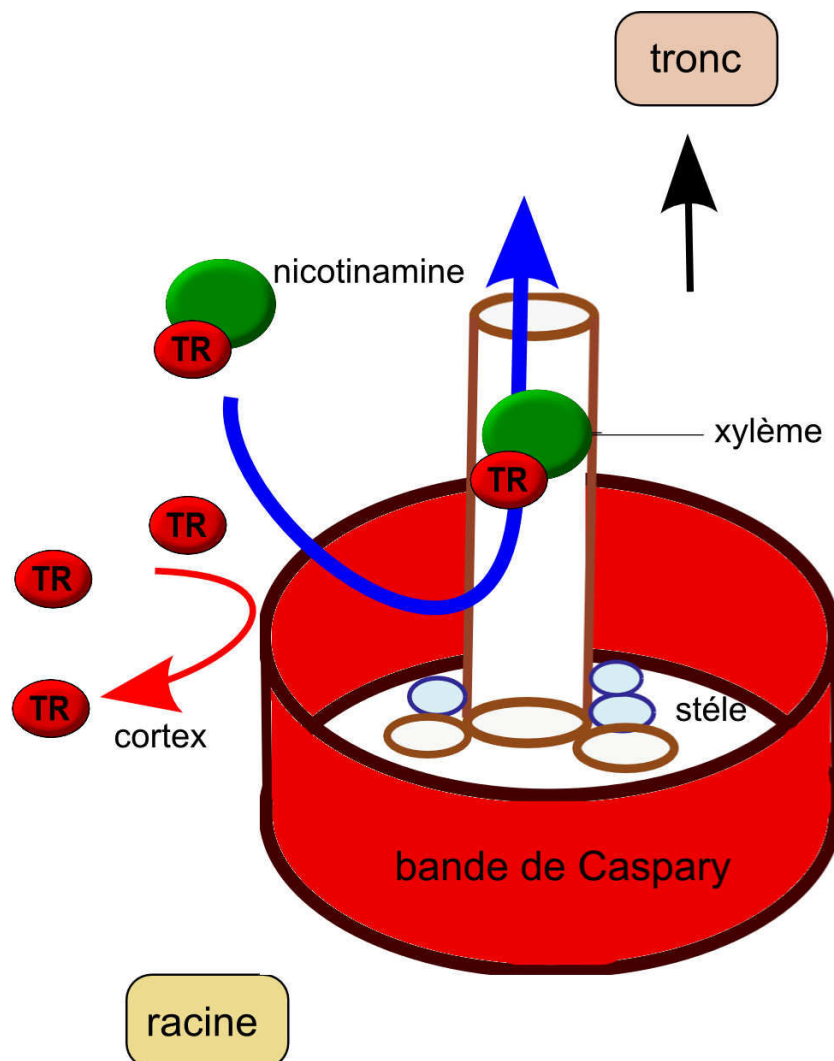
### 3.3.2 Transferts des racines vers le tronc

Une fois entrées dans la plante, les TR circulent dans les racines pour être transférées vers les organes aériens. Il existe chez la plante deux voies de transports dans le système racinaire : la voie apoplastique et la voie symplastique (Hopkins 2003). Les TR pourraient emprunter ces deux voies de transport. Lors du passage par la voie apoplastique, les TR restent dans un continuum extracellulaire, composé de parois pectocellulosiques et d'espaces intracellulaires. À l'inverse, lors du passage des TR par la voie symplastique, les éléments circulent à l'intérieur du cortège cellulaire via le plasmodesme (*Figure 2.69*).



*Figure 2.69 : Transport des TR par la voie apoplastique et voie symplastique.*

Les deux voies de transfert au sein de la racine emmènent une sélection des TR au niveau de la bande de Caspary située dans l'endoderme. Les éléments sélectionnés passent alors dans les vaisseaux du xylème et sont transportés grâce au flux de sève à travers la plante. Les TR montrent une corrélation continue avec le fer des racines au tronc (*Tableau 2.23*). Le fer, pour traverser la bande de Caspary, est pris en charge par un transporteur particulier : la nicotinamine. Cette molécule permet également le passage de certains métaux traces. La nicotinamine est un dérivé d'acide aminé chez les plantes permettant le transport du fer vers les organes aériens (Mari *et al.*, 2006). Les TR pourraient, comme le Fe se complexer à ces transporteurs pour traverser la bande de Caspary et être alors transféré vers les organes aériens via le flux de sève (*Figure 2.70*).



*Figure 2.70 : Sélection des TR par la bande de Caspary et transport via le flux de sève vers les organes aériens.*

### 3.3.3 Transferts et accumulation dans le tronc

Les organes aériens supérieurs présentent des concentrations plus faibles liées à la filtration de l'endoderme. Fu *et al.*, (2001) indiquent une augmentation des concentrations de TR dans le tronc avec le temps (*Figure 2.71*). Toutefois, les résultats de l'étude de la végétation sur les trois contextes géologiques ne montrent pas cette tendance.

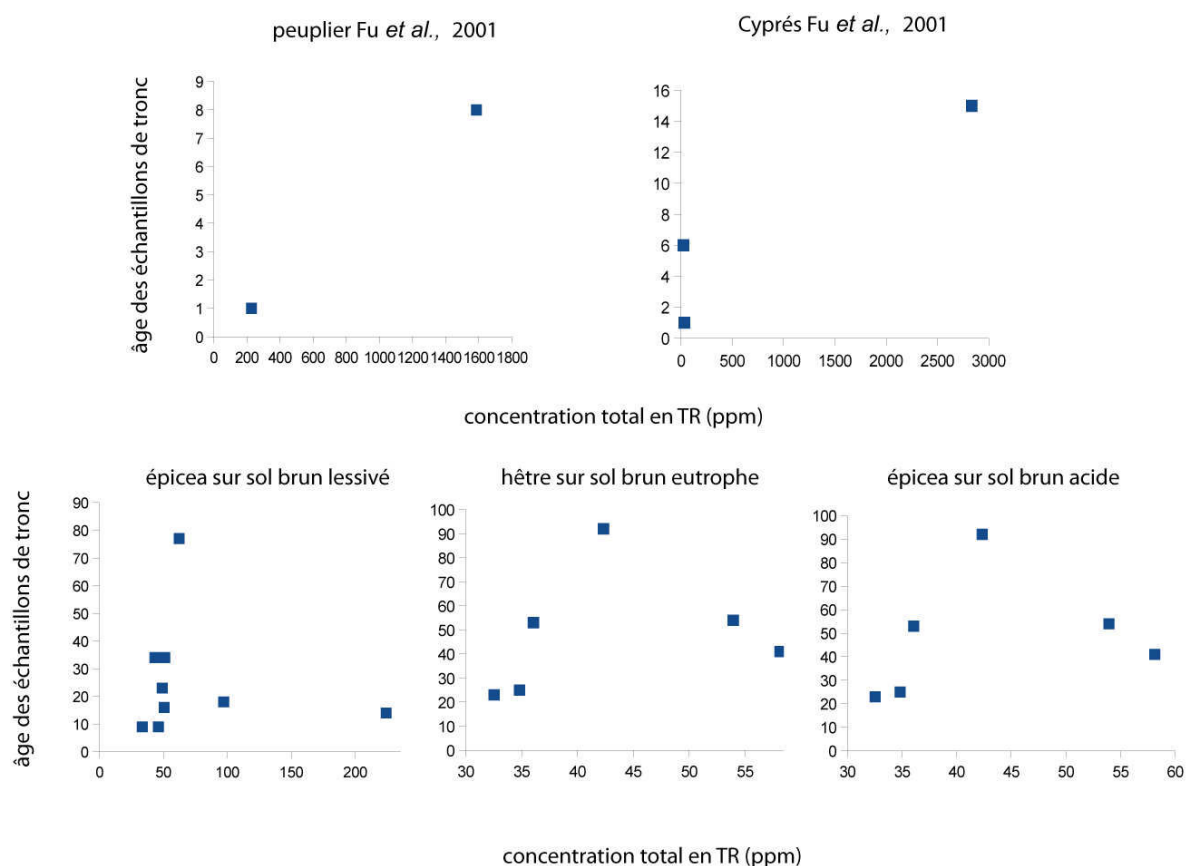


Figure 2.71 : Concentration en TR en fonction de l'âge des échantillons de tronc.

La signature en TR du tronc pourrait refléter celle de la sève et du milieu nutritif au moment de la croissance, et servirait à distribuer les TR vers les feuilles.

### 3.3.4 Accumulation dans les feuilles

Les teneurs plus élevées de TR dans les feuilles que dans le tronc (Figure 2.47 ; 2.49 et 2.50), indiquent que ces dernières sont, comme pour les autres éléments nutritifs, un lieu d'accumulation de TR. Toutefois, il est possible que les stomates laissent aussi entrer des TR d'origine atmosphérique (Chau 1998; França *et al.*, 2002) qui viendraient augmenter les concentrations foliaires. Les concentrations en TR dans les feuilles varient selon les études de 0,5 à plus de 3000 ppb pour certaines TR (Tableau 2.27), avec une différence entre les feuilles et les aiguilles. Cela peut s'expliquer par le métabolisme et l'évapotranspiration qui sont plus actifs chez les feuillus que chez les résineux.

Tableau 2.27 : Comparaison des concentrations en TR dans les feuilles pour les différentes études.

Auteur	espèce		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>arbres</i>																	
França et al.2002	<i>Esenbeckia leiocarpa</i>	rutacée	0,56	0,53			0,10	0,01									
Fu et al., 2001	<i>populus sicholdii</i>	peuplier	3440	551	706	2638	549	160	670	92	522		100	263	27,2	143	19
			1171	103	184	702	149	47	208	27,5	143		22,9	59	5,5	27	4
Wytttenbach et al., 1998	<i>Abies alba</i>	sapin	97	61		65	14	3,2	17	3,5						8,3	1,01
Wytttenbach et al., 1998	<i>Picea</i>	épicea	78	60		53	13	3	16	3,2						7,6	0,96
Zhang et al., 2002	<i>Pinus massoniana</i>	pin	0,82	0,26		1,35	0,5	0,02		0,87						0,22	0,03
França et al.2002	<i>Pachystroma longifolium</i>	euphorbiacé	16,4	12,3		8	0,79	0,17		0,0087							0,14
Fu et al., 2001	<i>taxodium japonicum</i>	cyprès	49,4	75,3	9,1	30,9	6	1,8	6,8	1,1	5,4		1,15	3,5	0,48	2,6	0,45
Wytttenbach et al., 1998	<i>acer</i>	érable	1078	560		544	103	20,9	106	16,6						22,2	2,8
Wytttenbach et al., 1998	<i>Morus</i>	Murier	336	185		141	27	5,5	27	3,9						5	0,62
Zhang et al., 2002	<i>Rhododendron simsii</i>	Rhododendron	2,42	1,22		3,02	0,7	0,04		0,13						0,43	0,07
notre étude	<i>fagus</i>	hêtre	470,68	194,75	45,27	164,14	26,58	5,88	29,76	3,91	20,57	289,04	4,3	11,61	1,34	7,24	1,04
	<i>picea</i>	épicea	122,67	76,09	14,68	52,14	8,96	0	10,7	1,57	9,56	138,15	2,08	5,82	0,74	3,85	0,52
	<i>picea</i>	épicea	35,87	64,47	7,43	27,77	5,17	0,79	4,27	0,62	3,43	24,78	0,68	1,93	0,27	1,56	0,22
	<i>quercus</i>	chêne	331,21	203,56	33,19	102,96	14,39	0	31,2	1,35	5,91	30,29	1,06	3,11	0,38	2,26	0,35

Une accumulation des TR dans les mêmes organites que pour les racines semble possible (Figure 2.72). Les études montrent que la présence de TR a un effet sur la photosynthèse. Les TR pourraient se fixer dans les chloroplastes sur les thylacoïdes, dont 90 % des TR accumulés dans le photosystème II (Yan *et al.*, 2005). Elles peuvent alors entrer en interférence avec les processus physiologiques liés à la croissance végétale.

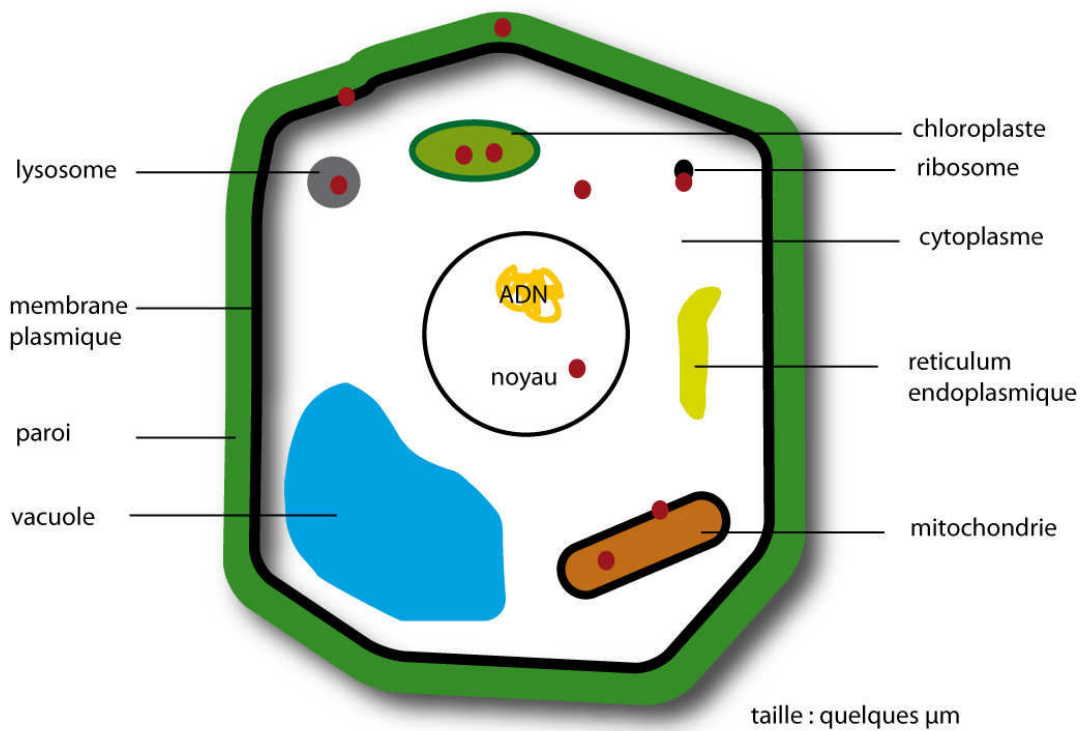


Figure 2.72 : Localisation des TR dans les cellules foliaires.





### **CHAPITRE III : Effet des TR sur la physiologie de la plante**

Ce chapitre met en évidence l'effet du lanthane (première TR légère), de l'euporium (TR la plus analogue au calcium) seul ou simultanément, ainsi que de l'ytterbium (TR lourde abondante) sur la germination de *Lactuca sativa* sur un test dérivé AFNOR X31-201. L'effet du lanthane et de l'euporium sur la croissance de *Phaseolus vulgaris* est étudié dans une deuxième partie. La discussion mettra en avant les hypothèses tirées des données de la littérature pouvant expliquer les effets des TR sur la physiologie de la plante.



## 1 Matériels et méthodes

Les solutions de TR sont réalisées à partir d'oxyde de TR, les différentes concentrations en TR sont réalisées à partir d'une solution mère diluée. La quantité nécessaire à la réalisation des solutions mère est diluées dans de l'acide (ajusté afin d'obtenir le pH final souhaité) puis dans de l'eau distillée. Le stockage des solutions se fait à froid dans l'obscurité.

### 1.1 Test de germination avec *Lactuca sativa* adaptation du test AFNOR X31-210

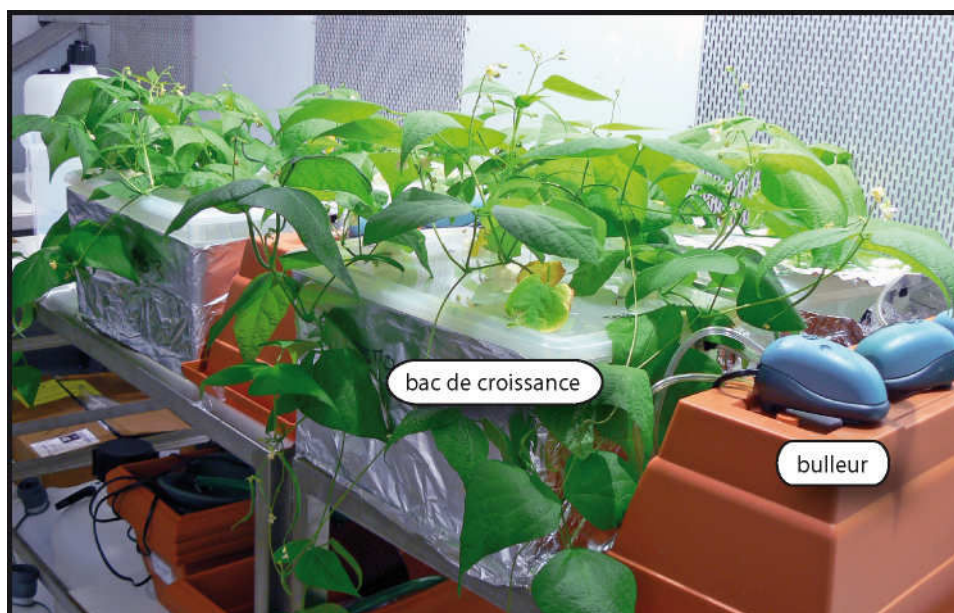
Ce test est inspiré du test AFNOR X31-201 *Essai d'inhibition de la germination de semences par une substance*. Les tests préliminaires sont réalisés sur 7 lots de 50 graines par concentration testées. Il permet de déterminer la concentration sans effet à 100 % de germination qui sera la valeur référence du test réel. Les tests préliminaires montrent une germination de 100 % des graines du lot témoin au bout de 3 jours. Le test de détermination des concentrations inhibitrices sera alors effectué sur 4 jours. Le taux de germination accepté par le test AFNOR est de 82 % (93,5 % pour les témoins). Les essais pour cette manipulation sont de 100% de germination pour le lot de graines utilisées. Le test AFNOR propose comme substrat du sable de Fontainebleau. Lors des tests du papier filtre Whatman 1 est utilisé comme substrat. Le volume de solution utilisé est de 4 mL de solution par boîte de Petri de diamètre 110 mm. Les boîtes sont installées sous des jardinières dans la salle de culture. Une rotation est effectuée sur les boîtes de Petri afin d'éviter de possible effets liés à l'anisotropie des conditions environnementales de la salle (lumière, humidité et chaleur).

### 1.2 Test de croissance en milieu hydroponique avec *Phaseolus vulgaris*

Les conditions de cultures lors de cette expérience sont une température moyenne de 24 degrés et une photopériode de 16 H de jour et 8 H de nuit, pour un taux d'humidité moyen de 35,2%. Des plantules de haricots de 12 jours, d'une longueur de 18 cm (+/- 1 cm), présentant 2 feuilles développées, sont sélectionnées pour les tests de croissance. Les plantules sont transférées dans des bacs en matière plastique opaque. Les bacs peuvent accueillir 5 plantules (*Figure 3.1*). Des pompes permettent le brassage constant et l'aération des 10 litres de solution du milieu. Les solutions sont changées 3 fois par semaine. Au moment des changements de solution, les bacs sont

déplacés à l'intérieur de la salle permettant de pallier à une éventuelle anisotropie des conditions. En 6 semaines, les haricots atteignent leur maturité et portent leurs premiers fruits.

La solution nutritive représente par bac un volume de 10 L d'eau distillée auquel sont ajoutés 10 mL de solution de macro-éléments (*Tableau 3.1*) et 0,1 mL de solution de micro-éléments. À cette solution est ajoutée, en fonction des concentrations souhaitées, la solution mère d'éléments traces.



*Figure 3.1: Photo du dispositif utilisé lors du test de croissance en milieu hydroponique.*

La solution nutritive retenue : solution Hogland (*Tableau 3.1*). Les produits chimiques utilisés sont les suivants :

- Sulfate d'ammonium  $\geq 99.0\%$  (SIGMA)
- Phosphate mono basique de potassium  $\geq 99\%$  (SIGMA)
- Sulfate de magnésium (SIGMA)
- Tetrahydrate nitrate de calcium (SIGMA)
- Nitrate de sodium:  $\geq 99\%$  (SIGMA)
- Heptahydrate de sulfate de zinc (SIGMA)
- Pentahydrate de sulfate de cuivre (II)  $\geq 98\%$  (SIGMA)
- Acide Borique  $\geq 99.5\%$  (SIGMA)
- Sel de sodium Ethylenediaminetetraacetic d'acide ferrique (SIGMA)
- Tetrahydrate de molybdate d'ammonium 81.0-83.0% (SIGMA)

*Tableau 3.1 : Composition de la solution nutritive.*

adapté de Guo <i>et al.</i> , 2002	concentrations mol m <sup>-3</sup>	sel utilisé	Macro-éléments dans les sels (ppm)	masse utilisée pour un litre de solution en g L <sup>-1</sup>
<b>Macro éléments</b>				
<b>N</b>	5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	212	0,066
<b>P et K</b>	0,2	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	227,58	0,272
<b>Mg</b>	0,5	MgSO <sub>4</sub> + 7H <sub>2</sub> O	98,61	0,123
<b>Ca</b>	0,1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	84,5	0,19
<b>N</b>	2,85	NaNO <sub>3</sub>	82,0	0,235
<b>Micro éléments</b>				
<b>Fe</b>	0,045	Fe+ EDTA	151,8	0,016
<b>Mn</b>	0,001	MnSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	325,06	0,0001
<b>Zn</b>	0,001	ZnSO <sub>4</sub> + 7H <sub>2</sub> O	287,94	0,0002
<b>Cu</b>	0,0001	CuSO <sub>4</sub> + 5H <sub>2</sub> O	249,68	0,00002
<b>B</b>	0,01	H <sup>3</sup> BO <sub>3</sub>	61,83	0,0006
<b>Mo</b>	0,00001	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1235,86	0,00001

### **1.3 Préparation des échantillons**

Les échantillons des différents organes des haricots récoltés à l'issu du test de germination sont nettoyés, séchés et mis en solution selon le même protocole que ceux des tests de croissance.

### **1.4 Statistique**

Les analyses statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel R (version 2.10.1). Les comparaisons de concentrations en TR à effets sur la végétation sont suivies d'une comparaison des échantillons par un test deTuckeyHSD (Honestly Significant Difference). Les facteurs de corrélations de Pearson ont été calculés avec les logiciels Gnuméric (version 1.10.12) et R (version 2.15.1).

## 2 Résultats sur l'effet des TR sur la végétation

### 2.1 Effet de l'application des TR Sur la germination de *Lactuca sativa*.L

Un premier test de germination est effectuée pour permettre de déterminer les concentrations ou les TR présentent les premiers effets. Le test final est réalisé pour des concentrations de 0 à 10 mg.L<sup>-1</sup>

#### 2.1.1 Essai de l'inhibition de la germination par l'euporium

Le test de l'ANOVA du premier essai (effet de l'euporium sur la germination de *Lactuca sativa*), montre une différence significative entre les échantillons (p-value =  $8 \times 10^{-12}$ ). La plus petite concentration à effet inhibant la germination est de (Figure 3.2). Le test est affiné pour des concentrations comprises entre 0,01 mg.L<sup>-1</sup> et 1 mg.L<sup>-1</sup> avec un pas de concentration de 0,5. À partir de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> la germination baisse, 98,8% pour cette concentration et 95,1% pour la suivante à 0,1 mg.L<sup>-1</sup>. Le taux de germination continue à chuter pour les concentrations plus fortes.

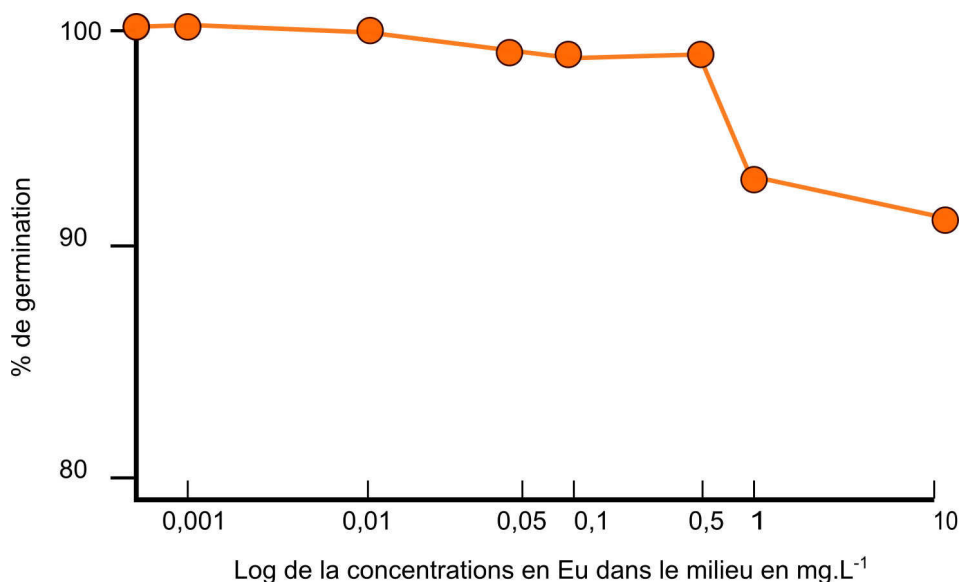


Figure 3.2 : Effets de différentes concentrations d'euporium sur la germination de la laitue (n = 12 boites de 50 graines).



### 2.1.2 Essai de l'inhibition de la germination par le lanthane

Un test de l'ANOVA présente des différences significatives entre les lots de concentration en lanthane dans les différents milieu de culture ( $p\text{-value} = 10^{-12}$ ). Les premiers effets inhibiteurs sur la germination sont mis en évidence à  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  et (Figure 3.3), plus les concentrations sont importantes dans le milieu plus le taux de germination est faible.

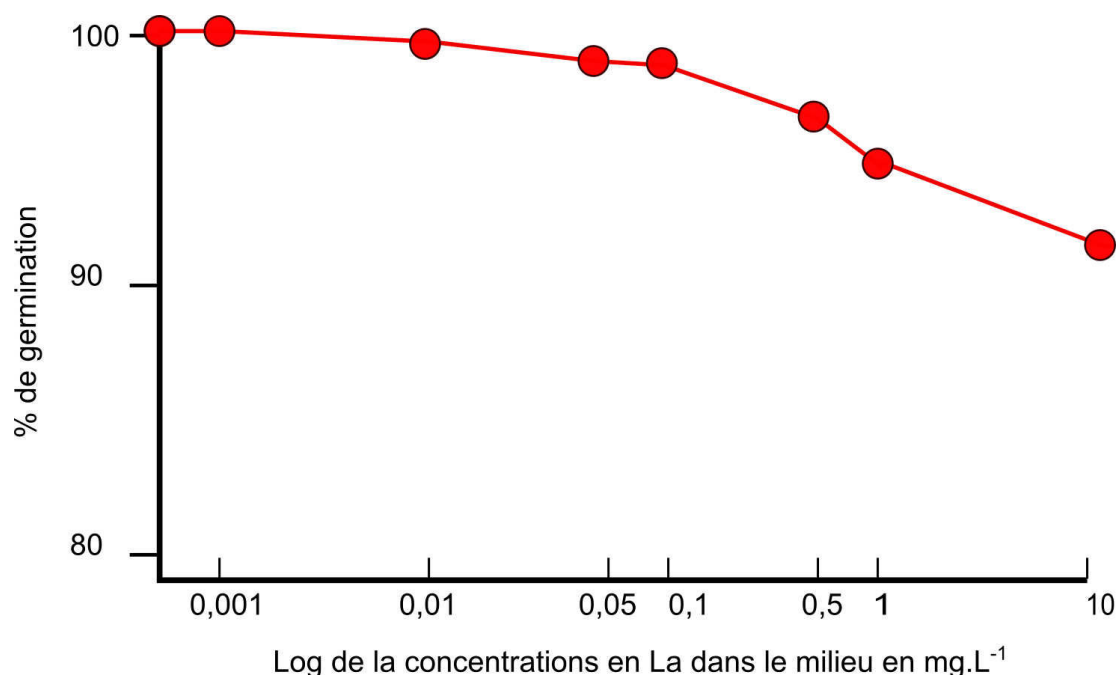


Figure 3.3 : Effets de différentes concentration de lanthane sur la germination de la laitue ( $n = 12$  boites de 50 graines).

### 2.1.3 Essai de l'inhibition de la germination par l'Ytterbium

Les concentrations montrent une différence significative d'action (test de l'ANOVA ;  $p\text{-value} = 2 \times 10^{-15}$ ). La première concentration qui montre une diminution de la germination est  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figure 3.4).

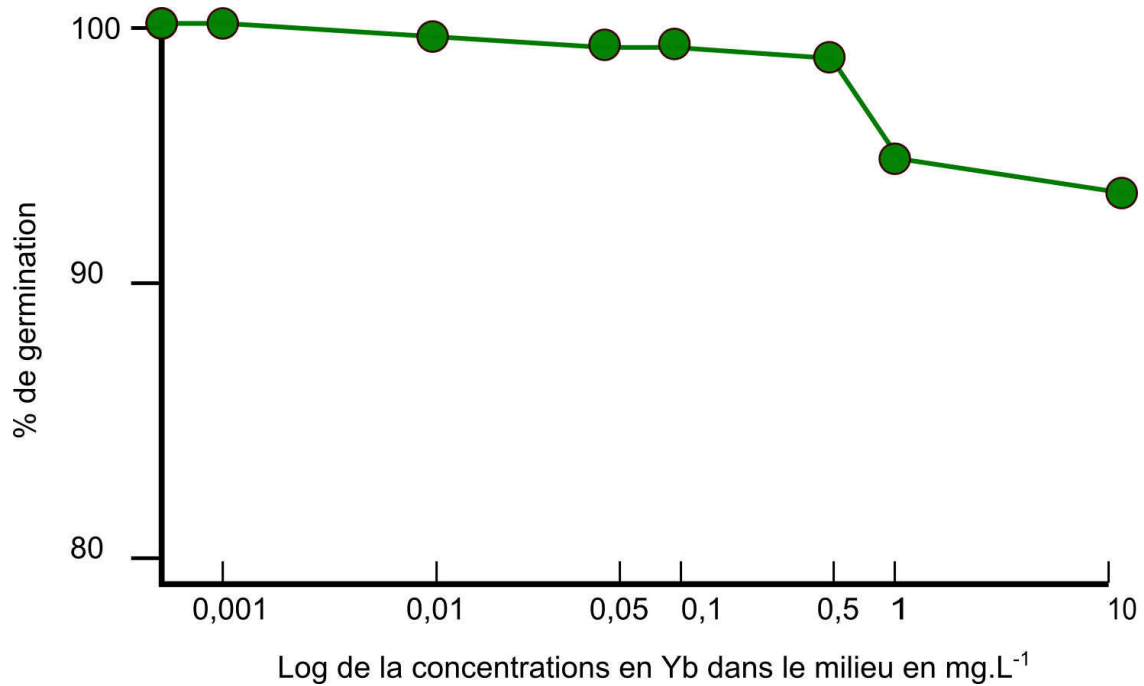


Figure 3.4 : Effets de différentes concentrations d'ytterbium sur la germination de la laitue (n = 12 boites de 50 graines) barres d'erreur = écart type.

#### 2.1.4 Comparaison des effets de l'euporium, du lanthane et d'ytterbium sur la germination du lanthane, euporium et l'ytterbium

Le Tableau 3.2 illustre les pourcentages de germination des différents tests ci-dessus. Les 3 éléments indiquent une gamme d'action entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  g.L<sup>-1</sup> (Figure 3.2 ; 3.3 et 3.4). Un test de l'ANOVA de deux facteurs (concentrations et type de TR), donne une différence significative (p-value =  $3 \cdot 10^{-5}$ ). Les effets de l'euporium et du lanthane sont plus importants que ceux de l'yttrium en particulier lors de l'application de fortes concentrations.

Tableau 3.2 : Comparaison des pourcentages moyen de germination (n=7 par concentration) en fonction des concentrations des 3 TR testées, ec = écart type, \* différence significative des actions des concentrations, \*\* différente significative dans l'action des substances.

	Témoin	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$ *	$10^{-4}$ *	$5 \cdot 10^{-3}$ *	$10^{-3}$ *	$10^{-2}$ *
euporium** ec	100 0	100 0	99,14 1,07	98,86 1,07	95,14 1,07	93,43 0,98	91,71 1,38
lanthane** ec	100 0	99,71 0,76	99,14 0,76	98,86 1,07	97,12 0,98	95,14 1,07	92,86 1,95
ytterbium** ec	100 0	100 0	99,71 1,07	99,71 1,07	99,14 1,07	95,11 0,98	94 1,38

### 2.1.5 Essai de l'inhibition de la germination par un mélange de lanthane et d'euporium

Le rapport Eu/La est de 1 ce qui correspond à la même quantité d'euporium et de lanthane. La concentration finale de la solution est égale à la concentration en euporium et la concentration en lanthane. Comme lors de l'application de TR isolée, les concentrations d'un mélange de TR agissent significativement (ANOVA,  $p$ -value =  $10^{-8}$ ) sur la germination à partir d'une concentration de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figure 3.5).

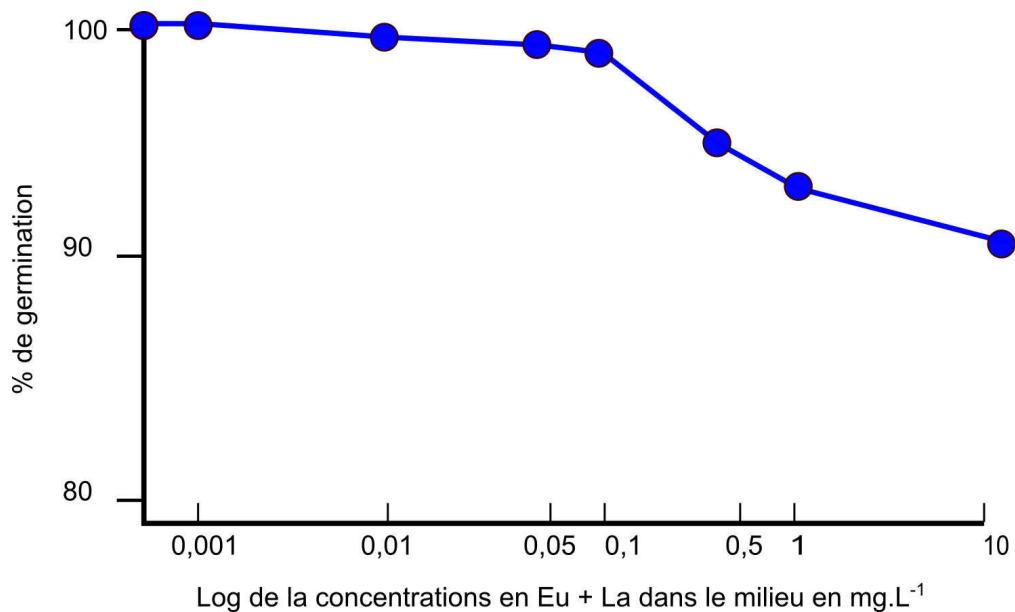


Figure 3.5 : Effet sur la germination d'un mélange euporium et lanthane en proportion égale dans la solution. ( $n = 12$  boites de 50 graines) barres d'erreur = écart type, pour la valeur  $10^{-3}$  pas de différence significative entre les deux expériences ( $p$ -value = 0,09 pour une ANOVA).

La comparaison statistique de l'effet du lanthane et de l'euporium par rapport au mélange lanthane et euporium ne présente pas de différence significative pour un test ANOVA pour deux facteurs (concentrations et substances appliquées,  $p$ -value = 0,06) (Figure 3.6).

## 2.2 Absorption, répartition et effets du lanthane et de l'euporium sur *Phaseolus vulgaris*

### 2.2.1 Transferts de l'euporium et du lanthane en milieu contrôlé pour *Phaseolus vulgaris*

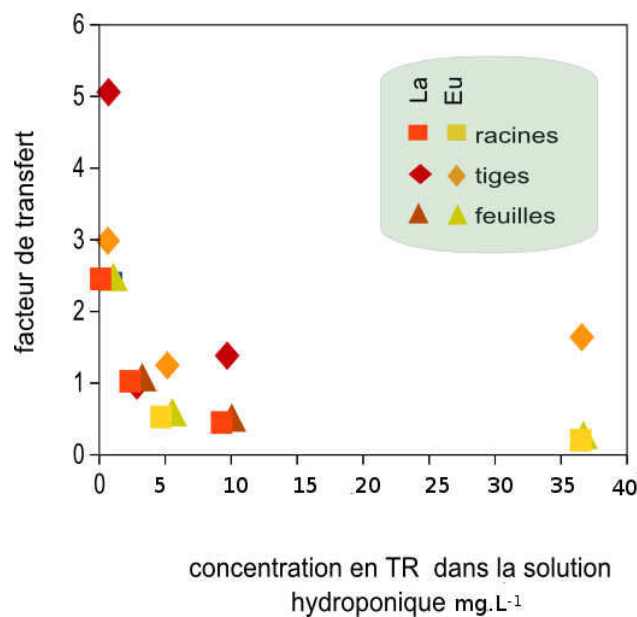
Les facteurs de transfert sont étudiés en fonction des différents organes du haricot lors de l'application de lanthane et d'euporium dans le milieu hydroponique :

Facteur de transfert vers les racines :  $[\text{TR dans les racines}] / [\text{TR du milieu hydroponique}]$

Facteur de transfert vers la tige :  $[\text{TR dans la tige}] / [\text{TR dans les racines}]$

Facteur de transfert vers les feuilles :  $[\text{TR dans les feuilles}] / [\text{TR dans la tige}]$

Les facteurs de transfert ont des valeurs similaires dans le cas du lanthane et de l'euporium. Les facteurs de transferts des deux éléments, sont plus importants dans les racines > feuilles > tige (*Figure 3.7*). Plus les concentrations dans le milieu sont fortes plus les facteurs de transferts par organe sont faibles.



*Figure 3.6 : Facteurs de transfert du lanthane et de l'euporium en fonction des concentrations du milieu de culture.*

### 2.2.2 Répartition et concentrations de l'euporium et du lanthane pour *Phaseolus vulgaris*

Similairement aux résultats en milieu naturel, les TR sont réparties dans la végétation en milieu contrôlé suivant le gradient de concentrations : racines > tiges > feuilles (Tableau 3.3 et Figure 3.8). Les concentrations dans les racines sont de l'ordre de 41 700 ppb 9,2 mg.L<sup>-1</sup> et 74 200 pour l'euporium pour une concentration du milieu de 36 mg.L<sup>-1</sup>. Dans le cas du lanthane comme de l'euporium, plus leur concentration dans le milieu hydroponique est forte plus les concentrations dans la végétation sont importantes.

Tableau 3.3 : Concentrations dans les différents organes des haricots (n=5) en ppb des différents milieux de culture en mg L<sup>-1</sup>.

[ en La dans solution hydroponique mg.L <sup>-1</sup> ]	[La] en ppb	racine	tige	feuille
0		53	8,9	12,1
0,17		4100	188	950
2,3		24000	284	257
9,2		41700	501	665

[ en Eu dans solution hydroponique mg.L <sup>-1</sup> ]	[Eu] en ppb	racine	tige	feuille
0		1,36	0,874	1,01
0,11		2700	47,1	139
4,6		24600	509	606
36		74200	2430	3860

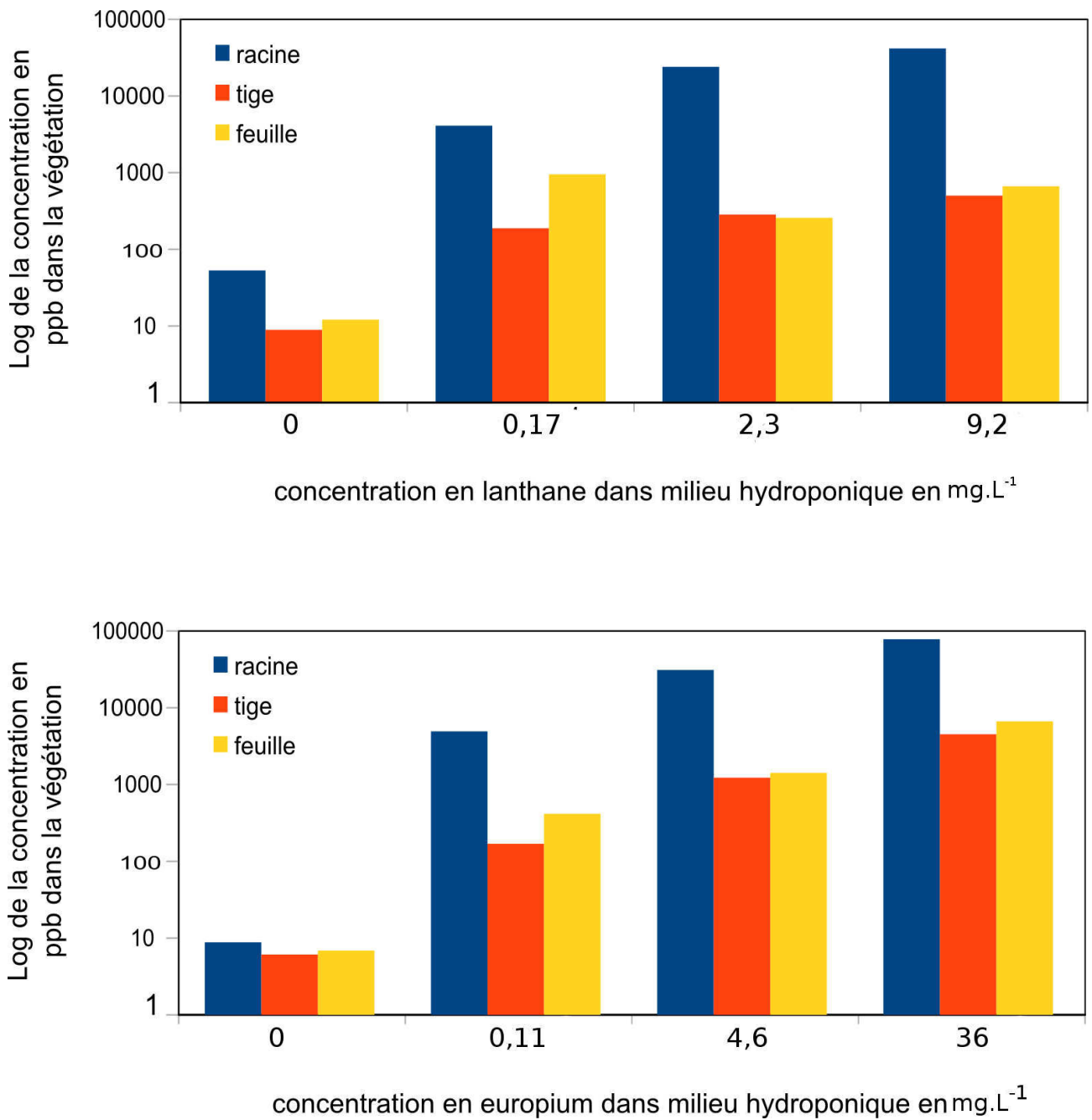


Figure 3.7 : Concentrations (n=5) en TR en ppm dans les différents organes en fonction des conditions du milieu.

### 2.2.3 Effets du lanthane et de l'euprium sur la masse et la longueur de *Phaseolus vulgaris*

- **Le Lanthane**

Comme l'EDTA modifie l'absorption des TR par la végétation et que la molécule de synthèse est présente dans les solutions, les concentrations en lanthane et europium dans les racines seront utilisées pour évaluer les effets des TR sur la physiologie de la plante. Un échantillon composite des organes de chaque individu a été utilisé afin de doser les concentrations en lanthane et europium. Le tableau 3.4 présente les valeurs moyennes des résultats des mesures sur les paramètres physiologiques des plantes en fonction des concentrations de lanthane (annexe 8).

*Tableau 3.4 : Variations moyenne (n= 5 par concentration testée) de la masse fraîche, de la masse sèche et de la longueur en fin de croissance chez le haricot en fonction des différentes concentrations de lanthane dans le milieu hydroponique mg.L<sup>-1</sup> ; masse en g, longueur en cm et concentration en ppb.*

[milieu]		racine	tige	feuille	(tige + feuille)	plante
0	masse fraîche	8,75			36,7	45,5
	masse sèche	0,62	0,86	0,98	1,84	2,46
	longueur	47,2				
	concentrations	53	8,9	12,1		24,67
0,17	masse fraîche	12,0			38,1	50,1
	masse sèche	0,14	0,17	0,37	0,54	0,68
	longueur	39,7				
	concentrations	4100	188	950		1746
2,3	masse fraîche	5,95			29,0	34,9
	masse sèche	0,5	0,91	0,8	1,72	2,22
	longueur	38,7				
	concentrations	24000	284	257		8180
9,2	masse fraîche	3,6			36,5	40,1
	masse sèche	0,4	0,99	1,09	2,07	2,47
	longueur	50,3				
	concentrations	41700	501	665		14289

L'analyse de type ANOVA montre une différence entre les résultats des différents lots de concentrations ( $p$ -value =  $10^{-5}$ ). Les différences significatives des effets sur la masse fraîche sont pour des concentrations racinaires de 53 ppm contre 41700, 4100 contre 41700 et 4100 contre 24000. Dans un premier temps pour une concentration de 4100 ppb la masse fraîche augmente, puis diminue pour les concentrations plus fortes (*Figure 3.10*).

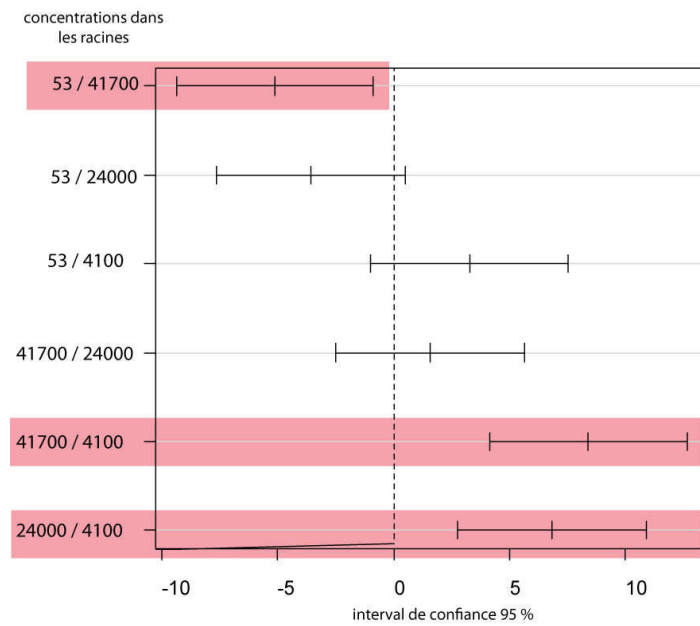


Figure 3.8 : Plot des différences entre les moyennes des masses fraîches des racines en fonction des différences de concentrations.

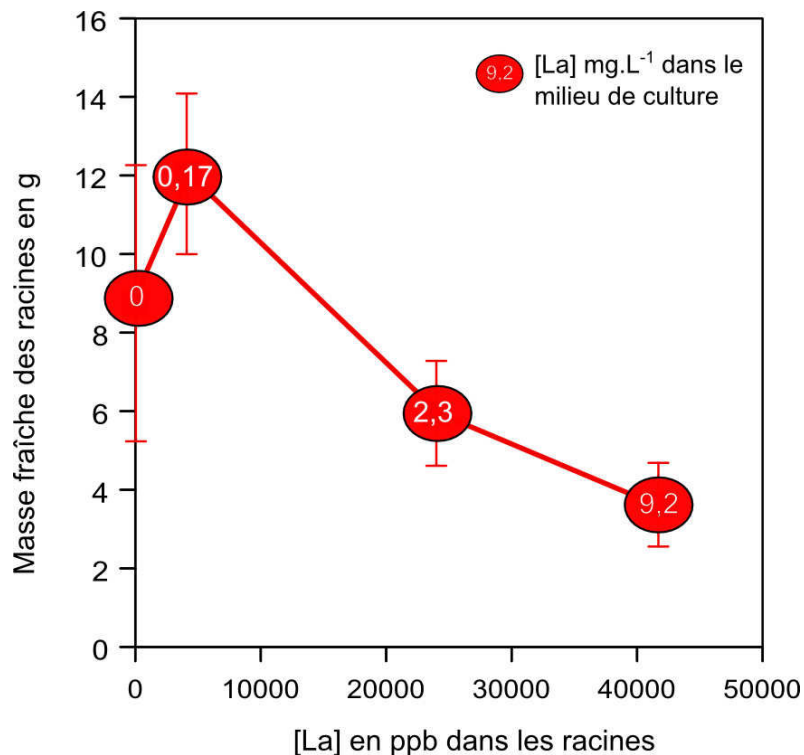


Figure 3.9 : Variation de la masse fraîche des racines en fonction des concentrations en du lanthane dans les racines et dans le milieu de culture (n=5, EC).



• **L'euprium**

Le tableau 3.5 présente les résultats des valeurs moyennes des mesures de la masse fraîche, de la masse sèche ainsi que la longueur et les concentrations dans les différents organes, du test avec l'euprium (annexe 9).

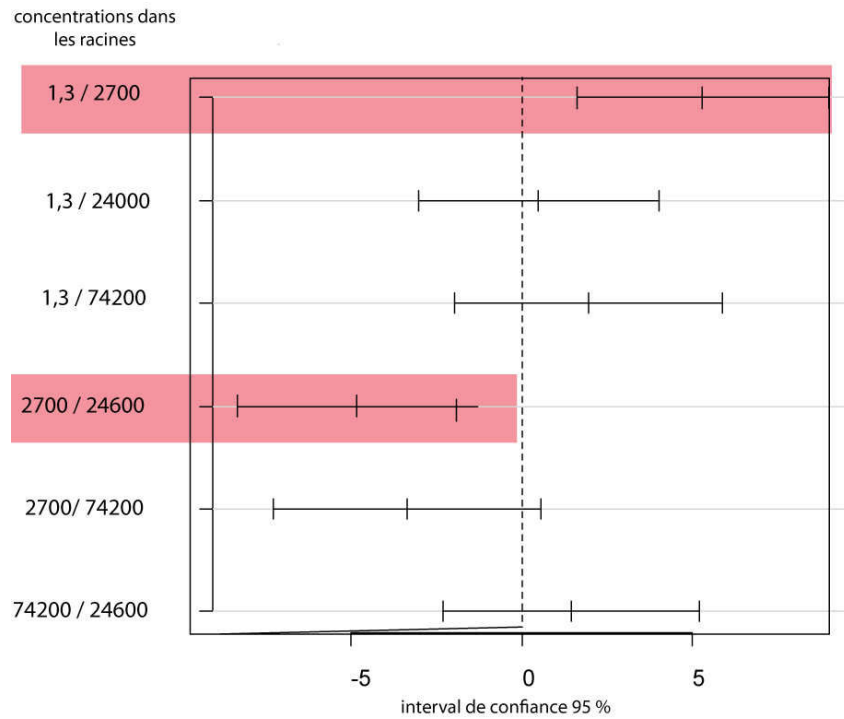
Tableau 3.5 : Valeurs moyennes (n=5) des résultats des mesures des paramètres physiologiques du test de croissance du haricots selon les différentes concentrations de l'euprium dans le milieu mg.L<sup>-1</sup>; masse en g, longueur en cm et concentration en ppb.

0,11		racine	tige	feuille	(tige + feuille)	plante
0	masse fraîche	7,4			38,9	24638,9
	masse sèche	0,56	1,06	1,4075	2,4675	3,0
	longueur	57,5				
	concentrations	1,36	0,874	1,01	0,874	1,1
1,1 10 <sup>-4</sup>	masse fraîche	10,9			36,89	47,8
	masse sèche	0,54	0,84	1,122	2,0	2,5
	longueur	49,5				
	concentrations	2700	47,1	139	47,1	962
4,6	masse fraîche	5,9			30,924	36,8
	masse sèche	2,0	0,456	0,994	1,45	3,4
	longueur	33,9				
	concentrations	24600	509	606	509	8572
36	masse fraîche	5,6			26,3	33,7
	masse sèche	0,5	0,7	1,1	1,752	2,2
	longueur	45,5				
	concentrations	74200	2430	3860	2430	26830

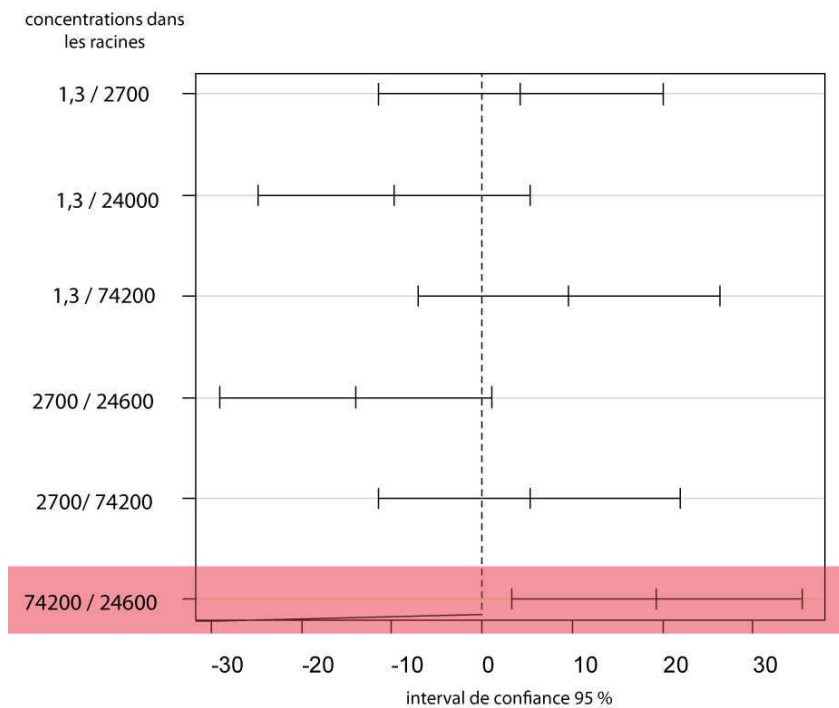
Les tests d'ANOVA montrent l'existence de différences significatives en ce qui concerne la masse fraîche et sèche des racines (Tableau 3.6). Les concentrations qui sont significativement différentes sont les concentrations les plus fortes (2700 et 24600 ppb dans les racines) (Figure 3.12 ; 3.12 ; 3.14 et 3.15). La figure 3.14 montre que pour une faible concentration d'euprium il y a un effet promoteur, puis pour de plus fortes concentrations un effet inhibiteur sur la masse fraîche des racines.

Tableau 3.6 : p-values de l'ANOVA sur les paramètres physiologiques des haricots des différentes concentrations en euprium.

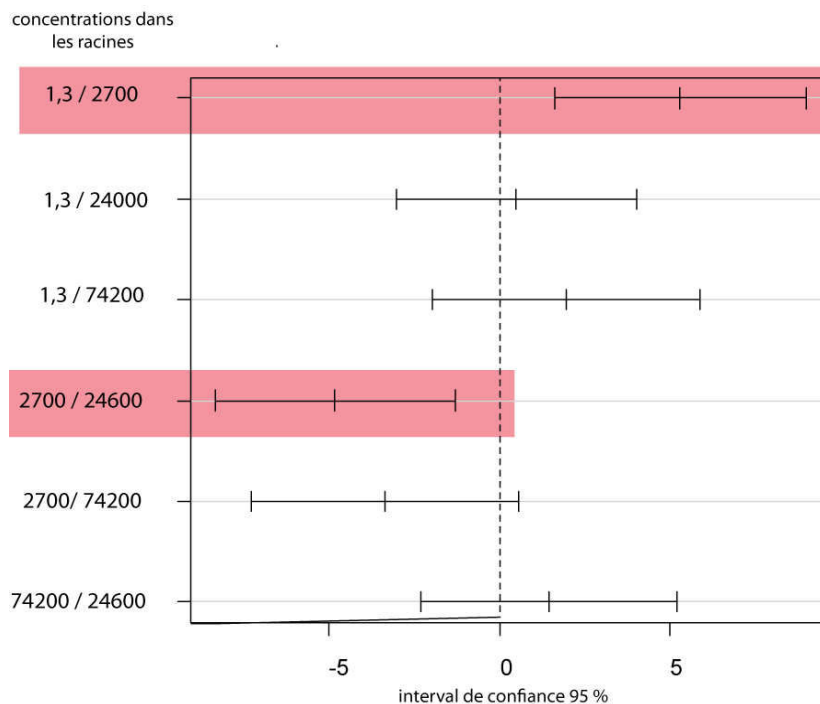
P-values	racine	tige	feuille	tige + feuille	plante
pois frais	<b>0,003</b>			0,230	0,215
pois sec	<b>0,003</b>	0,120	0,180		0,303
taille	<b>0,008</b>				<b>0,017</b>



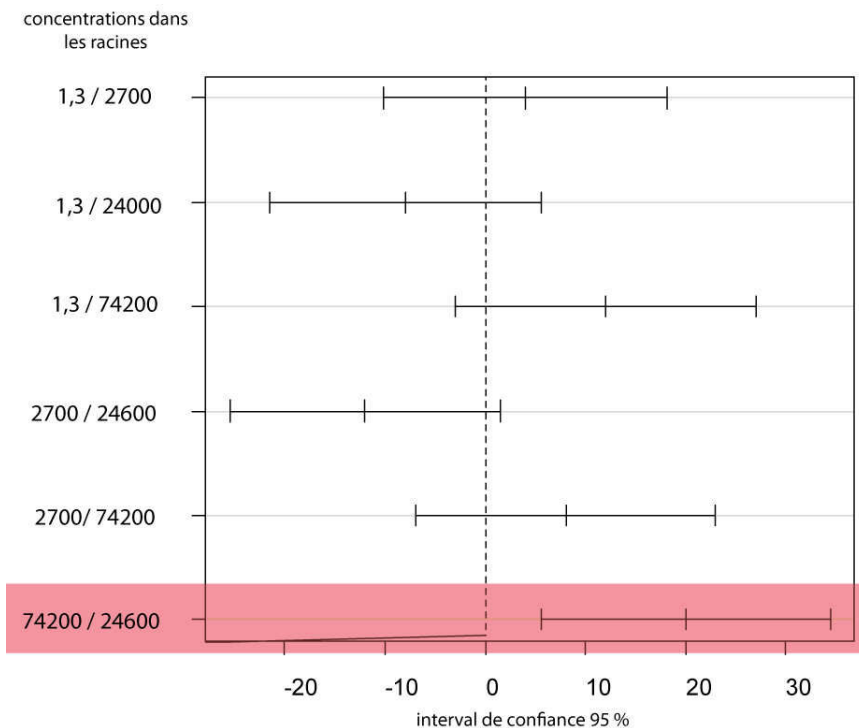
*Figure 3.10 : Différence des moyennes des masses fraîches des racines des différentes concentrations racinaires en europium.*



*Figure 3.11 : Différence des moyennes des masses sèches des racines des différentes concentrations racinaires en europium.*



*Figure 3.12 : Différence des moyennes des longueurs des racines des différentes concentrations racinaires en europium.*



*Figure 3.13 : Différence des moyennes des longueurs totales des différentes concentrations racinaires en europium.*

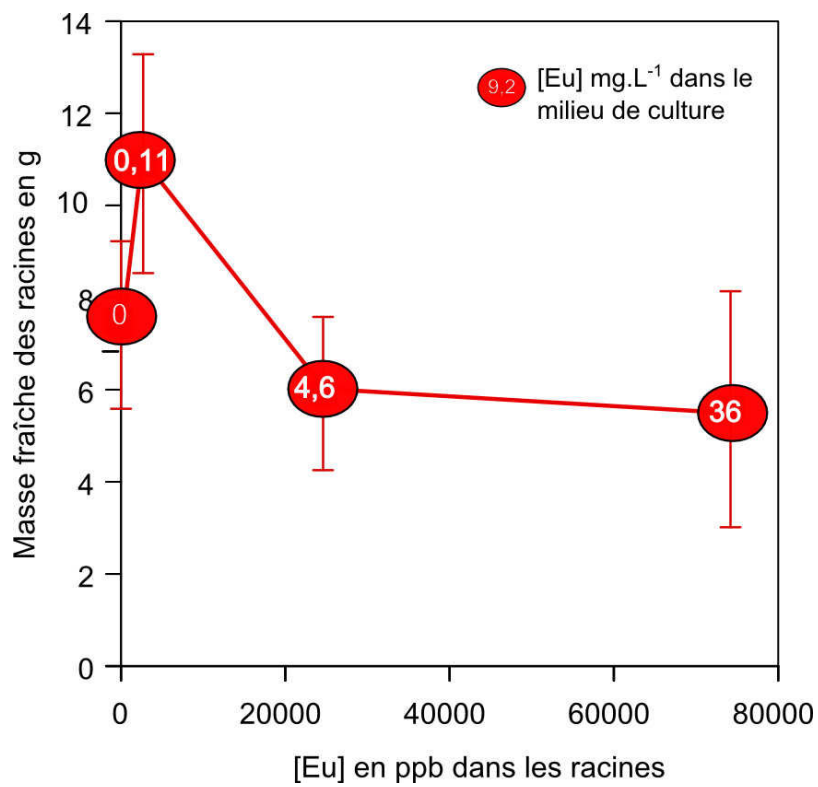


Figure 3.14 : Variation de la masse fraîche des racines en fonction des concentrations en europium dans les racines et dans le milieu de culture (n=5, EC).

## 2.2.4 Absorption du lanthane et de l'euprium comparée à celle des éléments nutritifs.

À la différence du milieu naturel, les concentrations en macro et micro-éléments dans le milieu nutritif ne varient pas quelque soient la concentration en TR du milieu. Les corrélations entre les TR et les éléments nutritifs ne seront donc étudiées que dans la plante, et non dans le milieu nutritif.

*Tableau 3.7 : Concentration en éléments majeurs (ppm) dans les racines ppm en fonction des concentrations en TR dans les racines (ppb).*

	<b>La 53</b>	<b>La 4100</b>	<b>La 24000</b>	<b>La 41700</b>	<b>Eu 1,3</b>	<b>Eu 2700</b>	<b>Eu 24600</b>	<b>Eu 74200</b>
<b>Si</b>	5,14	3,73	2,54	6,02	2,01	5,41	4,91	0,81
<b>Al</b>	1,44	0,70	0,55	0,94	0,69	0,79	1,15	1,31
<b>Mg</b>	68,5	68,8	68,8	68,9	42,8	68,4	68,9	69,9
<b>Ca</b>	743	22,7	24,6	49,6	729	759	27,4	38,1
<b>Fe</b>	4,142	16,0	9,06	13,0	1,10	4,03	7,36	14,6
<b>Mn</b>	0,495	0,185	0,295	0,249	0,097	0,761	0,260	0,443
<b>Na</b>	1,73	56,6	37,0	46,1	1,20	1,43	21,5	23,1
<b>K</b>	261,5	528	373	412	525	303	512	657
<b>P</b>	131	239	252	299	67,6	164	334	259

Le faible nombre d'analyses ne permet pas une analyse statistique, toutefois les concentrations en certains éléments majeurs semblent indiquer une modification de l'absorption avec l'augmentation des concentrations en TR dans les racines. Les macro-éléments montrent augmentation quasiment constante des concentrations dans les racines avec l'augmentation des concentrations en europium racinaire. À l'inverse, le calcium devient de moins en moins concentré avec l'augmentation des concentrations en europium ou en lanthane dans les racines. Les concentrations de lanthane n'indiquent pas systématiquement un effet sur les concentrations des macro-éléments.

### **Synthèse des résultats sur l'effet des TR sur la végétation en milieu contrôlé**

Le lanthane, l'euporium et l'ytterbium inhibent la germination à des concentrations de 0,5 mg. L<sup>-1</sup>, plus les concentrations sont fortes plus la germination est inhibée. Les résultats ne montrent pas de synergie lors de l'application d'un mélange de TR sur la germination. Le lanthane et l'euporium agissent sur les paramètres de croissance du système racinaire ; dans un premier temps les faibles concentrations ont un effet promoteur sur la masse fraîche des racines, puis avec de plus fortes concentrations une inhibition. Une tendance indique qu'en fonction des concentrations en TR la quantité d'éléments nutritifs absorbée varie.



### **3 Discussion de l'effet des TR sur la végétation**

#### **3.1 Effets métaboliques**

Les résultats montrent une inhibition de la germination lors d'un traitement par l'euprasiol, le lanthane, et l'ytterbium lorsque ces éléments sont seuls, mais également lors de l'application d'un mélange d'euprasiol et de lanthane. Les concentrations des TR étudiées montrant un effet inhibiteur de la germination sont de 0,1 à 100 mg. L<sup>-1</sup>. Au-delà de ses concentrations il est difficile de mettre les TR en solution à des pH physiologiques pour les plantes. Deux autres études ont montré précédemment une inhibition de la germination par les TR (D'Aquino *et al.*, 2009 ; Yan *et al.*, 2001). L'étude de d'Aquino *et al.*, (2009) prouve que la réponse de la germination varie en fonction des concentrations en lanthane mais aussi en fonction du temps d'exposition des graines. Les concentrations en faibles en lanthane (0,01 mM and 0,1 mM ; soit environ 1,4 mg.L<sup>-1</sup> a 140 mg.L<sup>-1</sup>) inhibent la germination lors de longs temps de trempage. A contrario l'utilisation de plus fortes concentrations montrent des effets dès des temps courts d'exposition ; 2 à 4H. L'étude de Yan (2001) met en évidence une accumulation plus importante durant les 4 premiers jours de mise en contact avec les graine. Les TR se fixent d'après leur analyse dans les composés insolubles comme l'amidon et l'hémicellulose.

À d'autres stades de développement, les résultats montrent également un effet inhibiteur en particulier lors de la croissance en diminuant la masse fraîche des racines lors de l'application de lanthane, et la masse sèche, ainsi que la longueur lors de l'application l'euprasiol. D'autres études mettent en évidence cette variation de la croissance du système racinaire, en particulier la longueur des racines, lors de l'application de lanthane, d'euprasiol et de le cérium (Wang *et al.*, 2011 ou Xin *et al.*, 2006 ; Diatloff *et al.*, 1999 ; d'Aquostino *et al.*, 2001). D'Aquostino *et al.*, (2001) prouvent que les fortes concentrations ont un effet sur la croissance racinaire, en diminuant la division cellulaire. L'inhibition de l'activité de l'acide ascorbate (Wang *et al.*, 2011) à de fortes concentrations de La, peut aussi expliquer l'effet sur la croissance, par la diminution de la longueur des racines car l'ascorbate oxydase qui contrôle la croissance cellulaire, en particulier l'expansion des racines (Pignocchi *et al.*, 2003). Wang *et al.*, (2011) met en avant le faite que des concentrations importantes de lanthane entraînent la mort cellulaire (*Figure 3.15*) sûrement en raison de l'inhibition à de fortes concentrations des activités enzymatiques.



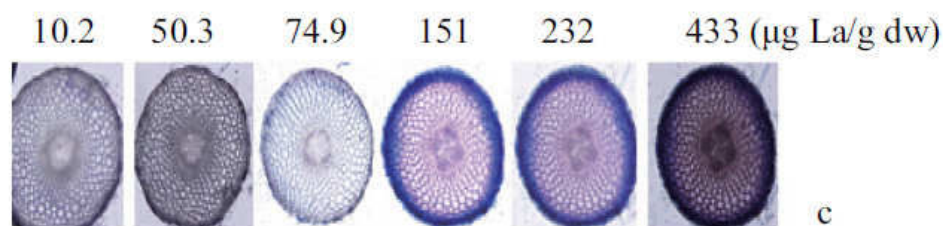


Figure 3.15 : D'après Wang *et al.*, 2011 degrés de mort cellulaire et localisation lors du test hydroponique, le bleu colore les cellules mortes.

Les TR montrent un effet toxique lors de l'application de fortes concentrations, mais pas pour celles de faibles concentrations. Wang *et al.*, (2012) mettent en évidence l'action du lanthane à de faibles concentrations (inférieur à  $120 \mu\text{mol.L}^{-1}$  soit  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ), en cas de conditions limitantes (présence de cadmium dans le milieu de culture), sur la croissance végétale. L'application de lanthane, augmente l'activité des enzymes superoxydes dismutases, catalase, gaïacol peroxydase et de l'ascorbate peroxydase. L'augmentation de ces activités enzymatiques permet une croissance normale de la plante malgré les conditions limitantes. Wang *et al.*, (2011) avaient montré antérieurement qu'en conditions non limitantes, le lanthane à de faibles concentrations pouvaient augmenter l'activité de ces mêmes enzymes. Ces enzymes ont un rôle important dans le système de défense contre les radicaux libres, qui entraînent la mort cellulaire. Le lanthane active également les enzymes qui ont un rôle dans la destruction des éléments toxiques de la plante comme les catalases, les gaïacols, les peroxydases, et les endoproteases. Le lanthane aurait donc un effet hormétique sur le système racine, qui est le phénomène par lequel de faibles doses d'éléments potentiellement toxiques produisent des effets stimulants sur les plantes.

### 3.2 Voies d'entrée

Les TR montrent une augmentation des concentrations dans les graines avec le temps d'exposition (Wang *et al.*, 2011), elles entrent donc dans la graine au cours de la germination. Après la période de dormance si la graine est mise dans les conditions adéquates d'eau et de lumière, il y a germination (Figure 3.16). La première étape est la réhydratation des tissus par l'imbibition. L'imbibition fonctionne sur le même principe que l'osmose en créant un flux d'eau dans le sens de

potentiel hydrique décroissant (Hopkins 2003). Les TR doivent profiter du flux d'eau pour rentrer dans la plante (1). Lorsque l'eau est entrée dans la plante, la respiration cellulaire reprend (2). Il en résulte une sortie d'eau de chaleur et de dioxyde de carbone (3). Les TR s'accumuleraient. L'accumulation dans l'amidon (Yan *et al.*, 2001) est rendue possible grâce au flux d'eau, les TR restant piégées et ne ressortant pas ou peu de la graine. Une fois la respiration enclenchée les enzymes s'activent et permettent de mobiliser les réserves de la graine lors de la croissance. Il est possible au vu des mécanismes et de l'action que les TR ont sur les activités enzymatiques de la croissance racinaire, que ce soit en bloquant une partie des activités enzymatique mobilisant les réserves que les TR inhibent la germination.

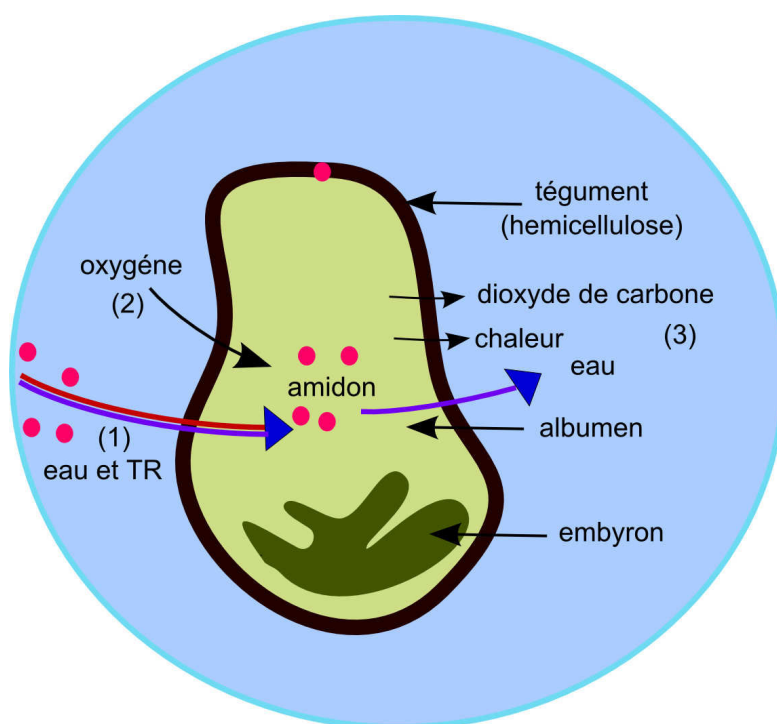


Figure 3.16 : Schéma de la germination et de l'absorption des TR.

Les résultats de l'étude en hydroponie sur *Phaseolus vulgaris* tendent à indiquer, même si le nombre d'échantillon est insuffisant pour une analyse statistique, que l'augmentation des TR dans le milieu nutritif modifie les concentrations des macro-éléments et des micro-éléments dans les racines. Deux études (Wang *et al.*, 2001 ; Hu *et al.*, 2006) antérieures ont mis en évidence que des fortes concentrations modifient l'absorption des éléments nutritifs par les racines, en particulier le

fer et le calcium. Les résultats confirment les données constatées en milieu naturel et le lien étroit dans l'absorption des TR et du fer, mais aussi la circulation des éléments nutritifs en général. Hu *et al.*, (2006) mettent en avant le fait, dans le cas de l'étude du lanthane et du cérium, que ces éléments ont un rayon ionique semblable au  $\text{Ca}^{2+}$  mais avec une valence plus haute. Le lanthane  $3+$  pourrait lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans les racines se lier de façon plus stable sur les sites du  $\text{Ca}^{2+}$  des canaux calciques, et bloquer les canaux. En bloquant ces canaux calciques le lanthane modifierait donc l'absorption du calcium mais également des autres ions nutritifs (*Figure 3.17*). L'euprium étant considéré comme fortement analogue au calcium, les mêmes types de mécanismes sont envisageables.

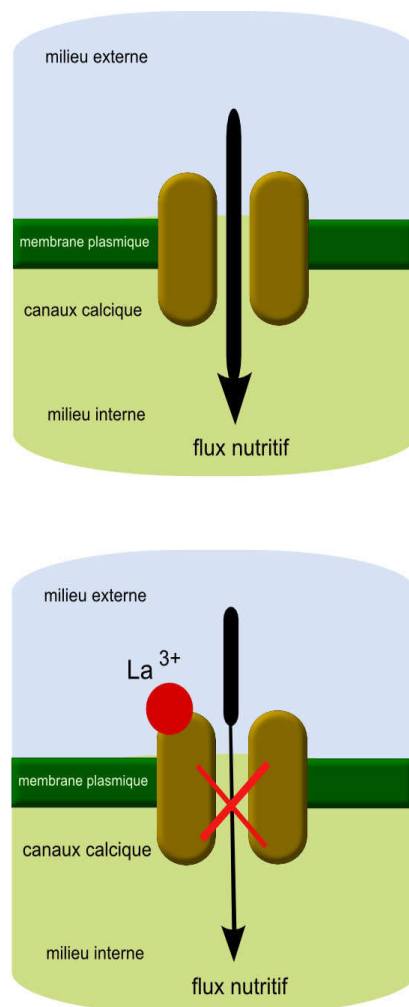


Figure 3.17 : Schéma de la modification du flux nutritif par l'action du lanthane sur les canaux calciques.

**Synthèse des effets métaboliques du lanthane de l'euprium et de l'ytterbium sur la croissance de la végétation**

Le lanthane, l'euprium et l'ytterbium agissent lors de l'application de fortes concentrations pendant la germination, et sur le développement du système racinaire. Ces éléments diminuent la masse et la longueur des racines via une diminution de la division cellulaire par l'inhibition des enzymes. Les TR sont étroitement liées en conditions de culture hydroponique à l'absorption des macro-éléments, et pourraient lors de l'application de fortes concentration modifier le flux nutritif en bloquant les canaux ioniques.



## Conclusion

L'utilisation des TR est croissante. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines : industriel, médical, agricole, ce qui en fait un nouvel enjeu économique. Cependant, l'exploitation et l'utilisation croissante des TR peuvent présenter à terme un risque pour l'environnement et la santé humaine. Alors que le cycle géochimique des TR est relativement bien documenté, les processus intervenant dans les transferts sol→ plante→ consommateur, ainsi que les effets des TR sur les organismes vivants, sont encore peu renseignés. Mieux connaître les flux naturels des TR et leurs effets permettra une évaluation optimale des risques liés à l'occurrence des concentrations excessives dans le milieu. Dans ce contexte, cette thèse visait à mieux caractériser les transferts de TR à l'interface géosphère-biosphère, en particulier à mieux comprendre les processus et les mécanismes qui mobilisent et répartissent les TR dans le milieu naturel des roches à la végétation, et d'autre part à rechercher et caractériser les effets possibles des TR sur la végétation.

Les résultats montrent que le transfert de la roche au sol (1) est contrôlé par la pédogenèse et la minéralogie de la roche, en particulier par les phases minérales riches en TR comme les feldspaths. Les sols présentent, pour les différents sites, une accumulation différente de TR : le calcaire et les carbonatites montrent un fort transfert, alors que les concentrations pour le granite sont proches de celles de la roche. Malgré des différences de concentrations entre les sols, tous présentent un gradient de répartition vertical (2) contrôlé par le pH et la répartition des oxydes de fer, avec les plus fortes concentrations en bas de profil. Il s'ajoute à ce phénomène qu'en profondeur les sols sont plus proches de la source de TR qu'est la roche mère. Les sols des différents sites montrent des fractionnements liés aux phases minérales présentes pour l'euporium, et au comportement chimique pour les TR lourdes et le cérium. Les sols montrent toujours un enrichissement en TR lourdes, il est lié à leurs complexifications préférentielles sur des phases comme celles des oxydes de fers. Le sol du hêtre sur granite par exemple montre une anomalie positive en Eu que l'on rattache à la pédogenèse des phases minérales issues des feldspaths. Les sols du calcaire montrent une anomalie négative en cérium variable avec le pH. La forme +4 du cérium, lors de la complexation avec les oxydes de Fer, le rend moins soluble et donc moins facile à transférer dans les sols (Braun *et al.*, 1990 ; Henderson 1984 ; Koeppenkastrop et de Carlo 1992).

Les concentrations dans les eaux du sol sont peu variables et probablement contrôlées par la faible solubilité des TR (3). Les spectres des terres rares de l'eau du sol, pour tous les sites, sont

légèrement enrichis en terres rares lourdes, en raison d'une plus grande stabilité avec les complexes organiques dissous. Les TR légères sont donc plus mobiles, et exportées ou rendues disponibles pour les plantes.

Les résultats montrent effectivement une absorption préférentielle des TR légères, observée également dans d'autres études (Fu *et al.*, 2001 ; Lian *et al.*, 2008 ; Stille *et al.*, 2006, Wytttenbach *et al.*, 1998). Les TR lourdes restent moins en solution dans la rhizosphère et complexent alors avec la matière organique dissoute. Les TR pourraient être absorbées par le système racinaire de deux façons via les mécanismes du Fer (4). D'une part, la mise en solution par les acides où les TR sont absorbées sous forme d'ion libre. D'autre part l'absorption via les sidérophores, qui pourraient également prendre en charge les TR. Les TR absorbées par les racines sont soit stockées, soit circulent dans les racines vers le tronc, via la voie apoplastique et la voie symplastique. Les voies de transport racinaire mènent à une filtration des éléments par la bande de Caspary (6). Seule une petite quantité est transportée par l'écoulement de la sève vers les organes aériens. Cela conduit à une diminution des concentrations en terres rares dans les racines d'ordre > feuilles / aiguilles > tronc/ tiges. Les concentrations dans les feuilles vont en plus être enrichies par des apports aériens (7). Dans la sève, les TR sont, comme dans les racines, en corrélation avec fer, mais également avec d'autres macronutriments (Mg, K, P), ce qui suggère que le transport des terres rares dans la sève est lié à un mécanisme qui contrôle le flux nutritif. Le transfert de terres rares dans les systèmes sols-plantes semble donc être lié au cycle du fer. Les résultats en milieu hydroponique indiquent qu'il y aurait des effets possibles des TR sur l'absorption du Fe et des autres éléments nutritifs. Ils tendent à montrer, pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$  g L<sup>-1</sup> de TR, un effet négatif sur le taux de germination et la croissance du système racinaire (9). Les TR auraient une action dite « hormétique » sur le système racinaire, c'est le phénomène par lequel de faibles doses d'éléments potentiellement toxiques produisent des effets stimulants sur les plantes. En inhibant une partie de la croissance, elles pourraient avoir comme effet sur les écosystèmes la diminution de la biomasse végétale. Des effets négatifs sur le fonctionnement des sols ont été démontrés (Talbert et Johnson 1967 ; Zhang *et al.*, 2000a ; Zhang *et al.*, 2000b), causés en partie par la modification des communautés microbiennes lors de l'application des TR. Le faible transfert vers les organes aériens tend à indiquer des risques plus faibles lors du transfert chez les consommateurs primaires. Le milieu aquatique, en particulier les rivières, semble être une zone à risque pour les transferts et l'accumulation des TR dans les milieux naturels (Chua 1998).

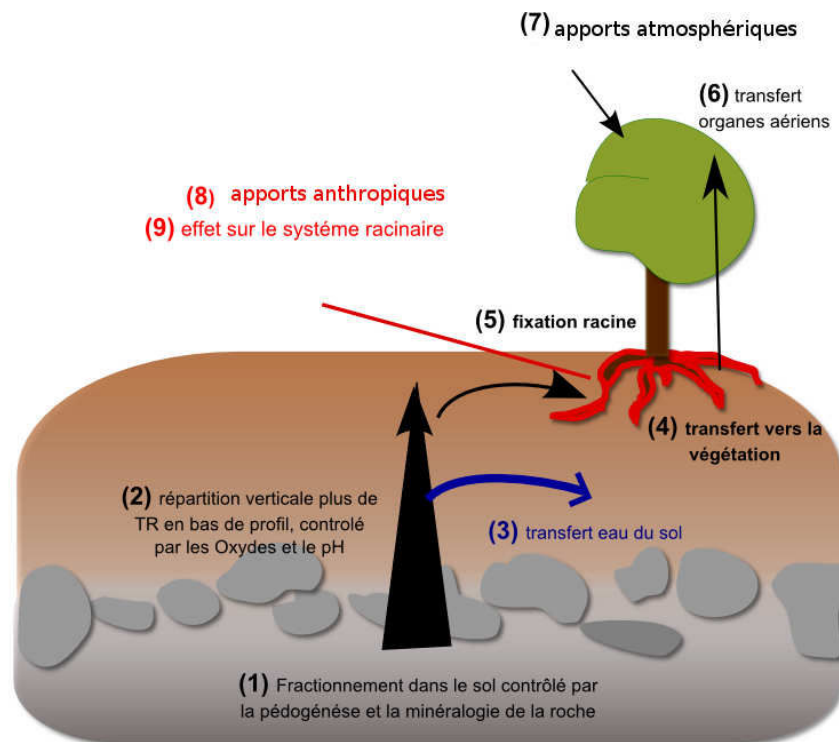


Figure 4. 1 : Synthèse des transferts des TR naturelles et anthropiques.

Ce travail met en évidence les facteurs qui déterminent les transferts et la répartition des TR dans les sols, permettant une meilleure compréhension du cycle des TR qui faisait partie des problématiques évoquées. Un état des stocks des TR au niveau de l'interface géosphère-biosphère a été établi, et met en avant l'importance du système racinaire dans l'accumulation et dans l'interface sol lors du fractionnement des TR. Les résultats des tests de germination et de croissance en hydroponie ont permis de caractériser les effets négatifs des TR sur la reproduction et la production végétale, révélant ainsi de possibles impacts négatifs liés à la présence de TR anthropiques dans l'environnement.



Les mécanismes de transferts des TR méritent d'être affinés, en particulier sur l'absorption des TR légères, pour exclure ou non une absorption préférentielle des TR par la plante. Par exemple conduire une étude en milieu hydroponique recréant dans la solution nutritive des spectres complets de TR. L'euporium soulève également des interrogations quand à son assimilation lors de carences en calcium. Des études comparatives de l'absorption et de l'effet de l'euporium pour différentes concentrations de calcium seraient intéressantes. Des études plus poussées sur la végétation permettraient de savoir s'il existe un fractionnement au sein même de la plante, donc si les TR légères, se fixent préférentielle aux TR lourdes dans le système. Les études écotoxicologiques de l'effet des TR sur les individus, ne permettent pas encore d'intégrer les risques de synergie des mélanges contenant des TR, mais également leur bio-accumulation le long des réseaux trophiques. Afin de mieux définir les risques associés aux TR d'origine anthropique il apparaît nécessaire d'entendre ce type d'étude de transferts des TR aux divers niveaux trophiques.

## **Bibliographie**

### **A**

**Aouad, G et al.**, 2006 “Influence of bacteria on lanthanide and actinide transfer from specific soil components (humus, soil minerals and vitrified municipal solid waste incinerator bottom ash) to corn plants: Sr–Nd isotope evidence” *Science of Total Environnement* 370 (2-3) : 545-551

**Aubert, D.** 2001a “Contribution de l’altération et des apports atmosphériques aux transferts de matières en milieu silicaté : traçage par le strontium et les terres rares. Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France)” thèse.

**Aubert, D. et al.**, 2001b “REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence” *Geochim Cosmochim Acta* 65 :387-406.

**Aubert, D. et al.**, 2002. “Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(19) : 3339-3350.

**Aubert, D. et al.**, 2004. “Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France).” *Applied Geochemistry* 19(6) : 899-916.

**Azoulay, R. et al.**, 2007. “RP-WP-32 IRM Osteo-articulaire de l'enfant : apports de l'injection de chelate de gadolinium.” *Journal de Radiologie* 88(10) : 1597.

### **B**

**Badot, P.M.**, 2010. “Les effets neurotoxiques des terres rares : avancées récentes” Bulletin de veille sanitaire, ANSES.

**Baize, D.**, 2004. *Petit lexique de pédologie*. Editions Quae, 272p.

**Bayer, M.E. et Bayer M.H.**, 1991. “Lanthanide accumulation in the periplasmic space of *Escherichia coli* B.” *Journal of Bacteriology* 173(1) : 141-149.

**Bentz, J. et al.**, 1988. "La<sup>3+</sup>-induced fusion of phosphatidylserine liposomes. Close approach, intermembrane intermediates, and the electrostatic surface potential." *Biophysical Journal* 53(4) : 593-607.

**Boer, J.L.M. et al.**, 1996. "Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study." *Water research* 30(1) : 190-198.

**Braun, J.J. et al.**, 1993. "Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(18) : 4419-4434.

## **C**

**Calvet, R.** 2003. *Le sol*. France Agricole Editions, 235p.

**Cao, X. et al.**, 2001. "Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil." *Chemosphere* 44(4) : 655-661.

**Chao, L. et al.**, 2008. "Influences of Calcium Deficiency and Cerium on Growth of Spinach Plants." *Biological Trace Element Research* 121(3) : 266-275.

**Chen, D. et al.**, 2003. "Experimental Study of Subchronic Toxicity of Lanthanum Nitrate on Liver in Rats." *Nonlinearity in Biology, Toxicology, Medicine* 1(4) : 469-480.

**Chua, H.**, 1998. "Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China." *The Science of The Total Environment* 214(1-3) : 79-85.

**Chuan, M. et al.**, 1996. "Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH." *Water, Air, & Soil Pollution* 90(3) : 543-556.

**Compton, J. et al.**, 2003. "Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa." *Chemical Geology* 201(3-4) : 239-255.

**Costa, D. et al.**, 2005. "Changes in hydration of lanthanide ions on binding to DNA in aqueous solution." *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 21(23) : 10492-10496.

**Cullers, R. et al.**, 1975. "Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(12) : 1691-1703.

## **D**

**D'Aquino, L. et al.**, 2009. "Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidant metabolism in *Triticum durum*." *Chemosphere* 75(7) : 900-905.

**Davranche, M. et al.**, 2004. "Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide." *Journal of Colloid and Interface Science* 277(2) : 271-279.

**Davranche, M. et al.**, 2008. "Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption." *Chemical Geology* 247(1-2) : 154-170.

**Dong, S. et al.**, 2009. "Duality of effect of  $\text{La}^{3+}$  on mitochondrial permeability transition pore depending on the concentration." *BioMetals* 22(6) : 917-926.

**Diatloff, E. et al.**, 1999. "Effects of Lanthanum and Cerium on the Growth and Mineral Nutrition of Corn and Mungbean" *Ann Bot.*101(7) : 971–982.

**Ding, S. et al.**, 2005a "Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation." *J. Exp Bot* 56 :2765-2775.

**Ding, S. et al.**, 2005b. "Role of ligands in accumulation and fractionation of rare earth elements in plants." *Biol Trace Elem Res* 107 : 73-86.

**Ding, S. et al.**, 2006a. "Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in a Soil- Wheat System." *Pedosphere* 16 : 82-90.

**Ding, S. et al.**, 2006b. "Fractionation mechanisms of rare earth elements (REEs) in hydroponic wheat ; an application for metal accumulation by plants." *Environ. Sci. Technol.* 40 : 2686-2691.

**Ding, S. et al.**, 2006c. "Effects of organic ligands on fractionation of rare earth elements (REEs) in hydroponic plants : an application to the determination of binding capacities by humic acid for modeling." *Chemosphere* 65 : 1942-1948.

**Duchaufour, P.**, 1991. *Pédologie. Sol, Végétation, Environnement*. Masson, 291p.

## **E**

**Eapen, S. et al.**, 2003. "Potential for rhizofiltration of uranium using hairy root cultures of *Brassica juncea* and *Chenopodium amaranticolor*." *Environmental Research* 91(2) : 127-133.

**El Gh'Maro, A.**, 1995. « étude minéralogique, pétrophysique et géochimique de la dynamique d'altération d'un granite soumis aux dépôts atmosphériques acides (bassin versant du Strangach, Vosges, France) : mécanismes bilans et modélisation. Thèse.

**Enyeart, J. et al.**, 2002. "Dual actions of lanthanides on ACTH-inhibited leak K<sup>+</sup> channels." *Am J Physiol Endocrinol Metab* 282(6) : E1255-1266.

## **F**

**Fashui, H.**, 2002. "Study on the mechanism of cerium nitrate effects on germination of aged rice seed." *Biological Trace Element Research* 87(1) : 191-200.

**Feng, L. et al.**, 2006. "Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum." *Toxicology Letters* 165(2) : 112-120.

**França, E. et al.**, 2002. "Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment." *Journal of Alloys and Compounds* 344(1-2) : 21-26.

**Fu, F. et al.**, 2001. "The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants." *Plant and Soil* 235(1) : 53-64.

## **G**

**Gaillardet, J. et al.**, 2003. "Trace Elements in River Waters." Dans *Treatise on Geochemistry*, Oxford: Pergamon, p. 225-272.

**Gao, Y. et al.**, 2003. "Research of the entry of rare earth elements  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  into plant cell." *Biological Trace Element Research* 91(3) : 253-265.

**Gudasi, B. et al.**, 2006. "Lanthanide(III) and Yttrium(III) Complexes of Benzimidazole-2-Acetic Acid: Synthesis, Characterisation and Effect of La(III) Complex on Germination of Wheat." *Bioinorganic chemistry and applications* 2006.

**Grybos, M. et al.**, 2007. "Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction?." *Journal of Colloid and Interface Science* 314(2) : 490-501.

## **H**

- Haley, T. et al.**, 1966. "Pharmacology and toxicology of dysprosium, holmium, and erbium chlorides." *Toxicology and Applied Pharmacology* 8(1) : 37-43.
- Han, F. et al.**, 2005. "Organic acids promote the uptake of lanthanum by barley roots." *The New Phytologist* 165(2) : 481-492.
- Hao, S. et al.**, 1997. "The effects of chemical species on bioaccumulation of rare earth elements in wheat grown in nutrient solution." *Chemosphere* 35(8) : 1699-1707.
- Hao, S. et al.**, 1996. "Bioconcentration and elimination of five light rare earth elements in carp (*Cyprinus carpio* L.)." *Chemosphere* 33(8) : 1475-1483.
- Harlavan, Y. et al.**, 2009. "The coupled release of REE and Pb to the soil labile pool with time by weathering of accessory phases, Wind River Mountains, WY." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(2) : 320-336.
- Haxel, G. et al.**, 2010. "Rare earth elements - critical resources for high technology. USGS science for a changing world."
- Henderson, P.** 1983. *Rare earth element geochemistry*. Advisory Editor Elsevier, 348p.
- Hirano, S. et Suzuki, K.T.**, 1996. "Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds.." *Environmental Health Perspectives* 104(Suppl 1) : 85-95.
- Hong, F. et al.**, 2000. "Effect of lanthanum on aged seed germination of rice." *Biological Trace Element Research* 75(1) : 205-213.
- Hopkins, W.**, 2003. *Physiologie végétale*. De Boeck Université, 514p.

**Hornig-kjarsgaard, I.** 1998. "Rare Earth Elements in So<sup>v</sup>vitic Carbonatites and their Mineral Phases." *journal of petrology* 39(11 et 12) : 2105-2121.

**Hu, Q.H. et al.,** 2003. "Effects of External Rare - Earth on Community and Diversity of Algae in Fresh Water." *Journal of Agro-Environment Science* 22(3) : 315-317.

**Hu, X. et al.,** 2006 "Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings." *Chemopshere* 48 : 621-629.

## **K**

**Kanazawa, Y. et Kamitani M.,** 2006. "Rare earth minerals and resources in the world." *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 : 1339-1343.

**Koeppenkastrop, D. et De Carlo E.,** 1992 "Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach." *Chem Geol* 95 : 251-263.

## **L**

**Land, M. et al.,** 1999. "Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profil from northern Sweden as revealed by sequential extraction." *Chemical Geology* 160 : 121-138.

**Laveuf, C. et Cornu, S.,** 2009. "A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes." *Geoderma* 154(1-2) : 1-12.

**Laveuf, C. et al.,** 2008. "Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes." *comptes rendus géoscience*, 340(8) :523-532.

**Li, Y. et Zhengyin Y.,** 2010. "DNA-binding properties and antioxidant activity of lanthanide complexes with the Schiff base derived from 3-carbaldehyde chromone and isonicotinyl



hydrazine.” *Journal of Coordination Chemistry* 63(11) : 1960.

**Liang, T. et al.**, 2008. “A review of fractionations of rare earth elements in plants.” *Journal of Rare Earths* 26(1) : 7-15.

**Lihong, Y. et al.**, 1999. “The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem.” *Chemosphere* 38(12) : 2825-2833.

**Liu, Y.-G. et al.**, 1988. “Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(6) : 1361-1371.

**Liu, M et Hasenstein K.H.**, 2005. “Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions.” La<sup>3+</sup> uptake and its effect on the cytoskeleton in root protoplasts of *Zea mays* L.” *Planta* 220: 658–666.

## **M**

**Maheswaran, J.**, 2001. Rural Industries Research and Development Corporation (Australia), et Rural Industries Research and Development Corporation (Australia). Resilient Agricultural Systems (Program). *Impact of rare earth elements on plant physiology and productivity : a report for the Rural Industries Research and Development*

**Marciniak, M. et al.**, 1988. “The effect of toxic doses of lanthanum and cerium on the placental barrier and the blood/organ barrier in mice after intravenous injection of these elements.” *Acta Physiologica Polonica* 39(4) : 294-299.

**Mari, S. et al.**, 2006. “Root-to-shoot long-distance circulation of nicotianamine and nicotianamine–nickel chelates in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*.” *Journal of Experimental Botany* 57(15) : 4111 -4122.

**Marsac, R. et al.**, 2010. “Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid:

Experimental and modelling evidence”. *Geochim Cosmochim Acta* 74 :1749-1761.

## **N**

**New, E. et al.**, 2010. “Development of responsive lanthanide probes for cellular applications.” *Current Opinion in Chemical Biology* 14(2) : 238-246.

## **O**

**Ozeki, M. et al.**, 1979. “Inhibition of dental caries by lanthanum.” *Koku Eisei Gakkai Zasshi* 28(4): 448-454.

## **P**

**Palumbo, B. et al.**, 2001. “Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy.” *Chemical Geology* 173(4) : 257-269.

**Pang, X. et al.**, 2002. “Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil.” *Environmental Science and Pollution Research* 9 :143-148.

**Petard, J.**, 1993. *Les méthodes d'analyses tome 1 Analyses des sols*. L'institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération, 196p.

**Pignocchi, C. et Foyer H.**, 1999. “Apoplastic ascorbate metabolism and its role in the regulation of cell signalling.” *Current Opinion in Plant Biology* 6 (4) 379-389.

**Pokrovsky, O. S. et Schott J.**, 2002. “Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia).” *Chemical Geology* 190(1-4) : 141-179.

**Pourret**, Olivier *et al.*, 2007. “Rare earth elements complexation with humic acid.” *Chemical Geology* 243(1-2) : 128-141.

## **R**

**R** Development Core Team (2008). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

**Redling**, K., 2006. “Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry.” thèse.

**Reichman**, S.M., et Parker D.R., 2005. “Metal complexation by phytosiderophores in the rhizosphere.” *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, Amsterdam: Elsevier, p. 129-156.

## **S**

**Salas**, M. *et al.*, 1976. “Effect of cerium on the rat liver: an ultrastructural and biochemical study.” *Beiträge Zur Pathologie* 157(1) : 23-44.

**Samuel**, J. *et al.*, 1985 “Analyse multi-élémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d’émission par plasma par couplage inductif”. *Analysis* 13 :312–317.

**Scholander**, P.F., 1971 “State of water in osmotic processe.” *Microvascular Research*, 3 :215-232

**Shannon**, R., 1976 “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.” *Acta Cryst A*32 :751-767.

**Senden**, M. *et al.*, 1995. “Citric acid in tomato plant roots and its effect on cadmium uptake and distribution.” *Plant and Soil* 171(2) : 333-339.

- Shan, X. et al.**, 2003. “Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicropteris dichotoma*.” *Plant Science* 165(6) : 1343-1353.
- Shan, X. et al.**, 2002. “Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements.” *Chemosphere* 47(7) : 701-710.
- Shan, X. et al.**, 2003., “Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375(3) : 400-407.
- Shi, P. et al.**, 2006. “Influence of lanthanum on the accumulation of trace elements in chloroplasts of cucumber seedling leaves.” *Biological Trace Element Research* 109(2) : 181-188.
- Shtangeeva, I. et Ayrault S.**, 2007. “Effects of Eu and Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings.” *Environmental and Experimental Botany* 59(1) : 49-58.
- Sonke, J. et al.**, 2006. “Lanthanide–Humic Substances Complexation. II. Calibration of Humic Ion-Binding Model V†.” *Environmental Science & Technology* 40(24) : 7481-7487.
- Steinmann, M. et al.**, 1997. “Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil.” *Appl Geochem* 12:607-623.
- Stille, P. et al.**, 2006. “The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case).” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(13) : 3217-3230.
- Stille, P et al.**, 2009. “Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case).” *Chem Geol* 264 :173-186.

**Straczek, A. et al.**, 2010. "Differences in U root-to-shoot translocation between plant species explained by U distribution in roots." *Journal of Environmental Radioactivity* 101(3) : 258-266.

**Stumm, W. et Morgan J.**, 1996. *Aquatic chemistry*. John Wiley and sons, New York, 1022p.

**Sulotto, F. et al.**, 1986. "Rare-earth pneumoconiosis: A new case." *American Journal of Industrial Medicine* 9(6) : 567-575.

## **T**

**Taiz, L. et Zeiger E.**, 2006 *Plant physiology*. Sinauer, 700p.

**Taylor, S.R. et McLennan S.**, 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, 312 p

**Thiry, Y. et al.**, 2005. "Uranium distribution and cycling in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) growing on a revegetated U-mining heap." *Journal of Environmental Radioactivity* 81(2-3) : 201-219.

**Tucher, S. et al.**, 2001. "Effect of lanthanum on growth and composition of mineral nutrients of *Phaseolus vulgaris* L var. *nanus* and *Zea mays* L. conv. *saccharata*." Dans *Plant Nutrition*, p. 524-525. Available at: [http://dx.doi.org/10.1007/0-306-47624-X\\_254](http://dx.doi.org/10.1007/0-306-47624-X_254) [Accédé Février 8, 2010].

## **V**

**Volokh, A.A. et al.**, 1990. "Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment." *The Science of the Total Environment* 95 : 141-148.

## **W**

**Wahid, A. et al.**, 2000. "Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and

root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantea*.” *Journal of plant nutrition* 23(3) : 329-338.

**Wall, F. et al.**, 2008. “Xenotime (Y) from carbonatite dykes at Iofdal, Namibia, unusually low LHREE:HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon.” *The Canadian Mineralogist* 46(4) : 861-877.

**Wang, D. et al.**, 2003a. “Effects of spraying rare earths on contents of rare earth elements and effective components in tea.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(23) : 6731-6735.

**Wang, X. et al.**, 2003b. “Distribution of rare earth elements among chloroplast components of hyperaccumulator *Dicranopteris dichotoma*.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376(6) : 913-917.

**Wang, X. et al.**, 2011. “Cerium toxicity, uptake and translocation in *Arabidopsis thaliana* seedlings”. *Journal of rare earths* 30 (6) :570.

**Wang, C. et al.**, 2012. “Biphasic effects of lanthanum on *Vicia faba* L. seedlings under cadmium stress, implicating finite antioxidation and potential ecological risk.” *Chemosphere* 86 (5) 30–537.

**Weill, D. et Drake M.J.**, 1973. “Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semi-quantitative model.” *Science* 180(4090) : 1059-1060.

**Wilson, M.**, 1989. *Igneous petrogenesis: a global tectonic approach*. Unwin Hyman, London, 484p.

**Wytenbach A. et al.**, 1998 “Rare earth elements in soil and in soil-grown plants.” *Plant Soil* 199 :267-273.

**X**

**Xie, Z. et al.**, 2002. "Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake and distribution.." *Journal of plante Nutrition* 25(10) : 2315-2331.

**Xing, B. et Dudas M.J.**, 1993. "Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P. R. China." *Geoderma* 58(3-4): 181-199.

**Xiong, S.L. et al.**, 2006. "Interactive Effects of Lanthanum and Cadmium on Plant Growth and Mineral Element Uptake in Crisped-Leaf Mustard Under Hydroponic Conditions." *Journal of Plant Nutrition* 29(10) : 1889.

**Xu, X. et al.**, 2002. "Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer." *The Science of The Total Environment* 293(1-3) : 97-105.

**Y**

**Yan, W. et al.**, 2005. "Distribution of lanthanum among the chloroplast subcomponents of spinach and its biological effects on photosynthesis: location of the lanthanum binding sites in photosystem II." *Chinese Science Bulletin* 50(16) : 1714-1720.

**Yoshida, T. et al.**, 2004. "Adsorption of rare earth elements by [gamma]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and *Pseudomonas fluorescens* cells in the presence of desferrioxamine B : implication of siderophores for the Ce anomaly." *Chemical Geology* 212(3-4) : 239-246.

**Yu, L. et al.**, 2008. "Research into the Influence of Lanthanum Ce on the Algae Diversity in the Yellow River." Dans *2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Shanghai, China, p. 4559-4562.

**Yuan, D. et al.**, 2001. "Uptake and distribution of rare earth elements in rice seeds cultured in

fertilizer solution of rare earth elements” *Chemosphere* 43 (3) : 327-337.

## **Z**

**Zeng, F. et al.**, 2003. “Effect of rare earth element europium on amaranthin synthesis in *Amaranthus caudatus* seedlings.” *Biological Trace Element Research* 93(1-3) : 271-282.

**Zhang, H.J. et al.**, 2009. “Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Gadolinium Accumulation and Transportation in Tomato Plants.” *Biological Trace Element Research* 127(1) : 81-93.

**Zhimang, G. et al.**, 2001. “Effects of fulvic acid on the bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*Triticum aestivum*).” *Chemosphere* 44(4) : 545-551.





## **Index des tableaux et figures**

### **Chapitre I : Introduction générale**

Tableau 1.1 : Abréviations, nom et découverte des TR. ....	11
Tableau 1.2 : Tableau périodique et localisation dans ce tableau des TR, éléments du La (59) au Lu (71) inclus également le Sc (21) et l'Y (39).....	12
Tableau 1.3 : Propriétés chimiques et physiques des TR.....	12
Tableau 1.4 : concentrations des TR dans les différents sols d'après les données de la littérature.....	21
Tableau 1.5 : Concentrations en ppb pour les TR mesurées des arbres.....	28
Tableau 1.6 : Concentrations en ppb pour les TR mesurées des plantes annuelles.....	29
Tableau 1.7 : Tendances des anomalies en europium et en cérium calculées sur la base des données de la littérature normalisées au PAAS.....	30
Tableau 1.8 : Concentrations en TR dans les différents engrais.....	37
Tableau 1.9 : Seuil de toxicité pour différentes espèces et applications données.....	39
Figure 1.1 : Évolution de la production minière annuelle de TR depuis 1950 (données USGS). ....	15
Figure 1.2 : Origine des apports en TR dans les sols.....	18
Figure 1.3: Spectres de TR ; normalisation par rapport au PAAS pour les sols de trois études différentes, França et al., 2002 ; Harlavan et al., 2009 et Wang et al., 2009.....	19
Figure 1.4: Spectres de TR ; normalisation par rapport au PAAS pour différents sols d'après Wang et al., (1996).....	20
Figure 1.5: Origine des TR et complexation avec les différentes fractions du sol.....	22
Figure 1.6 : Les différents paramètres qui interviennent dans les interactions entre sol et TR. ....	25
Figure 1.7 : Spectre des concentrations normalisées au PAAS pour diverses espèces végétales d'après les données de la littérature .....	30
Figure 1.8 : Schéma des potentielles voies d'absorption des TR par la végétation d'après les hypothèses de certains auteurs (Senden et al., 1995 ; Shan et al., 2003).....	32
Figure 1.9 : Transfert de TR à l'intérieur de la plante, des racines via les deux voies de transfert (apoplastique et symplastique), puis via le xylème puis dans les feuilles. schéma de synthèse réalisé d'après les hypothèses de transferts de Shan et al., 2003; Chua 1998;	

França et al.,2002.....	33
Figure 1.10 : Localisation et transferts des TR dans les cellules racines et à travers les membranes d'après les théories de (Bayer et Bayer 1991 ; Dong et al., 2009 ; Gao et al., 2003).....	34
Figure 1.11 : Action du lanthane sur la nitrification dans les sols.....	37
Figure 1.12 : Histogramme représentant la bioaccumulation du lanthane et du gadolinium pour 32 jours de cultures de blé dans un milieu contenant une solution de 1mg L-1 de TR, d'après Hao et al., 1997. ....	39
Figure 1.13: Action des TR sur les mécanismes cellulaires et effets potentiels qui en découlent, lien entre les activités cellulaire et la plante d'après Hopkins 2003.....	41
Figure 1.14: action du Lanthane avec la dépolarisation de la membrane plasmique.....	42
Figure 1.15 : Interaction du lanthane avec les canaux et le flux de calcium.....	43

## **Chapitre II : Transferts et répartitions des TR d'origine pédogéochimique dans le système sol-eau-plante**

Tableau 2.1 : Principaux paramètres des sols bruns du site sur calcaire, activité biologique x/5.....	62
Tableau 2.2 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce du calcaire ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.....	64
Tableau 2.3 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.....	65
Tableau 2.4 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport à la roche ; EC = écart type.....	66
Tableau 2.5 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les TR et les éléments majeurs des sols du site sur calcaire ; TRl = TR légères (La-Pm), TRm = TR moyennes (Sm-Td), TRL = lourdes (Dy-Lu) ; n = 7. ....	69
Tableau 2.6 : Concentrations en TR en ng L-1, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS.....	73
Tableau 2.7 : Valeurs moyennes de pH et conductivité (n = 4, mesures répliquées 3 fois) de l'eau du sol du site sur calcaire.....	73

Tableau 2.8 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.....	74
Tableau 2.9 : Principaux paramètres des sols bruns acides du site sur granite, activité biologique x/5.....	77
Tableau 2.10 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce du granite et de l'aplite ; normalisation par rapport au PAAS ; m. = moyenne.....	79
Tableau 2.11 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type et m. = moyenne.....	80
Tableau 2.12 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et en Ce des sol du site sur granite ; normalisation par rapport à la roche ; EC = écart type.....	82
Tableau 2.13: Coefficient de corrélation de Pearson entre les TR, les éléments majeurs et l'U des sols du site sur granite ; TRl = TR légères (La -Pm), TRm = TR moyennes (Sm-Td), TRL = lourdes (Dy-Lu) ; n = 6. ....	84
Tableau 2.14: Concentrations en TR en ng L-1, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS ; m. = moyenne ; ( Stille et al., 2009).....	87
Tableau 2.15: Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au sol.....	89
Tableau 2.16 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des carbonatites ; normalisation par rapport au PAAS ; EC = écart type.....	91
Tableau 2.17 : Concentrations en TR en ppm, rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sols du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS.....	93
Tableau 2.18 : Rapports La/Yb et anomalies en Eu et Ce des sol du site sur carbonatites ; normalisation par rapport à la roche.....	93
Tableau 2.19 : Concentrations en TR en ng L-1 et anomalie en Ce des eaux du sol du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol.....	94
Tableau 2.20 : Comparaison des concentrations moyennes en TR (en ppm) des roches et des sols des 3 sites.....	95
Tableau 2.21 : Concentrations en TR pour les racines et la sève exprimées en ppm pour les racines et en $\mu$ L-1 pour la sève.....	117

Tableau 2.22 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments des racines.....	119
Tableau 2.23 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments du tronc.....	120
Tableau 2.24 : Coefficient de corrélation de Pearson entre les concentrations de TR et les macro-éléments et micro-éléments des feuilles.....	121
Tableau 2.25 : Stock des TR. ....	122
Tableau 2.26 : Biomasses végétales et concentrations en TR.....	122
Tableau 2.27 : Comparaison des concentrations en TR dans les feuilles pour les différentes études. ....	145
Figure 2.1 : Localisation des 3 sites d'études.....	49
Figure 2.2 : Localisation du site sur calcaire et ses stations, bassin versant de Cussey-sur-Lison (25) dans le massif du Jura (carte IGN 1:25'000, photo-aérienne géoportail).....	50
Figure 2.3 : Localisation du site sur granite et ses stations, bassin versant du Strengbach (68) dans le massif des Vosges (carte IGN 1:25'000 et photo-aérienne géoportail).....	51
Figure 2.4 : Localisation du site sur carbonatite et sa stations, photo satellite du site sur carbonatites du "Kaiserstuhl" (extrait de Google Earth).....	52
Figure 2.5 : Photo de l'installation d'une plaque lysimétrique. ....	53
Figure 2.6 : Installation des bougies poreuses en céramique.....	54
Figure 2.7 : Échantillonnage de la végétation, localisation et méthode.....	55
Figure 2.8 : Normalisation des concentrations en TR.....	59
Figure 2.9 : Description morphologique des sols bruns du site sur calcaire.....	63
Figure.2.10 : Spectres de TR des calcaires, normalisation par rapport au PAAS , n = 1.....	64
Figure.2.11 : Spectres des TR des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport au PAAS, n = 3.....	66
Figure 2.12 : Spectre des TR des sols du site sur calcaire ; normalisation par rapport à la roche ; sol n=3, roche n =1.....	67
Figure 2.13 : Spectres des TR des horizons des sols bruns du site sur calcaire, normalisation par rapport à la roche ; n=1.....	68
Figure 2.14 : Distribution des concentrations en Nd par rapport au pourcentage d'oxyde de fer et l'aluminium des sols bruns du site sur calcaire.....	69

Figure 2.15 : Répartition du Nd en fonction de la profondeur et comparaison avec les éléments majeurs pour les sols du site sur calcaire selon les contextes : a) sous les épicéas, b) sous les hêtres sur plateau et c) sous les hêtres sur pente. ....	70
Figure 2.16 : Spectres des TR des eaux du sol du site sur calcaire, normalisation par rapport au PAAS et au sol ; n=1.....	74
Figure 2.17 : Description morphologique des sols bruns acides du site sur granite.....	78
Figure.2.18 : Spectres de TR des granites et aplite, normalisation par rapport au PAAS, granite et aplite sous les épicéas n = 2, granite sous les hêtres n=1.....	79
Figure 2.19 : Spectres des TR des sols du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS, sols sous les épicéas n = 3 et sol sous les hêtres n = 6 ; barres d'erreur = écart type.....	81
Figure 2.20 : Spectres des TR des sols du site sur granite ; normalisation par rapport à la roche, sols sous les épicéas n = 3 et sol sous les hêtres n = 6 ; barres d'erreur = écart type.....	81
Figure 2.21: Spectres des TR des horizons des sols bruns du site sur granite ; normalisation à la roche ; n=1.....	83
Figure.2.22 : Répartition du Nd en fonction de la profondeur et comparaison avec les éléments majeurs pour les sols du site sur granite selon les contextes : a) sous les épicéas, b) sous les hêtres.....	85
Figure 2.23 : Spectres des TR des eaux du sol du site sur granite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol, n=1.....	88
Figure 2.24 : Description de la morphologie du sol brun eutrophe sur carbonatite.....	90
Figure 2.25: Spectre de TR du profil d'altération des carbonatites ; normalisation par rapport au PAAS, n=1.....	92
Figure 2.26 : Spectres des TR horizons des sols du site sur carbonatite ; normalisation par rapport au PAAS et au sol, n = 1.....	93
Figure 2.27 : Spectre de l'eau du sol du site sur carbonatite, normalisation par rapport au PAAS et au sol ; n=1.....	94
Figure 2.28 : Comparaison des facteurs de transferts sol/roche des 3 sites.....	95
Figure 2.29 : Valeur du facteur de transfert en fonction du pH pour les sols des 3 sites.....	96
Figure 2.30 :L'anomalie en cérium des sols des 3 sites en fonction du pH des sols.....	97
Figure 2.31 : Comparaison des transferts sol - eau du sol pour les 3 sites.....	97
Figure 2.32 : Concentration en Nd des arbres du site sur calcaire.....	98
Figure 2.33 : Comparaison des transferts de TR pour les 3 épicéas sur sol brun lessivé, épicéa (1) :	

racine n=4, tronc n=9, aiguille n=1 ; épicéa (2) : racine n= 3, tronc n=9, aiguille n=1 ; épicéa (3) : racine n=1, tronc n=9, aiguille n=1.....	99
Figure 2.34 : Spectre des TR de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=4, tronc n= 9 et feuille n=2.....	100
Figure 2.35 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	101
Figure 2.36 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (1) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.....	102
Figure 2.37 : Spectre des TR de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3, tronc n= 9 et feuille n=2.....	102
Figure 2.38 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	103
Figure 2.39 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (2) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.....	104
Figure 2.40 : Spectre des TR de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3 et tronc n= 9. ....	104
Figure 2.41 : Spectres des TR des racines et tronc de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	105
Figure 2.42 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc de l'épicéa (3) du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol.....	106
Figure 2.43 : Spectre des TR du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3, tronc n= 9 et feuilles n=2.....	106
Figure 2.44 : Spectres des TR des racines et tronc du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	107
Figure 2.45 : Spectre des TR du hêtre sur plateau du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; racine n=3 et tronc n= 6.....	108
Figure 2.46 : Spectres des TR des racines et tronc du hêtre sur pente du site sur calcaire ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	109
Figure 2.47 : Rapports La/ Yb et anomalies en Eu et Ce du tronc du hêtre sur plateau du site sur calcaire ; normalisés par rapport au sol.....	109
Figure 2.48 : Comparaison des spectres des TR des épicéas et des hêtres sur le site calcaire ; normalisation par rapport au sol. ....	110

Figure 2.49 : Concentration en Nd des arbres du site sur granite. ....	111
Figure 2.50 : Spectres des TR des épicéas du site sur granite ; normalisation par rapport au sol ; n =1 pour tous les échantillons.....	112
Figure 2.51 : Spectre des TR du hêtre du site sur calcaire ; pour une normalisation par rapport au sol ; branche n=2, tronc n=1, racine n=1 et feuille n=1.....	113
Figure 2.52 : Concentrations en Nd du chêne du site sur carbonatites.....	114
Figure 2.53 : Spectre des TR du chêne du site sur carbonatites ; normalisation par rapport au sol ; n=1 pour tous les échantillons.....	114
Figure 2.54 : Sommes des concentrations en TR en ppm des racines de diamètres moyens de la végétation des trois sites ; n=1 pour tous les échantillons. ....	115
Figure 2.55 : Facteurs de transfert de la végétation des trois sites, vers les racines = [TR racines] / [TR sol] ; vers le tronc = [TR tronc] / [TR racines] ; vers les branches = [TR branche] / [TR tronc] vers les feuilles = [TR feuilles / tronc] ; valeurs moyennes utilisées pour chaque organe. ....	116
Figure 2.56 : Spectres des TR de la sève des feuillus des 3 sites ; normalisation par rapport au sol ; n=2.....	117
Figure 2.57 : Spectre des TR de la sève des feuillus ; normalisation aux racines, n= 2.....	118
Figure 2.58 : Spectre des enrichissements des TR par rapport au fer pour les racines des arbres des trois sites.....	120
Figure 2.59 : Accumulation des TR dans les sols bruns sur le site calcaire.....	123
Figure 2.60 : Spectre de TR des carbonatites du site du Kaiserstuhl, résultats de ce manuscrit et ceux de l'étude de Hornig-Kjarsgaard (1998).....	126
Figure 2.61 : Spectres de TR des principales phases minérales des carbonatites du Kaiserstuhl normalisés par rapport aux chondrites (Hornig-Kjarsgaard, 1998).....	127
Figure 2.62 : Mécanisme d'enrichissement systématique en TR lourdes dans les sols.....	128
Figure 2.63 : Facteurs influençant la répartition verticale des TR dans les sols.....	130
Figure 2.64 : Absorption du Fe et des TR par le système racinaire par sécrétion de sidérophores, inspiré par Hopkins (2003). ....	134
Figure 2.65 : Absorption des TR via une baisse du pH par des acides organiques sécrétés par les racines.....	136
Figure 2.66 : Mécanismes pouvant expliquer l'enrichissement en TR légères dans le système racinaire.....	138



Figure 2.67 : Différence de concentration des TR entre les petites et les grandes racines.....	141
Figure 2.68 : Localisation des TR dans les cellules racinaires.....	141
Figure 2.69 : Transport des TR par la voie apoplastique et voie symplastique.....	142
Figure 2.70 : Sélection des TR par la bande de Caspary et transport via le flux de sève vers les organes aériens.....	143
Figure 2.71 : Concentration en TR en fonction de l'âge des échantillons de tronc. ....	144
Figure 2.72 : Localisation des TR dans les cellules foliaires.....	146

### **CHAPITRE III : Effet des TR sur la physiologie de la plante**

Tableau 3.1 : Composition de la solution nutritive.....	151
Tableau 3.2 : Comparaison des pourcentages moyen de germination (n=7 par concentration) en fonction des concentrations des 3 TR testées, ec = écart type, * différence significative des actions des concentrations, ** différente significative dans l'action des substances. ....	155
Tableau 3.3 : Concentrations dans les différents organes des haricots (n=5) en ppb des différents milieux de culture en g L <sup>-1</sup> .....	158
Tableau 3.4 : Variations moyenne (n= 5 par concentration testée) de la masse fraîche, de la masse sèche et de la longueur en fin de croissance chez le haricot en fonction des différentes concentrations de lanthane dans le milieu hydroponique mg.L <sup>-1</sup> ; masse en g, longueur en cm et concentration en ppb.....	160
Tableau 3.5 : Valeurs moyennes (n=5) des résultats des mesures des paramètres physiologiques du test de croissance du haricots selon les différentes concentrations de l'euporium dans le milieu mg.L <sup>-1</sup> ; masse en g, longueur en cm et concentration en ppb.....	162
Tableau 3.6 : p-values de l'ANOVA sur les paramètres physiologiques des haricots des différentes concentrations en europium.....	162
Tableau 3.7 : Concentration en éléments majeurs (ppm) dans les racines ppm en fonction des concentrations en TR dans les racines (ppb). ....	166
Figure 3.1: Photo du dispositif utilisé lors du test de croissance en milieu hydroponique.....	150
Figure 3.2 : Effets de différentes concentrations d'euporium sur la germination de la laitue (n = 12	

boites de 50 graines).....	153
Figure 3.3 : Effets de différentes concentration de lanthane sur la germination de la laitue (n = 12 boites de 50 graines).....	154
Figure 3.4 : Effets de différentes concentrations d' ytterbium sur la germination de la laitue (n = 12 boites de 50 graines) barres d'erreur = écart type.....	155
Figure 3.5 : Effet sur la germination d'un mélange europium et lanthane en proportion égale dans la solution. (n = 12 boites de 50 graines) barres d'erreur = écart type, pour la valeur 10- 3pas de différence significative entre les deux expériences (p-value = 0,09 pour une ANOVA).....	156
Figure 3.6 : Facteurs de transfert du lanthane et de l'europium en fonction des concentrations du milieu de culture.....	157
Figure 3.7 : Concentrations (n=5) en TR en ppm dans les différents organes en fonction des conditions du milieu.....	159
Figure 3.8 : Plot des différences entre les moyennes des masses fraîches des racines en fonction des différences de concentrations.....	161
Figure 3.9 : Variation de la masse fraîche des racines en fonction des concentrations en du lanthane dans les racines et dans le milieu de culture (n=5, EC).....	161
Figure 3.10 : Différence des moyennes des masses fraîches des racines des différentes concentrations racinaires en europium.....	163
Figure 3.11 : Différence des moyennes des masses sèches des racines des différentes concentrations racinaires en europium.....	163
Figure 3.12 : Différence des moyennes des longueurs des racines des différentes concentrations racinaires en europium.....	164
Figure 3.13 : Différence des moyennes des longueurs totales des différentes concentrations racinaires en europium.....	164
Figure 3.14 : Variation de la masse fraîche des racines en fonction des concentrations en europium dans les racines et dans le milieu de culture (n=5, EC).....	165
Figure 3.15 : D'Après Wang et al., 2011 degrés de mort cellulaire et localisation lors du test hydroponique, le bleu colore les cellules mortes. ....	170
Figure 3.16 : Schéma de la germination et de l'absorption des TR. ....	171
Figure 3.17 : Schéma de la modification du flux nutritif par l'action du lanthane sur les canaux calciques.....	172

## **Conclusion**

Figure 4.1 : Synthèse des transferts des TR naturelles et anthropiques.....175







Annexe 3: Concentrations en ppb en TR dans la végétation du site sur carbonatite ; ec = écart type.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>chêne</b>														
branche (1)	55,1	116,5	4,78	14,63	2,22	1,04	3,18	0,24	1,06	0,18	0,52	0,06	0,42	0,06
branche (2)	87,9	60,0	6,80	22,27	4,26	4,55	5,64	0,38	1,71	0,30	0,82	0,11	0,60	0,10
<b>moyenne branche</b>	<b>71,5</b>	<b>88,3</b>	<b>5,79</b>	<b>18,45</b>	<b>3,24</b>	<b>2,79</b>	<b>4,41</b>	<b>0,31</b>	<b>1,38</b>	<b>0,24</b>	<b>0,67</b>	<b>0,09</b>	<b>0,51</b>	<b>0,08</b>
racines moyenne	1274	532	132	432	58,8	16,7	62,6	5,94	25,9	4,49	12,57	1,51	9,25	1,37
feuilles (1)	389	314	35,6	109	15,8	0,00	26,1	1,68	7,70	1,38	4,03	0,51	3,21	0,48
feuilles (1)	273	93	30,8	96	13,0	0,00	36,3	1,01	4,12	0,74	2,19	0,25	1,30	0,22
<b>moyenne feuilles</b>	<b>331</b>	<b>204</b>	<b>33,2</b>	<b>103</b>	<b>14,4</b>	<b>0,00</b>	<b>31,2</b>	<b>1,35</b>	<b>5,91</b>	<b>1,06</b>	<b>3,11</b>	<b>0,38</b>	<b>2,26</b>	<b>0,35</b>
sève (1)	3,08	4,54	0,29	0,95	0,15	2,49	0,20	0,02	0,08	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01
sève (2)	2,45	2,87	0,29	1,00	0,16	0,86	0,17	0,02	0,08	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00
<b>moyenne sève</b>	<b>2,77</b>	<b>3,70</b>	<b>0,29</b>	<b>0,97</b>	<b>0,15</b>	<b>1,68</b>	<b>0,19</b>	<b>0,02</b>	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>

Annexe 4 : % des éléments majeurs dans les sols ; ec = écart type.

	profondeur [cm]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI
<b>site sur calcaire</b>										
sol sous les épicéas	0-12	70,5	9,7	0,7	0,4	4,6	0,153	0,5	1,4	11,3
	12-30	70,7	11,5	0,8	0,4	5,6	0,127	0,5	1,4	7,0
	30-60	69,9	12,3	0,9	0,4	6,1	0,118	0,5	1,6	6,9
	<b>moyenne</b>	<b>70,4</b>	<b>11,2</b>	<b>0,8</b>	<b>0,4</b>	<b>5,4</b>	<b>0,133</b>	<b>0,5</b>	<b>1,4</b>	<b>8,4</b>
	<b>ec</b>	<b>0,4</b>	<b>1,3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,018</b>	<b>0,0</b>	<b>0,1</b>	<b>2,5</b>
sol sous hêtre sur pente	0-8	54,3	15,1	0,8	0,7	8,5	0,145	0,3	0,6	17,7
	8-28	52,1	15,5	0,9	2,2	8,9	0,217	0,3	0,7	17,6
	<b>moyenne</b>	<b>53,2</b>	<b>15,3</b>	<b>0,8</b>	<b>1,4</b>	<b>8,7</b>	<b>0,181</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>	<b>17,7</b>
sol sous hêtre sur plateau	0-21	53,8	11,3	0,8	2,7	7,8	0,154	0,2	1,0	20,0
	21-38	55,7	12,4	0,9	7,1	7,9	0,166	0,3	1,3	12,6
	<b>moyenne</b>	<b>54,7</b>	<b>11,8</b>	<b>0,9</b>	<b>4,9</b>	<b>7,8</b>	<b>0,160</b>	<b>0,3</b>	<b>1,2</b>	<b>16,3</b>
<b>site sur granite</b>										
sol sous épicéat *	4-20	47,6	8,7	0,3	0,1	1,3	0,025	0,2	3,3	37,9
	20-42	69,1	15,6	0,5	0,1	2,1	0,026	0,3	5,5	5,3
	55-63	69,7	16,8	0,5	0,0	2,2	0,029	0,2	5,2	5,3
	<b>moyenne</b>	<b>62,1</b>	<b>13,7</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>1,9</b>	<b>0,027</b>	<b>0,2</b>	<b>4,7</b>	<b>16,2</b>
	<b>ec</b>	<b>12,6</b>	<b>4,4</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,002</b>	<b>0,0</b>	<b>1,2</b>	<b>18,8</b>
sol sous hêtre **	5-10	56,4	12,8	0,3	0,1	1,3	0,007	0,3	4,0	22,4
	10-20	64,9	16,0	0,3	0,1	1,7	0,011	0,3	4,9	8,3
	30-40	66,9	17,0	0,4	0,1	2,3	0,050	0,3	5,2	5,5
	70-80	66,3	17,5	0,4	0,2	2,4	0,035	0,3	5,3	5,8
	90-100	66,5	18,2	0,6	0,3	2,7	0,056	0,4	5,3	4,0
	<b>moyenne</b>	<b>64,2</b>	<b>16,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,2</b>	<b>2,1</b>	<b>0,032</b>	<b>0,3</b>	<b>4,9</b>	<b>9,2</b>
	<b>ec</b>	<b>4,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,011</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>1,0</b>
<b>Site sur carbonatite</b>										
sol sous le chêne	0-5	61,2	10,5	3,5	4,4	7,7	0,623	0,8	0,9	8,8
	5-26	61,4	9,9	2,6	2,0	5,9	0,498	0,7	0,9	14,9
	<b>moyenne</b>	<b>61,3</b>	<b>10,2</b>	<b>3,0</b>	<b>3,2</b>	<b>6,8</b>	<b>0,561</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>11,9</b>









Annexe 7 : Concentrations en U en ppb et éléments majeur en ppm de la végétation du site sur granite ; ec = écart type.

	U	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Na	P
<b>chêne</b>										
branche (1)	0,58	143	17,6	466	9390	28,3	103	1075	15,5	348
branche (2)	4,37	1,7	11,0	168	2030	13,0	15	771	11,4	328
<b>moyenne branche</b>	<b>2,48</b>	<b>72</b>	<b>14</b>	<b>317</b>	<b>5710</b>	<b>21</b>	<b>59</b>	<b>923</b>	<b>13</b>	<b>338</b>
racines moyenne	49,80	74	1258	4091	43780	1483	512	14697	166,0	8910
feuilles (1)	0,44	1020	76,3	818	8440	49,4	121	2804	30,0	1040
feuilles (1)	2,13	440	53,4	1010	-	74,0	139	6581	45,5	753
<b>moyenne feuilles</b>	<b>1,28</b>	<b>730</b>	<b>65</b>	<b>914</b>	<b>8440</b>	<b>62</b>	<b>130</b>	<b>4693</b>	<b>38</b>	<b>897</b>
sève (1)	0,02	0,26	0,30	6,19	18,9	0,61	0,47	82	0,52	4,93
sève (2)	0,02	0,16	0,26	5,94	24,9	0,50	1,35	109	0,60	4,48
<b>moyenne sève</b>	<b>0,02</b>	<b>0,21</b>	<b>0,28</b>	<b>6,07</b>	<b>21,9</b>	<b>0,55</b>	<b>0,91</b>	<b>95</b>	<b>0,56</b>	<b>4,71</b>

Annexe 8: Paramètres physiologiques mesurées pour *Phaseolus vulgaris*, en fonction des différentes concentrations en lanthane ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans le milieu de culture.

La dans le milieu en $\text{mg.L}^{-1}$	individus	Masses fraîches			Masses sèches				tailles		
		tige + feuille	racines	total	haricots	racines	tige	feuilles	taille racines	taille organes aériens	Nombre de haricots
0	1	27,6	5,7	33,3	0,9	0,3	0,7	0,9	30,3	16,5	5,0
	2	29,6	6,6	36,1	1,3	0,4	0,8	1,0	43,2	10,0	4,0
	3	33,4	6,6	39,9	2,2	0,4	0,7	0,8	49,0	15,1	4,0
	4	51,4	13,6	65,0	4,2	1,5	1,3	0,8	57,5	12,9	4,0
	5	41,7	11,3	53,1	2,6	0,4	0,9	1,4	56,2	14,1	5,0
	<b>Moyenne</b>		<b>36,7</b>	<b>8,7</b>	<b>45,5</b>	<b>2,2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,0</b>	<b>47,2</b>	<b>13,7</b>
EC		9,8	3,5	13,3	1,3	0,5	0,2	0,3	11,1	2,5	0,5
1,7	1	53,3	14,7	68,0	3,3	0,6	1,0	1,3	47,3	10,3	7,0
	2	38,3	11,8	50,0	2,2	0,5	0,9	0,6	43,6	16,5	5,0
	3	23,4	9,2	32,6	0,9	0,4	0,6	0,9	38,0	9,2	3,0
	4	40,1	11,5	51,7	2,0	0,5	0,8	1,4	33,0	14,1	4,0
	5	35,4	13,0	48,4	2,6	0,8	0,8	1,6	36,7	16,0	4,0
	<b>Moyenne</b>		<b>38,1</b>	<b>12,0</b>	<b>50,1</b>	<b>2,2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>39,7</b>	<b>13,2</b>
EC		10,7	2,0	12,6	0,8	0,1	0,2	0,4	5,7	3,3	1,5
23,4	1	29,4	5,5	34,9	1,9	0,5	1,1	0,9	39,1	12,0	4,0
	2	29,2	4,0	33,2	1,8	0,5	0,9	0,7	27,0	13,0	5,0
	3	30,2	7,5	37,7	1,6	0,6	0,9	0,6	48,8	14,2	3,0
	4	28,0	6,8	34,8	1,6	0,4	0,7	1,0	40,3	20,3	4,0
	5	28,0	6,0	34,0	2,1	0,5	1,0	0,9	38,2	17,0	5,0
	<b>Moyenne</b>		<b>29,0</b>	<b>5,9</b>	<b>34,9</b>	<b>1,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>38,7</b>	<b>15,3</b>
EC		0,9	1,3	1,7	0,2	0,1	0,1	0,1	7,8	3,4	0,8
92,7	1	36,5	4,1	40,6	2,8	0,5	1,0	1,5	57,2	16,5	6,0
	2	41,3	4,3	45,6	2,2	0,4	1,6	0,8	61,0	17,0	6,0
	3	25,5	1,7	27,2	1,7	0,2	0,6	0,7	33,4	13,6	5,0
	4	46,4	4,0	50,4	3,6	0,4	1,0	1,3	39,1	16,5	5,0
	5	32,8	4,0	36,7	1,9	0,5	0,9	1,0	61,0	11,9	3,0
	<b>Moyenne</b>		<b>36,5</b>	<b>3,6</b>	<b>40,1</b>	<b>2,4</b>	<b>0,4</b>	<b>1,0</b>	<b>1,1</b>	<b>50,3</b>	<b>15,1</b>
EC		8,0	1,1	8,9	0,8	0,1	0,3	0,3	13,1	2,2	1,2

Annexe 9: Paramètres physiologiques mesurées pour *Phaseolus vulgaris*, en fonction des différentes concentrations en lanthane ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans le milieu de culture.

Eu dans le milieu en $\text{mg.L}^{-1}$	individus	Masses fraîches			Masses sèches				tailles		
		tige + feuille	racines	total	haricots	racines	tige	feuilles	taille racines	taille organes aériens	Nombre de haricots
0	1	45,4	6,8	50,3	2,8	0,5	1,1	1,4	55,6	16,1	7,0
	2	30,8	7,1	33,8	1,7	0,4	1,1	1,4	52,2	15,2	5,0
	3	22,1	10,4	27,6	0,9	0,6	0,9	1,1	67,0	15,5	2,0
	4	57,2	7,2	66,3	4,2	0,7	1,2	1,7	59,2	16,5	8,0
	5	39,0	5,5	44,0	2,4	0,6	1,1	1,5	51,6	16,0	5,0
	<b>Moyenne</b>		<b>38,9</b>	<b>7,4</b>	<b>44,5</b>	<b>2,4</b>	<b>0,6</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>57,1</b>	<b>15,8</b>
EC		15,5	1,8	17,4	1,4	0,1	0,1	0,2	6,3	0,6	2,6
1,1	1	37,9	10,3	48,3	2,2	0,6	0,9	1,0	45,5	16,4	7,0
	2	44,4	10,0	54,4	2,3	0,5	0,9	1,4	45,5	15,2	5,0
	3	44,0	12,3	56,4	2,0	0,6	1,1	1,3	49,0	16,0	5,0
	4	40,0	14,0	54,0	2,0	0,7	0,9	1,3	57,5	15,3	7,0
	5	18,1	7,8	25,9	0,7	0,3	0,5	0,7	50,0	17,6	3,0
	<b>Moyenne</b>		<b>36,9</b>	<b>10,9</b>	<b>47,8</b>	<b>1,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>49,5</b>	<b>16,1</b>
EC		10,8	2,4	12,6	0,6	0,1	0,2	0,3	4,9	1,0	1,7
46,8	1	31,8	8,2	40,0	1,6	0,4	1,0	0,8	30,5	13,9	6,0
	2	30,0	4,9	34,9	1,8	0,4	1,0	0,9	29,5	11,2	5,0
	3	21,3	3,8	25,2	1,2	0,3	0,7	0,7	30,0	14,2	4,0
	4	33,2	6,1	39,3	2,7	0,5	1,5	1,2	35,5	14,4	5,0
	5	38,2	6,6	44,9	2,8	0,6	0,8	1,0	44,0	13,6	6,0
	<b>Moyenne</b>		<b>30,9</b>	<b>5,9</b>	<b>36,8</b>	<b>2,0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	<b>33,9</b>	<b>13,5</b>
EC		6,2	1,7	7,4	0,7	0,1	0,3	0,2	6,1	1,3	0,8
365	1	22,1	4,9	28,9	1,0	0,4	0,5	1,0	45,5	17,0	3,0
	2	22,5	2,9	29,6	1,6	0,6	0,8	1,3	37,5	13,0	4,0
	3	35,5	5,5	45,9	0,9	0,4	0,6	0,8	43,0	15,5	3,0
	4	24,4	9,1	31,5	0,5	0,4	0,8	1,1	56,0	12,0	5,0
	5	27,3	5,5	32,7	1,1	0,4	0,7	1,2	44,0	13,0	5,0
	<b>Moyenne</b>		<b>26,3</b>	<b>5,6</b>	<b>33,7</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>1,1</b>	<b>45,5</b>	<b>14,1</b>
EC		5,5	2,6	6,9	0,4	0,1	0,1	0,2	7,8	2,1	1,0

*Annexe 10:*

**Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil  
to plant systems: implications for the environmental  
availability of anthropogenic REE**

L. Brioschi & M. Steinmann & E. Lucot & M. C. Pierret & P. Stille & J. Prunier & P. M. Badot

Received: 24 February 2012 / Accepted: 31 July 2012

Plant Soil

DOI 10.1007/s11104-012-1407-0

# Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE

L. Brioschi · M. Steinmann · E. Lucot · M. C. Pierret ·  
P. Stille · J. Prunier · P. M. Badot

Received: 24 February 2012 / Accepted: 31 July 2012  
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

## Abstract

**Background and aims** Rare Earth Elements (REE) are widely used to trace natural geochemical processes. They are also increasingly used by man (electronics industry, medicine, agriculture) and therefore considered as emerging pollutants. The present study documents REE mobility in non-polluted natural soil-plant systems in order to characterize their environmental availability for future anthropogenic pollution.

**Methods** The study is based on a field approach in non-polluted natural sites with contrasting geological environments (limestone, granite, and carbonatite) and highly variable REE contents.

**Results** REE concentrations in soils do not directly reflect bedrock concentrations, but depend largely on pedogenetic processes and on the mineralogy of bedrock and soil. The soils of all sites are with respect to bedrock enriched in heavy REE. The REE uptake by plants is not primarily controlled by the plant itself, but depends on the concentration and the speciation in the soil and the adsorbed soil water pool.

**Conclusions** REE uptake by plant roots are linked with those of Fe. Roots absorb preferentially the light REE. Before translocation, REE are retained by the Casparian strip leading to much lower concentrations in the aerial parts. The transport of the REE within the xylem is associated with the general nutrient flux.

---

Responsible Editor: Robert Reid.

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s11104-012-1407-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

---

L. Brioschi · M. Steinmann (✉) · E. Lucot · P. M. Badot  
UMR CNRS 6249 Chrono-Environnement,  
Université de Franche-Comté,  
25030 Besançon, France  
e-mail: marc.steinmann@univ-fcomte.fr

M. C. Pierret · P. Stille · J. Prunier  
UMR CNRS 7517 LHyGeS-EOST,  
Université de Strasbourg,  
67084 Strasbourg, France

J. Prunier  
UMR CNRS 5563 Géosciences Environnement Toulouse  
(GET), Université Paul Sabatier,  
31400 Toulouse, France

**Keywords** Emerging pollutant · Environmental availability · Chemical speciation · Root absorption · Translocation

## Introduction

Rare Earth Elements (REE) are trace metals including the lanthanide group and yttrium. They have become known to a wide public during the last few years because of supply shortages for the high-tech industry. In fact, a growing number of current or emerging alternative energy technologies (e.g. electric and hybrid vehicles, car catalysts, energy-efficient lighting, wind power) and digital equipment (e.g. flat panel displays, disk drives, digital cameras) contain REE-bearing



components such as magnets, metal alloys, and phosphors (Haxel et al. 2002; Long et al. 2010). For example, a typical hybrid car comprises approximately 15 kg of REE, in particular neodymium (Nd; [www.lynascorp.com](http://www.lynascorp.com); [www.molycorp.com](http://www.molycorp.com)). REE are also used in medicine with gadolinium (Gd)-bearing contrast media for magnetic resonance imaging (Azoulay et al. 2007; Kümmerer and Helmers 2000) or lanthanum (La) carbonates for the treatment of renal disease (Bernard et al. 2005; D'Haese et al. 2003; Hutchison et al. 2004). In agriculture REE-doped food is used for pig and poultry fattening (He et al. 2001, 2003, 2010), and in China REE-doped phosphate fertilizers have been applied for several years on a massive scale for growing crops of maize, rice, wheat, potato and cabbage (Liang et al. 2005; Pang et al. 2002; Xiangsheng et al. 2006).

The rapidly growing demand for REE has led to an exponential increase of global REE mining production from about 50 kt/year in 1990 to 70 kt/year in 1995 and 130 kt/year in 2010 (Chen 2011; Haxel et al. 2002; Livergood 2010). This growing use leads to environmental contamination and REE are therefore considered as an emerging pollutant (Kulaksiz and Bau 2011; Yang et al. 2009). The most frequently detected anthropogenic REE is Gd issued from magnetic resonance imaging and released into the environment through hospital effluents. The presence of anthropogenic Gd leads to a typical positive Gd-anomaly in the REE distribution patterns of surface waters, which has been reported from rivers, lakes and coastal environments in Europe (Bau and Dulski 1996; Elbaz-Poulichet et al. 2002; Hennebrüder et al. 2004; Knappe et al. 2005; Kulaksiz and Bau 2007, 2011; Möller et al. 2000, 2002, 2003; Rabiet et al. 2005), in the USA (Bau et al. 2006; Verplanck et al. 2005), and in Japan (Nozaki et al. 2000; Ogata and Terakado 2006). In China, elevated REE concentrations have been observed in soils adjacent to REE mines and refining plants (Wang et al. 1997; Zhenggui et al. 2001; Zhu et al. 1997) and in agricultural areas with intensive use of REE-enriched fertilizers (França et al. 2002).

REE have previously been considered to be non-toxic and to be readily excreted by animals and man after ingestion (Schwabe et al. 2012). However, recent publications have reported toxic effects of REE in bacteria (Wilde et al. 2002), plants (Babula et al. 2008) and animals (Briner et al. 2000; Che et al. 2010; Feng et al. 2006). In order to contribute to a

better understanding of the behavior of the REE within the biosphere, we focus in the present study on the mechanisms controlling the transfer of REE at the soil-plant interface, which is one of the principal routes to introduce anthropogenic trace elements into the biosphere. Earlier studies have shown that solution complexation of the REE with organic and inorganic ligands plays an important role for REE absorption by plant roots (Ding et al. 2005a, b; Liang et al. 2008). However, these studies were based on hydroponic growth experiments and the results can therefore not be directly transposed to natural soil/root interfaces. As a consequence, these mechanisms remain poorly understood for natural systems (Tyler 2004).

In contrast to earlier studies we have therefore not chosen a laboratory (e.g. Ding et al. 2006a, c; Han et al. 2005; Hao et al. 1997; Semhi et al. 2009; Shtangeeva and Ayrault 2007) or field approach in cultivated plots enriched with anthropogenic REE (Ding et al. 2006b; Liang et al. 2005; Xu et al. 2002, 2003), but a field approach under undisturbed natural conditions investigating the REE of the pedo-geochemical background. To take into account environmental variability, 3 field sites with contrasting geo-pedological conditions were selected. All sites were under temperate continental climate conditions. On each site, REE transfer from soil to roots and aerial organs were studied in several tree species (spruce, beech and oak). The objectives of this comparative approach was to assess the roles of geo-pedological and environmental parameters in the transfer rates and transport mechanisms for the REE in soil-plant systems in order to contribute to a better characterization of the environmental availability of anthropogenic REE.

## Materials and methods

Chemical properties, normalization, and natural occurrence of the REE

REE include the lanthanide group and yttrium. Within the lanthanide group the ionic radii decrease with increasing atomic number, which leads to a slightly variable behavior during chemical or biological processes (Henderson 1984; Tyler 2004). Under natural surface environments most REE occur as trivalent ions except cerium (Ce), which is transformed to  $Ce^{4+}$  under oxidizing conditions ( $>300$  mV at pH 7).

Europium (Eu) is reduced from  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  under extremely reducing conditions ( $<-350$  mV at pH 7; Brookins 1989). The REE group can be separated into three sub-groups: the light REE (LREE, La-Sm), the medium REE (MREE, Eu-Td) and the heavy REE (HREE, Dy-Lu). Their particular chemical properties have made of the REE an important tracer for geochemical processes (Henderson 1984; Lipin and McKay 1989). They have also specific magnetic and optical properties, which is the basis for the rapidly growing number of technical applications.

REE data are typically presented as distribution patterns with the individual REE, listed in the order of their atomic number, as categories on the x-axis. The corresponding REE concentrations appear as normalized logarithmic values on the y-axis. Normalization is necessary to smooth the distribution patterns, which would otherwise have a zigzag shape. Typical normalizations for Earth's surface processes are the NASC (North American Shale Composite; Gromet et al. 1984) or PAAS standards (Post Archean Australian Shales; Taylor and McLennan 1985), which both represent average upper continental crust. However, for more detailed studies it may be useful to normalize to a local standard, such as local bedrock, or to present the REE patterns as transfer factors between 2 subsequent reservoirs (e.g. soil/bedrock, root/soil). In the present paper we will use PAAS normalized REE patterns only for the bedrock and present all other data as REE transfer factors. The change of the shape of the REE patterns between 2 successive reservoirs is called "fractionation of the REE", e.g. an enrichment or a depletion in light, medium, or heavy REE.

More specific fractionations are positive or negative peaks in the REE distribution patterns, which are most common for Ce and Eu, and referred to as positive or negative Ce and Eu anomalies. The magnitude of these anomalies is quantified by  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  ratios:

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \frac{3 \text{Ce}_{\text{norm}}}{2 \text{La}_{\text{norm}} + \text{Nd}_{\text{norm}}} \text{ and}$$

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \frac{\text{Eu}_{\text{norm}}}{\sqrt{\text{Sm}_{\text{norm}} * \text{Gd}_{\text{norm}}}}$$

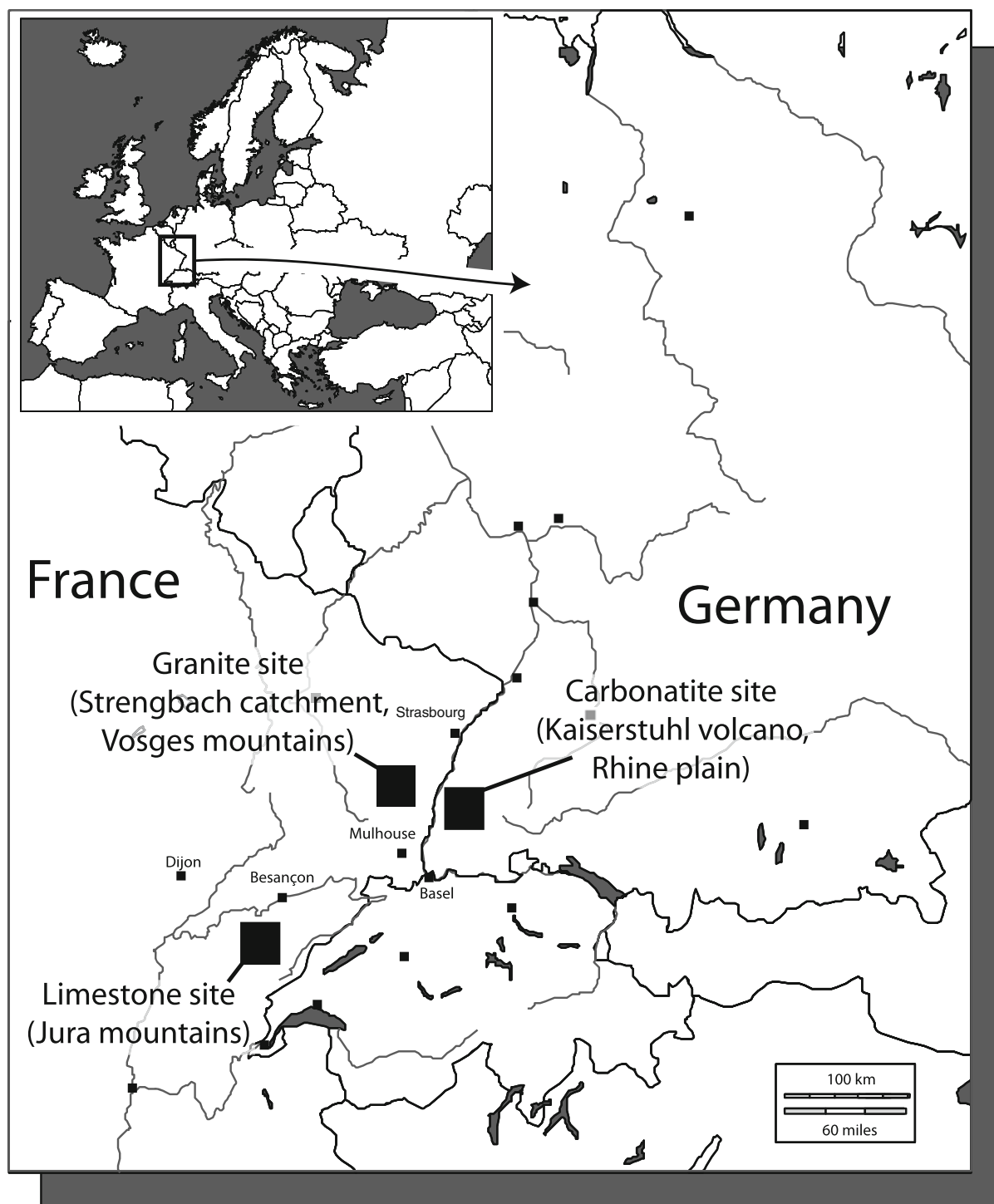
The subscript "norm" stands for normalized values. Anomalies with  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  ratios  $>1$  appear as positive peaks in a REE pattern and are therefore referred to as "positive anomalies". Anomalies with

$\text{Ce}/\text{Ce}^*$  and  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  ratios  $<1$  yield negative peaks and are called "negative anomalies". The occurrence of positive or negative Ce anomalies is typical for oxidizing conditions where Ce is present as  $\text{Ce}^{4+}$  and therefore less soluble than the other REE (McLennan 1989). By contrast, on the Earth's surface Eu anomalies are, in most cases, related to the presence of feldspar or feldspar-derived alteration products such as clay minerals (Galan et al. 2007; McLennan 1989).

The average REE concentration of the upper Earth's crust is about 150 mg/kg for the sum of the REE, and 25 mg/kg for neodymium (Nd; McLennan 1989). Typical concentrations in soils are a few tens of mg/kg for Nd and a few hundreds of mg/kg for the sum of the REE (Laveuf and Cornu 2009; Loell et al. 2011; Tyler 2004). The REE concentrations of vegetation are at least one order of magnitude lower than for soils, but vary over several orders of magnitude as a function of plant species and soil concentrations. The highest concentrations are found in roots, where values may achieve a few hundred  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for Nd and a few mg/kg for the sum of the REE (Fu et al. 2001; Liang et al. 2008). In the above-ground biomass of plants, concentrations decrease considerably in the order leaf  $>$  stem  $>$  grain/fruit and vary in the range of a few  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to a few tens of  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for Nd, and a few tens to a few hundred  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the sum of the REE (Tyler 2004; Liang et al. 2008). In this study, Nd concentrations were used rather than the sum of the REE to characterize the REE content of a sample, because the Nd concentrations give a more reliable measure for the overall REE content than the sum of the REE, which is strongly influenced by Ce and Eu anomalies.

## Field sites

The 3 field sites are located in eastern France and SW Germany all within a distance of less than 200 km (Fig. 1). The climate at the 3 sites is temperate continental with oceanic influence. The geo-pedological conditions of the 3 sites are different: The first site is located on limestone bedrock, the second site on granite and the third site on carbonatite. Carbonatites are carbonates of volcanic origin and strongly enriched in REE. This third site therefore allows the study of soil-plant transfer at elevated REE concentrations. Carbonatites are mined for REE extraction (e.g. in the Mountain Pass area in California; [www.molycorp.com](http://www.molycorp.com)) and the carbonatite site



**Fig. 1** Localization of the 3 field sites in eastern France and southwestern Germany. The limestone site is located in the Jura mountains, about 20 km SSW of the city of Besançon (France). The granite site lies within the environmental observatory of the Strengbach catchment in the southern Vosges mountains, 20 km

NW of the city of Colmar (France). The carbonatite site is situated on the flanks of the inactive volcano “Kaiserstuhl” in the Rhine plain, 15 km NW of the city of Freiburg im Breisgau (Germany)

is therefore also representative for soil-plant transfers in such mining sites.

The general soil parameters of the 3 sites are summarized in Table 1 and their major element composition in Table 2. The limestone site is located on a forested plateau of the Jura mountains close to Cussey-sur-Lison (France) at an elevation of 320 m. The mean annual precipitation is about 1,000 mm/year and the mean annual temperature 10.2°C. The plant cover consists in a natural deciduous forest, punctually interrupted by spruce stands planted for wood production. Three representative field plots were selected on the limestone site. The first plot, with beech, is situated directly on the plateau with eutric cambisol. The second plot is also located in a beech stand, but on a slope at the foot of a limestone cliff. The soil of this stand is as for the plateau an eutric cambisol. The third plot is situated in a spruce stand implanted in a dolina with a luvic cambisol. In the following these 3 plots of the limestone site will be referred to as “beech plot plateau”, “beech plot slope”, and “spruce plot” respectively.

The granite site is located in the Strengbach catchment in the southern Vosges mountains at altitudes

ranging from 880 to 1,150 m. The mean annual precipitation is about 1,350 mm/year and the mean annual temperature 6°C (Probst et al. 1992). The Strengbach catchment is a completely equipped environmental observatory with permanent sampling and measuring stations maintained by the laboratory of hydrology and geochemistry of the CNRS/University of Strasbourg (LHyGeS, <http://ohge.u-strasbg.fr>). The catchment is almost completely covered with forest composed of 80 % spruce and of 20 % beech. The bedrock of the Strengbach catchment is a coarse-grained granite locally affected by hydrothermalism. The soils are coarse-grained and rich in bedrock boulders (Fichter et al. 1998). Two plots were studied, one in a spruce stand with dystric cambisol and the other in a beech stand with entic podzol. The plots are termed “spruce plot” and “beech plot” below and they correspond to the “VP” and “HP” plots, respectively, of earlier publications dealing with the Strengbach catchment (e.g. Stille et al. 2009).

The carbonatite site is located on the inactive volcano “Kaiserstuhl” in the Rhine plane near Freiburg im Breisgau, Germany. The site is located at 360 m altitude with an average annual precipitation of 600 to

**Table 1** General soil properties of the plots of the 3 study sites. C org = organic carbon

	Depth [cm]	Texture	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	pH	C org. [wt%]	CaCO <sub>3</sub> [wt%]
Limestone site						
Spruce plot plateau	0–12	silt	1.2	5.0	5.2	0.0
	12–30	silt loam		5.1	2.2	0.0
	30–60	silty clay loam		5.1	1.9	0.0
Beech plot plateau	0–8	silty clay loam	0.9	5.7	6.7	0.3
	8–28	silty clay		7.6	5.1	0.4
Beech plot slope	0–21	clay loam	1.1	7.0	9.6	0.4
	21–38	clay		8.0	3.8	0.5
Granite site						
Spruce plot	0–5	silty clay			22.4	0.0
	5–27	silty clay	1.3	4.1	12.7	0.0
	27	silty clay	1.2	4.3	12.4	0.0
Beech plot	0–5	clay		4.1	18.0	0.0
	5–27	silt loam	1.1	4.8	11.0	0.0
	27–70	silt loam	1.0	4.9	5.2	0.0
Carbonatite site						
Oak plot	0–5	silty clay	1.1	5.8	13.1	0.2
	5–26	silty clay	1.1	5.8	11.0	0.2



(2001). In contrast, no bedrock outcrop was available for the spruce plot. Therefore, 2 granite boulders recovered from a soil profile were analyzed. For all sites, soils were sampled in pits by taking 3–5 subsamples per horizon, which were bulked in the field. All sites were equipped with Teflon (granite site) or polypropylene (limestone and carbonatite sites) lysimeter plates for soil water sampling. The plates were installed at 20 to 30 cm of depth for the limestone and carbonatite sites. For the granite site the soil water data were taken from Stille et al. (2009) who sampled complete soil water profiles from 5 to 70 cm depth in the beech and spruce plots. Tree trunk samples were recovered from slices cut at the heights above ground specified in the [supplementary data files](#). Roots and leaves were sampled on the same tree specimens as the trunk samples. Needle samples were of the current year. Roots were handpicked in pits and sorted by diameter (<2 mm, 2–10 mm, >10 mm). Sap samples of beech (limestone and granite sites) and oak (carbonatite site) were recovered during the rapid growth period at the end of spring (May/June) from small branches by squeezing with a portable nitrogen pressure chamber at about 30 bars.

Bedrock samples were crushed, milled in an agate mill, fused with  $\text{Li}_2\text{BO}_4$  and dissolved in  $\text{HNO}_3$  for analysis by ICP-AES (Jobin Yvon) and ICP-MS (Thermo Xseries 2) at the LHyGeS laboratory at CNRS Strasbourg (France) according to the procedure described by Samuel et al. (1985). Soil samples were sieved (2 mm mesh size), followed by the same digestion and analytical procedure as for the bedrock samples. The detection limit for the REE in soil and bedrock samples was 0.01 mg/kg with a precision better than  $\pm 5\%$ . The  $\text{CaCO}_3$  and organic carbon content of the soil samples were determined at the laboratory of Chrono-Environnement in Besançon (France) by calcimetry and an Elementar Vario Max carbon analyzer, respectively. Soil pH was determined in distilled water according to ISO 10390.

Roots and leaves were first washed in 50 mL polypropylene tubes for 10 min with acidified ultrapure water from a Millipore Elix–Simplicity chain under continuous agitation in order to remove soil and airborne particles. Afterwards, the samples were rinsed with ultrapure water and dried during 2 weeks at room temperature, followed by 24 h at 40°C in a drying oven. Trunk samples were air-dried, then split into match-sized splints and calcined using a step-wise

heating procedure (350, 450, and 500°C during 90, 90, and 120 min respectively).

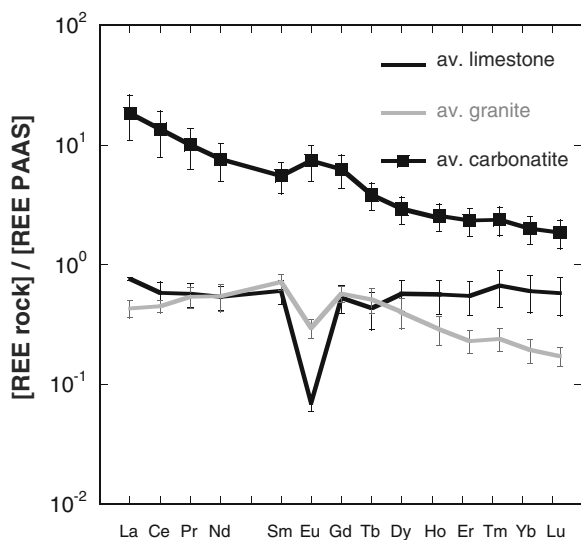
For chemical analysis about 1–5 g of cleaned roots, leaves or calcined wood were completely digested in closed 120 mL Savillex teflon vessels under clean-lab conditions. Complete digestion was typically achieved after 3 days using a multi-step procedure with a mixture of distilled concentrated  $\text{HNO}_3$ , ultrapure  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and HF on a hot plate at 80°C. After evaporation to dryness the samples were taken up in 15 mL of 1 M  $\text{HNO}_3$  for ICP analysis. For sap samples, 1 mL of distilled concentrated  $\text{HNO}_3$  was added to about 3 mL of sap, evaporated to dryness and taken up in 15 mL of 1 M  $\text{HNO}_3$  for ICP analysis. Soil water was filtered immediately after sampling with 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose acetate filters and acidified to pH 2 with  $\text{HNO}_3$ . The chemical analyses of vegetation and soil waters were as for bedrock and soils realized by ICP-AES (Jobin Yvon) and ICP-MS (Thermo Xseries 2) at the LHyGeS laboratory at CNRS Strasbourg (France) with a precision of  $\leq 5\%$ . The detection limits for the REE was 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for vegetation samples and 0.001  $\mu\text{g}/\text{L}$  for soil waters. Replicates of selected vegetation samples yielded identical REE patterns with absolute REE concentrations varying in a range of  $\pm 10\%$ .

## Results

### REE contents in bedrock, soil, and soil water

The bedrocks of the 3 sites were characterized by distinct REE patterns and concentrations (Fig. 2). The raw data of Fig. 2 are available as [supplementary data file](#). For limestone and granite the REE concentrations were in the same range. In contrast, much higher values and a strong LREE enrichment were observed for carbonatite, which is to be expected for this type of rock (Hornig-Kjarsgaard 1998).

The REE concentrations in soils are presented in Fig. 3 as soil/bedrock transfer factors to visualize REE fractionation during soil formation. Only average data are presented because significant depth-trends were absent. The raw data are as for the bedrock available as [supplementary data file](#). The absolute REE concentrations were 3 to 7 times higher for the soils of the carbonatite site than for the other sites. However, the soil/bedrock transfer factors were about 0.5 for the



**Fig. 2** Average REE distribution patterns in bedrock of the 3 study sites (limestone, granite, carbonatite). The patterns are normalized to PAAS (Post Archean Australian Shales), which represents average upper continental crust. The error bars correspond to the standard deviations of the means, which are based on the values given in the [supplementary data files](#)

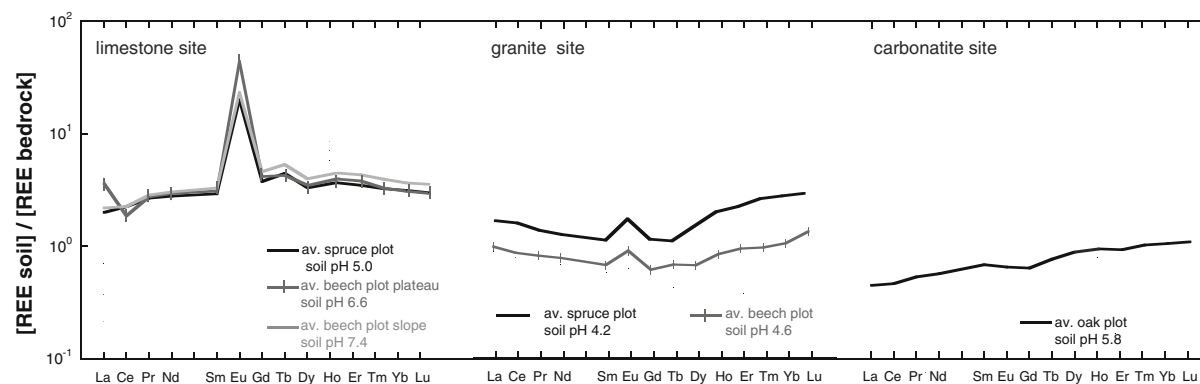
carbonatite site, and thus markedly lower than for the limestone and granite sites with transfer factors of 2 and 1, respectively (Fig. 3). For all sites the soils were enriched in HREE with respect to bedrock. Furthermore, the soils of the limestone site showed strong positive Eu anomalies. A slight positive Eu anomaly occurred for the soils of the granite site, whereas no significant anomalies were found for the carbonatite site. REE concentrations were correlated with Fe and Al contents in the soils of the limestone site,

and with Fe and Mn in the soils of the granite site (Table 3).

Soil water REE are presented in Fig. 4 as soil water/soil transfer factors in order to visualize REE fractionation during soil water/soil interaction. The raw data are available as [supplementary data file](#). The soil data used for normalization are average values of the complete soil profiles for the limestone and carbonatite sites, which are less than 60 cm deep. For the granite site, average values over the uppermost 60 cm of the soil profiles were used for the spruce plot and over the uppermost 70 cm for the beech plot. The soil water/soil transfer factors of the limestone site showed slightly HREE-enriched distribution patterns with negative Ce anomalies. The patterns from the granite site showed similarly a HREE enrichment, completed by a positive Eu anomaly for the beech plot. Only one incomplete REE pattern was available for the carbonatite site. It was enriched in HREE and displayed a negative Ce anomaly as the soil waters of the limestone site.

#### REE contents in vegetation

REE concentration data of vegetation are presented in Fig. 5. The raw data can be downloaded as [supplementary data files](#). The average Nd concentrations of vegetation varied between 3,700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for root and 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for trunk samples. They were lowest for the trunk, intermediate for needles, leaves, medium and large roots, and highest for small roots, which is in agreement with literature data (Fu et al. 2001; Hu et al. 2002; Liang et al. 2005, 2008; Tyler 2004; Wang et al.



**Fig. 3** Average REE distribution patterns of soils of the 3 field sites. The patterns are normalized to local bedrock and represent soil/bedrock transfer factors. The averages and the corresponding

standard deviations are those given in the [supplementary data files](#). The average soil pH values are those given in Table 1

**Table 3** Pearson correlation matrix for Nd with major and trace elements, organic carbon (C org), and soil pH in soil, soil water, and vegetation. “n” = number of samples, “–” = no data. Values >0.8 in bold

	n	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	K	Na	P	U	C org.	Soil pH
<b>Soils</b>													
Limestone site	7	-0.727	<b>0.933</b>	0.142	-0.014	<b>0.813</b>	0.638	-0.927	-0.661	0.073	-0.393	0.350	0.390
Granite site	12	0.151	0.087	0.755	-0.494	0.799	0.780	-0.789	0.125	-0.513	-0.244	-0.590	-0.600
All sites	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.740
<b>Soil water</b>													
Limestone site	12	-0.186	-0.197	-0.173	-0.171	-0.159	<b>0.814</b>	-0.230	-0.173	–	–	–	–
Granite site	6	0.770	0.340	0.440	0.700	0.700	0.370	0.790	-0.760	–	–	–	–
<b>Vegetation</b>													
Roots, all sites	25	0.672	<b>0.879</b>	0.024	0.178	<b>0.826</b>	-0.398	-0.097	0.653	-0.148	<b>0.841</b>	–	–
Trunks, all sites	47	0.062	0.542	-0.178	0.363	<b>0.828</b>	-0.102	-0.207	0.399	0.082	<b>0.851</b>	–	–
Leafs, all sites	9	0.444	0.494	0.008	0.886	0.495	-0.706	-0.234	0.021	-0.566	0.050	–	–
Sap, all sites	6	-0.465	<b>0.900</b>	0.917	0.810	<b>0.952</b>	0.302	<b>0.939</b>	0.500	<b>0.907</b>	<b>0.883</b>	–	–

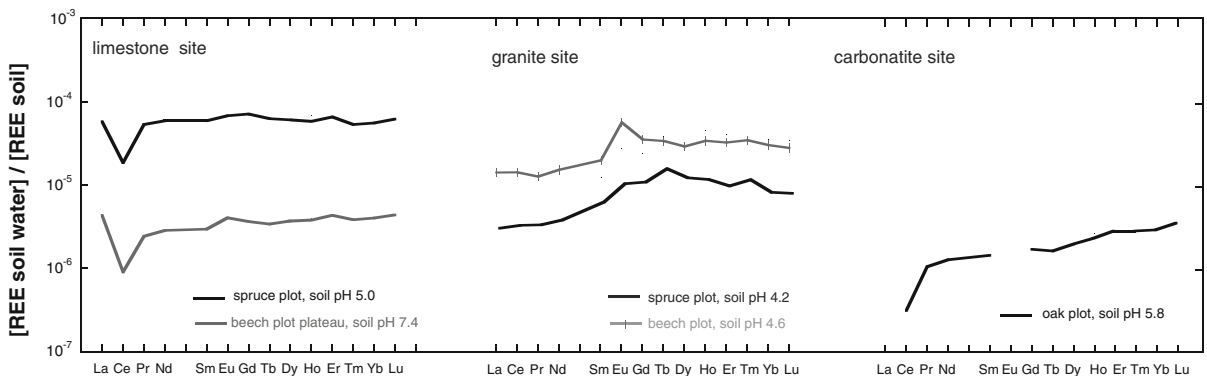
2003). We consider that the REE content of leaves and needles represent essentially soil-derived REE, because air-borne particles were removed with dilute acid prior to digestion. However, a slight contribution of REE derived from foliar uptake from airborne particles cannot be completely excluded.

#### Limestone site

Nd concentrations in spruce varied between 40 and 3,700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the roots, and 0.3 to 15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the trunk (Fig. 5). The patterns of the REE plant/soil transfer factors were very similar for root, trunk and needles with a LREE enrichment and a slight negative Ce anomaly. Medium and large roots showed positive Eu anomalies, whereas the anomaly was negative for

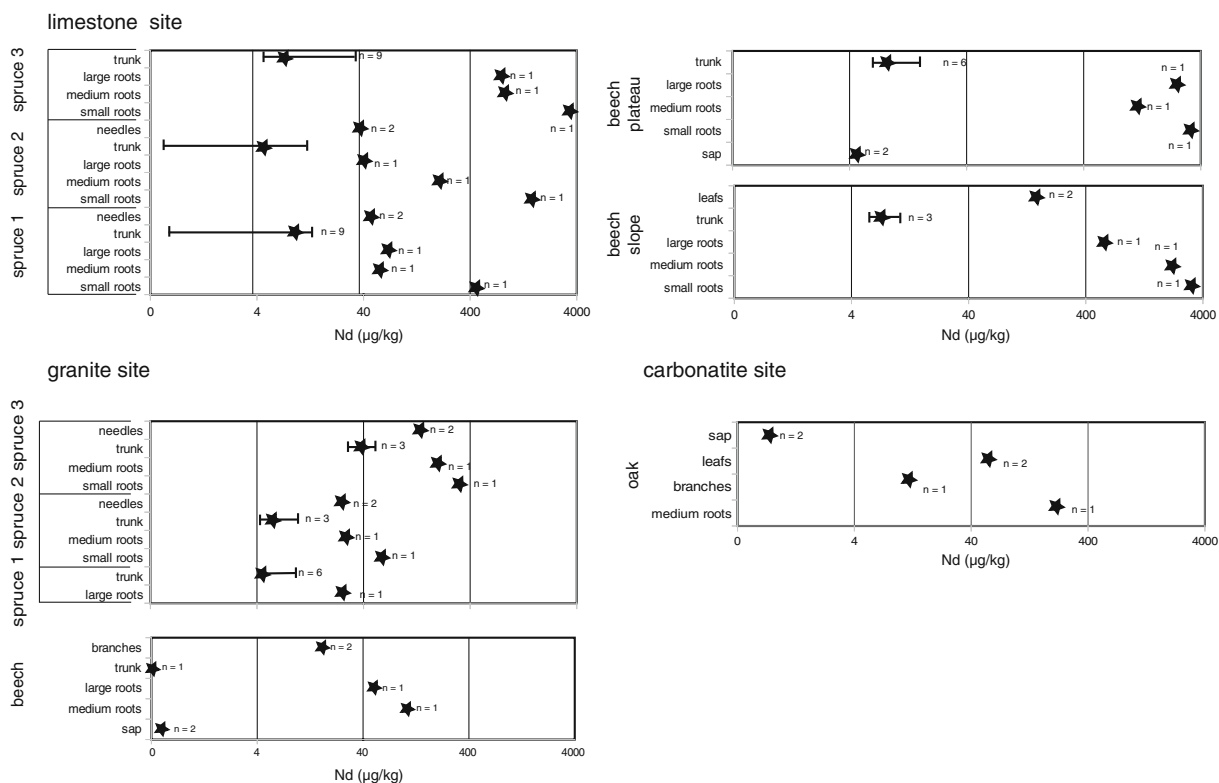
the trunk (Fig. 6). The beech samples had Nd concentrations between 600 and 3,500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the roots, and 4 to 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for the trunk (Fig. 5). The REE patterns showed, as for spruce, a slight LREE enrichment and negative Ce anomalies for some root samples (Fig. 6). Two sap samples were retrieved from small beech branches of the plateau plot. They showed strong positive Eu and Ce anomalies, and LREE enrichment.

The REE root/soil transfer factors varied between  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  for spruce. For the beech roots from the plateau and slope plots the values were significantly higher, ranging between  $10^{-2}$  and  $10^{-1}$ . This difference between spruce and beech disappeared in the trunk where the transfer factors varied between  $10^{-4}$  and  $10^{-3}$  for both species (Fig. 6).



**Fig. 4** REE distribution patterns of soil water of the 3 field sites. The patterns are normalized to local soil (<60 cm depth) and represent soil water/soil transfer factors. The soil pH values are the same as in Fig. 3





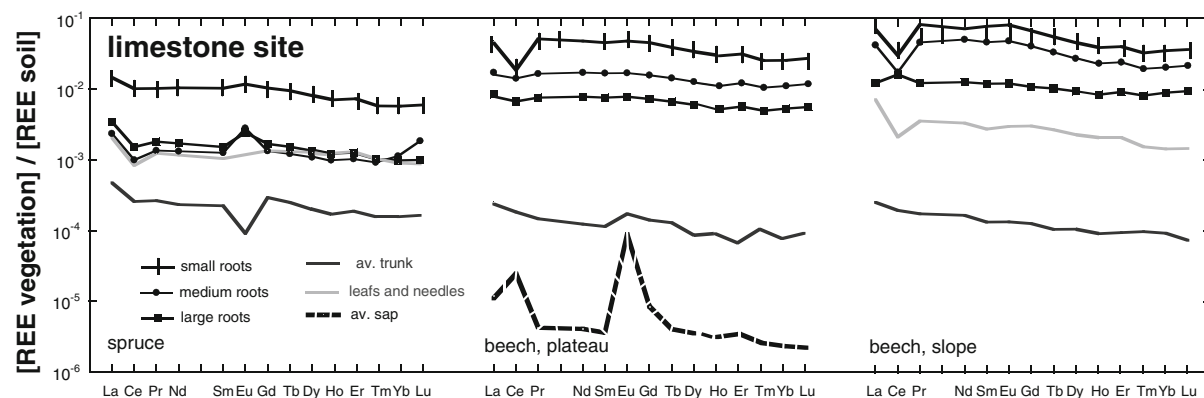
**Fig. 5** Range of Nd concentrations of vegetation samples. The raw data are available in the [supplementary data files](#). Stars represent simple or average values according to the number of

samples “n”. The bars associated with average values represent the absolute range of variation. Note the logarithmic scale of the x-axis

*Granite site*

The Nd concentrations in the beech and spruce roots ranged between 30 and 220 µg/kg, which is distinctly

lower than for the limestone site. In contrast, the Nd concentrations for trunk and branches ranged from 4 to 17 µg/kg for both sites (Fig. 5). The patterns of the REE plant/soil transfer factors of the spruce and beech



**Fig. 6** REE distribution patterns of vegetation of the limestone site. The patterns are normalized to local soil in order to show fractionation at the plant/soil interface. The patterns represent average values. They are based on 27 samples for the spruce trunks, 6 samples for the beech trunks from the plateau, and 3

samples for the beech trunks from the slope and small beech and spruce roots. The data of sap, leaves and needles are based on 2 samples. Only 1 sample was available for medium and large roots

organs from the granite site differed from those of the limestone site by the presence of positive Eu anomalies and the absence of negative Ce anomalies. Furthermore, LREE enrichment was less pronounced than for the limestone site and limited to roots (Fig. 7).

The REE root/soil transfer factors varied between  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  for spruce and were thus comparable with spruce from the limestone site. The transfer factors were slightly higher for beech, which, however, remained below those for the beech of the limestone site. The sap samples retrieved from young beech were very similar to those from the limestone site with strong positive Ce and Eu anomalies.

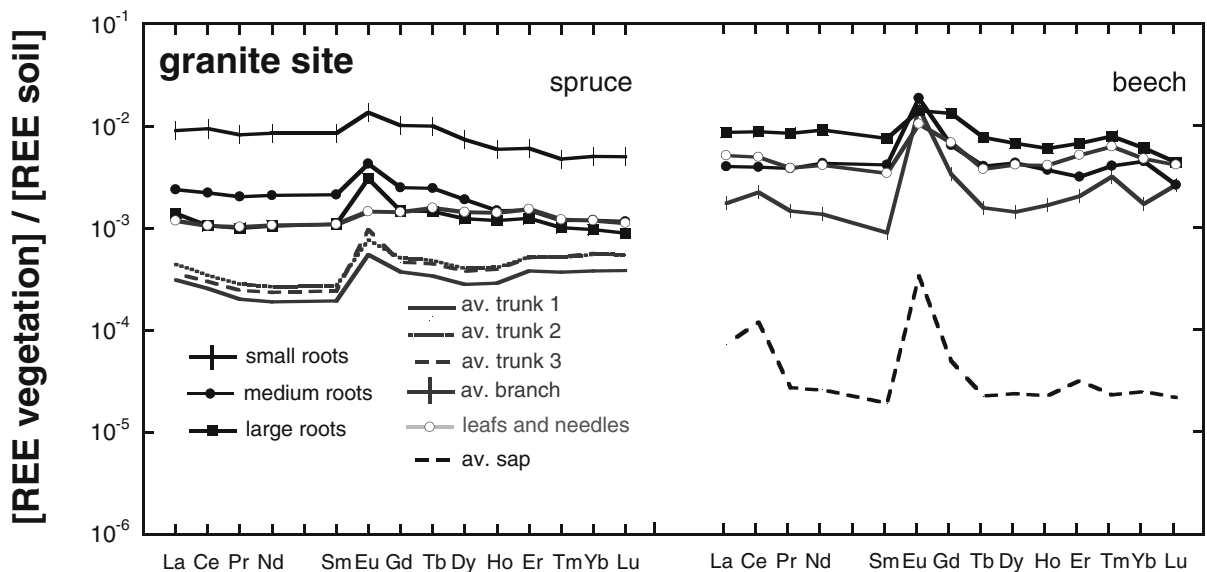
#### Carbonatite site

The vegetation data from the carbonatite site are shown in Fig. 8. No spruce or beech were present on this site and therefore parts of oaks were sampled. The absolute REE concentrations were, in comparison to the other sites, less variable for the individual plant organs (Fig. 5). As for the limestone and granite sites, the patterns of the REE plant/soil transfer factors were slightly enriched in LREE. The patterns of roots and

leaves displayed negative Ce anomalies. On the other hand, the branches showed a positive Eu anomaly, which was absent in the other organs. The sap samples were, like for the limestone and granite sites, characterized by a strong positive Eu anomaly. But in contrast to the other sites, there was no positive Ce anomaly. The REE root/soil transfer factors were with values between  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  comparable with the limestone and granite sites.

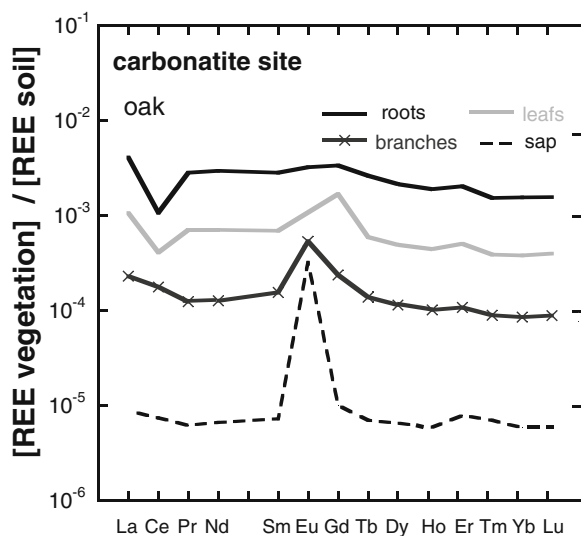
#### REE stock of vegetation and soil

The total REE stock of vegetation and soil was calculated for each site. The biomass of vegetation was determined for each field plot based on the height and the diameter of the trees on an area of 30\*30 m following the procedure described in detail by Lambert et al. (2005). The REE stock in soil was calculated on the basis of the soil depths and densities, and the average REE concentrations given in the [supplementary data files](#). We were unable to measure accurately the soil depths of the granite site and therefore an average depth of 1 m was used. The results are presented in Table 4 and show that, with respect to soil, vegetation represents a negligible REE reservoir.



**Fig. 7** REE distribution patterns of vegetation of the granite site. The patterns are normalized to local soil (<60 cm depth for the spruce plot and <70 cm for the beech plot) in order to show fractionation at the plant/soil interface. The patterns represent

average values, which are based on 12 samples for the spruce trunks and 2 samples for the beech branches. The patterns of leaves, needles and sap are based on 2 samples, whereas only 1 sample was available for small, medium, and large roots



**Fig. 8** REE distribution patterns of oak samples from the carbonatite site. The patterns are normalized to local soil in order to show fractionation at the plant/soil interface. The patterns represent average values, the number of samples is 2 for branches, leaves, and sap, and 1 for roots

## Discussion

### REE transfer from bedrock to soil

For the limestone site, the average soil/bedrock transfer factors were about 2 for most REE except for Eu with values of about 50. This REE enrichment of the soils is probably due to volume loss by decarbonation during soil formation, which concentrates REE-bearing mineral

particles. The strong positive Eu anomaly shows that this residual soil fraction contains Eu-rich feldspar particles or clay minerals resulting from feldspar weathering.

Previous studies on REE behavior in soils based on sequential extractions and electron microscopy have shown that a simple correlation analysis of bulk soil chemical data yielded a rough estimate for the mineralogical speciation of the REE (Aubert et al. 2001; Steinmann and Stille 1997; Stille et al. 2009). The strong correlation between REE and Fe (Table 3) suggests in the present case that the REE of the limestone soils are mainly located in Fe-oxyhydroxides. The additional correlation with Al may be due to Al located in Fe-oxyhydroxides or to an additional association of the REE with clay minerals of the clay-humus complex. Such a mixed speciation of the REE in Fe-oxyhydroxides and clays is typical for REE in soils (Land et al. 1999; Laveuf and Cornu 2009; Steinmann and Stille 1997).

For the granite site the soil/bedrock transfer factors were about 1, demonstrating that soil formation on granite has, in contrast to the limestone site, not led to a REE enrichment. The correlations between REE, Fe and Mn suggest that the REE are similarly to the limestone site mainly bound to Fe-Mn-oxyhydroxides. Aubert et al. (2001) furthermore identified igneous apatite and zircon as the principal REE source in the granite bedrock of the Strengbach catchment and showed that the REE budget of the soils is mainly controlled by dissolution of primary apatite. More

**Table 4** Estimated REE stock of vegetation and soil of the granite and limestone sites

	Compartment	Soil depth [m]	Mass [ $10^3$ kg/ha]	$\sum$ REE [mg/kg]	REE stock [g/ha]	% of total stock (Soil + vegetation)
Limestone site						
Spruce plot	soil	0.7	10.5	147	1544	99.99 %
	vegetation		0.6	0.25	0.15	0.01 %
Beech plot plateau	soil	0.3	4.6	186	856	99.95 %
	vegetation		0.4	1.1	0.44	0.05 %
Beech plot slope	soil	0.4	6.3	258	1625	99.99 %
	vegetation		0.1	1.1	0.11	0.01 %
Granite site						
Spruce plot	soil	1	7.5	47	353	100.00 %
	vegetation		0.3	0.03	0.01	0.00 %
Beech plot	soil	1	10.5	96	1008	99.99 %
	vegetation		0.5	0.26	0.13	0.01 %

recently, Stille et al. (2009) identified newly-formed rhabdophane (REE-PO<sub>4</sub>) in the surface soils of the Strengbach catchment and suggested that rhabdophane may, together with Fe-Mn-oxyhydroxides, represent an important secondary REE carrier phase of the surface soils.

The soils of the carbonatite presented a HREE enrichment with respect to the bedrock without specific anomalies. The REE soil/bedrock transfer factors were about 0.5, which is lower than for the other sites. Large amounts of REE, and in particular LREE, have thus been removed during soil formation. However, the REE concentrations of the resulting soils were still 5 to 10 times higher than for the other sites.

The soils of all sites were enriched in HREE with respect to bedrock. The fact that this HREE enrichment was common to the 3 sites, in spite of their completely different bedrock lithology, excludes preferential alteration of specific primary REE carrier phases of the bedrock as a fractionation process. A similar HREE enrichment has been described by Öhlander et al. (1996) for soils on moraines in northern Sweden. These authors showed that the HREE are enriched during soil formation, whereas the LREE are preferentially removed. Based on sequential extractions on the same soil material, Land et al. (1999) furthermore suggested that this HREE enrichment of soil is due to preferential scavenging of the HREE during precipitation of pedogenetic Fe-oxyhydroxides. This is in agreement with our observation that the REE of the LREE-enriched soils are mainly bound to Fe-oxyhydroxides. Land et al. (1999) also showed that the REE of the adsorbed soil pool as well as the particulate load of a nearby stream were enriched in the LREE, suggesting that there is a link between preferential scavenging of HREE in soils and preferential LREE export from a labile soil REE pool to surface and subsurface runoff. In a more recent study, carried out on soils on moraines in Wyoming, Harlavan et al. (2009) found similarly a higher mobility for the LREE during pedogenesis.

#### REE transfer from soil to soil water

The negative Ce anomaly of soil water of the limestone site can directly be related to the association of the soil-hosted REE with Fe-oxyhydroxides because Ce occurs under oxidizing conditions not in trivalent form as the other REE, but as Ce<sup>4+</sup> in Fe-oxyhydroxides (Braun et al. 1990; Henderson 1984; Koeppenkastrop and De

Carlo 1992). Ce is under these conditions less soluble than the other REE resulting in negative Ce anomalies in soil water and positive anomalies in the corresponding soil. The absence of such a negative Ce anomaly in the soil waters of the granite site may be related to soil pH, which is lower than for the limestone site. The positive Eu anomaly of soil water from the beech plot may be related to REE derived from feldspar alteration products.

The soil water/soil transfer factors were lower for the carbonatite site than for the two other sites, leading to similar REE concentrations for the soil waters of the 3 sites in spite of the very different concentrations in soil and bedrock. This shows that the REE concentrations of soil water were mainly controlled by solubility and not by the REE concentrations of soil. The slight HREE enrichments of soil water with respect to soil of the granite and carbonatite sites may similarly be solubility-controlled, because the HREE form more stable complexes with organic and inorganic ligands than the LREE (Brookins 1989; Ding et al. 2006b; Sonke and Salters 2006).

#### REE transfer at the soil/plant interface

##### *Origin of the REE taken up by plant roots*

The highest REE concentrations occurred in the oak roots from the carbonatite site, followed by beech and spruce roots from the limestone site. The lowest concentrations in roots were those of beech and spruce from the granite site (Fig. 5).

The REE patterns of the roots primarily reproduced the patterns of local soil particles, but with a slight enrichment of the LREE. The only similarities between roots and soil water were negative Ce anomalies for the limestone and carbonatite sites, and positive Eu anomalies for the granite site. Thus, one can infer that gravitational soil water, i.e. the soil water which percolates the soils vertically driven by gravity and which is sampled by lysimeter plates, was not the main source for REE uptake by plants. On the contrary, the close similarities between root and soil REE patterns strongly suggest that soil mineral particles present in the close vicinity of the root (rhizospheric zone) were the main source of REE for plants. Very likely, the rhizospheric acidification effect caused an enhanced physico-chemical alteration of the mineral particles present in the very vicinity of the root,

resulting in the solubilization of REE which are then easily taken up by roots.

This hypothesis is supported by the correlation data from the limestone site (Table 3), where positive correlations occur between REE, Fe, and Al for soils and roots, but not for gravitational soil water. However, the negative Ce anomalies of the root samples resemble soil water and hint to the involvement of an aqueous phase during the transfer of the REE from soil to roots. As hypothesized above, this aqueous phase is most probably rhizospheric water. Indeed, it is well known that plants absorb poorly soluble elements mainly through the rhizospheric soil water pool (Hopkins and Hüner 2009).

Consequently, the comparison with the REE patterns of soil and soil water indicates that plant roots absorb the REE mainly through rhizospheric soil water adsorbed on REE-bearing soil particles. Based on the correlations between REE, Fe, and Al, these soil particles are mainly Fe-oxyhydroxides and possibly clay minerals. Unfortunately, it was not technically possible to sample this adsorbed soil water pool by suction cup lysimeters because our laboratory assays had shown that REE were fractionated by ceramic cups, while Teflon cups did not allow the recovery of sufficient volumes of water.

#### *Origin of the LREE enrichment of plant roots*

The REE patterns of the roots were slightly enriched in the LREE with respect to soil. This enrichment is strongest for the limestone site, followed by the carbonatite and granite sites (Figs. 6, 7 and 8). A similar LREE enrichment of vegetation has already been reported in the literature from field studies (Fu et al. 2001; Liang et al. 2008; Stille et al. 2006; Wyttenbach et al. 1998) and from laboratory studies with soil-grown plants (Aouad et al. 2006; Ding et al. 2006c).

We concluded in the discussion on the origin of the REE taken up by plant roots that they were mainly derived from the adsorbed soil water pool of Fe-oxyhydroxide and clay particles. The correlations between REE, Fe and Al in soils and plant roots show that uptakes of these elements are strongly linked. In contrast to Al and REE, Fe is known to be essential for plant growth and development. Plants have therefore developed specific strategies and processes to absorb Fe (Berner et al. 2003; Hinsinger 1998; Neilands 1981; Reichman and Parker 2005; Robin et al. 2008). The systematic association of the REE with

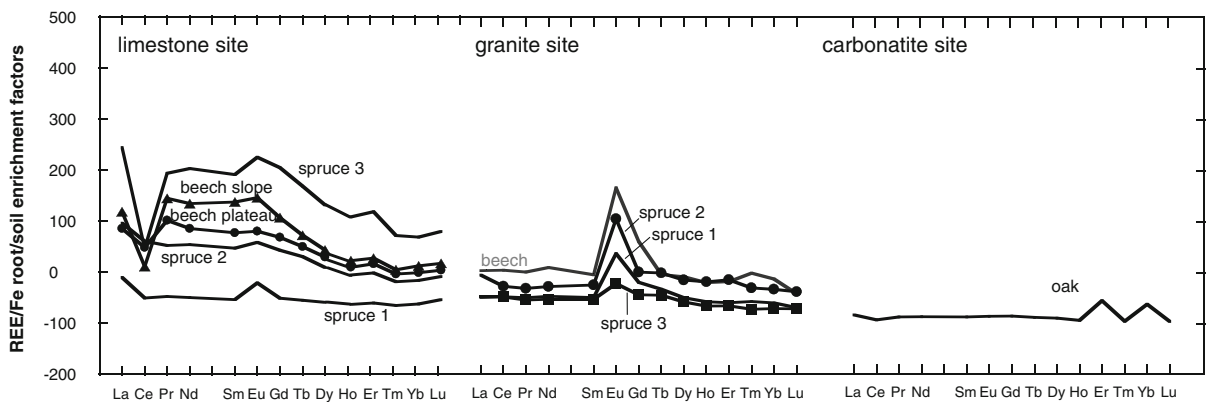
an essential plant nutrient suggests that the REE are absorbed circumstantially during absorption of Fe. To check this relationship in more detail REE/Fe root/soil enrichment factors were calculated according to the following formula:

$$\text{REE/Fe enrichment}[\%] = 100 * \left\{ \frac{[(\text{REE/Fe})_{\text{root}} - (\text{REE/Fe})_{\text{soil}}]}{(\text{REE/Fe})_{\text{soil}}} \right\}$$

The resulting enrichment patterns are shown in Fig. 9. In the limestone site, except for spruce 1, plant roots absorbed preferentially the LREE with respect to Fe and there is almost no enrichment for the HREE. The plants of the limestone site thus favor LREE over Fe and do not discriminate between HREE and Fe. The enrichment patterns furthermore showed negative Ce-anomalies. For the granite site, the LREE enrichment was much less pronounced or absent, but there was systematically a positive Eu anomaly. For the carbonatite site the enrichment factors were negative without variations throughout the REE group.

In the discussion on REE transfer from bedrock to soil we hypothesize that the HREE enrichment of soil is probably due to preferential scavenging of the HREE in Fe-oxyhydroxides. The REE adsorbed on these Fe-oxyhydroxides are according to the sequential extraction data from Land et al. (1999) enriched in LREE. The LREE enrichment of the REE/Fe patterns is thus in agreement with the hypothesis that plant roots absorb the REE mainly from the adsorbed Fe-oxyhydroxide pool. However, this scenario cannot explain why the LREE enrichment of the REE/Fe patterns is much stronger for the limestone site than for the granite site.

This discrepancy may be explained by solution complexation of the REE in the adsorbed soil water pool. Dissolved organic and inorganic REE complexes are more stable for the HREE than for the LREE at low REE/humic acid ratios (Ding et al. 2006b; Sonke and Salters 2006; Marsac et al. 2010). Ding et al. (2006c) have shown, for hydroponically grown soybean plants, that increasing concentrations of organic ligands in the hydroponic solution led to the progressive enrichment of the LREE in the leaves. Ding et al. (2006c) concluded from this that plant roots preferentially absorb free LREE ions rather than dissolved HREE complexes. Similarly, Fu et al. (2001) found for the roots of soil-grown plants an enrichment of the LREE with respect to the labile soil reservoir. They



**Fig. 9** Enrichment factors of REE/Fe ratios at the root/soil interface. The correlation data presented in Table 3 suggest that plant roots absorb the REE together with Fe. The REE/Fe enrichment factors shown here allow this relation with Fe to be detailed for the individual REE. Almost all roots at the

limestone site absorb the LREE preferentially with respect to Fe and there is no similar enrichment for the other sites. Note the negative Ce anomalies for the limestone site and the positive Eu anomalies for the granite site. The enrichment factors were calculated according to the formula given in the text

related this enrichment, like Ding et al. (2006c), to the dominant speciation of the LREE as free ions, whereas the HREE were mainly present as dissolved complexes and therefore less absorbed. The stronger LREE enrichment of the REE/Fe patterns of the limestone site with respect to the granite site may be related to the higher soil pH of the limestone site, which leads to higher percentages of complexed HREE in the adsorbed soil water pool.

Moreover, cation transport across plant cell membranes is mediated through ion channels, carriers and pumps located in plant cell membranes (Taiz and Zeiger 2006). These membrane transport proteins usually display selectivity and are able to discriminate between different kinds of ions. Gao et al. (2003) have shown that Eu and La can be absorbed into the plant cell and bound to the inner membranes of the different organelles. Little is known about the transport proteins that can mediate REE uptake by plant cells, but we can readily hypothesize that ion channels may be involved in the passive diffusion of REE across the plasmalemma. The present results showed that plants preferentially absorb LREE. This indicates that plants may discriminate between free and complexed cations differing by diameter and charge. Further research is still needed in this field to better understand the underlying mechanisms.

In summary, we conclude that the LREE enrichment of plant roots may be related to 2 different factors: 1) The adsorbed soil water pool from where

plant roots absorb the REE is enriched in LREE because pedogenic Fe-oxyhydroxides include preferentially HREE in their mineral structure. 2) The resulting LREE enrichment of plant roots is amplified by the preferential uptake of free LREE ions compared to HREE essentially present as complexed ions. Consequently, the HREE will preferentially be transferred towards the gravitational soil water pool, which could contribute to the HREE enrichment that we observed for gravitational soil water.

#### *Specific behavior of europium during absorption by plant roots*

Vegetation of the granite site is characterized by positive Eu anomalies, which are absent for most samples of the other sites. These Eu anomalies appear also in the REE/Fe enrichment factors presented in Fig. 9. Very similar positive Eu anomalies were described by Ding et al. (2006b) for soil-grown wheat. The anomaly was absent in the roots, appeared in the leaves, and was strongest in stem and grains. Ding et al. (2006b) related this Eu anomaly to precipitation of Eu-enriched phosphate particles in the different plants organs. However, phosphate precipitates with positive Eu-anomalies are not known from literature and we suggest therefore rather a link with the strong Ca depletion of the soils of the granite site where plants suffer from a marked Ca-deficit (Stille et al. 2009). Calcium and Eu have almost identical ionic radii (Shannon 1976) and previous studies have shown that

Eu can substitute Ca in plants, in particular in soils with elevated Eu/Ca ratios (Shtangeeva and Ayrault 2007; Zeng et al. 2003). The soils of the granite site have average Eu/Ca ratios of about  $3.4 \times 10^{-6}$  against  $1 \times 10^{-6}$  for the limestone site. Therefore positive Eu anomalies found in vegetation grown in the granite site by Ca deficiency may correspond to such Ca deficit. Whether or not Eu may be a Ca physiological substitute remains unknown.

#### *Accumulation of the REE by the root system*

REE concentrations are higher in small than in medium or large roots (Fig. 5). A similar preferential accumulation in small roots has been previously described by Thiry et al. (2005) for uranium. Complementary and non-exclusive mechanisms can be proposed to explain this enrichment. Absorption of mineral nutrients by plants is mainly localized in small roots (Hopkins and Hüner 2009), the higher concentrations may thus directly reflect higher nutrient fluxes. Moreover, the highest REE contents observed in small roots are consistent with the hypothesis that REE in plant tissues mainly accumulate in the primary cell wall during the early stages of cell growth (Bayer and Bayer 1991; Dong et al. 2009; Gao et al. 2003). Indeed, small roots display only primary cell walls which are thin and characteristic of young growing cells, whereas older roots have cells with thick lignin-rich secondary walls that are deposited when most cell enlargement has ended. Primary cell walls represent a larger fraction of the total root dry weight than in large roots, which may explain the higher REE concentrations of small roots. Furthermore it should be noted that most of the mass of small roots corresponds to active “living” tissues, with active growth and metabolism while large roots are mainly composed of inactive “dead” tissues.

#### *REE transfer to the aerial plant organs*

The REE concentrations of the aerial tree organs are about 10 to 100 times lower than in roots. Concentrations are similar for all field sites, in spite of the high variations observed in roots and soils. This indicates that the REE were not efficiently translocated from roots to shoots. The concentrations in the aerial organs seem to be independent of REE concentrations in soils and roots.

After absorption by the roots, trace elements may follow 2 different routes to reach the aerial plant organs: the apoplastic pathway (“through the cell wall”) or the symplastic pathway (“through the cytoplasm”) (Shan et al. 2003). Along the apoplastic pathway, REE moved into the cell wall by passive transport with respect to the diffusion gradient. In contrast, along the symplastic way, the transport of solutes occurred across the plasmalemma and ions entered into the cell within the cytoplasm (Hirano and Suzuki 1996; Hong et al. 2002; Klüsener et al. 1995). Both, apoplastic and symplastic routes are interrupted by the Casparian strip, which is an ion-selective cell wall located in the endoderm of the roots. Our results are in agreement with what is known about the role of the Casparian strip, which blocks or at least modulates the transfer of specific ions to the aerial parts of the plant. The large difference in REE concentrations between roots and aerial organs is very likely due to efficient filtering of the REE by the endoderm thanks to the Casparian strip. However, the REE/Fe ratios found in the aerial plant organs and sap remain similar to those observed in the roots except for Ce and Eu. This indicates that the endoderm similarly affects the REE and Fe fluxes. Furthermore, the shoot/root interface displays no systematic fractionation between LREE and HREE as for the root/soil interface.

The REE concentrations in the sap samples are strongly correlated with Fe ( $r=0.95$ ,  $n=6$ ), but also with other elements such as Al, Mg, K and P ( $r>0.9$ ,  $n=6$ , Table 3). This demonstrates that the link observed between REE and Fe for root absorption still persists in sap. However, the new correlations with Mg, K, and P suggest that the transport of the REE and Fe in xylem sap is related to a mechanism which is common for macronutrients and trace metals. Cations taken up by plant cells form complexes with organic compounds (for instance organic acids) in which the cation becomes bound to the complex by non-covalent bonds (Taiz and Zeiger 2006). Plants are known to assimilate K and Ca, as well as micronutrients including Fe in this manner. The close link between sap concentrations of REE and mineral nutrients strongly suggests that REE form similar complexes in the xylem sap. This is in agreement with the studies of Ding et al. (2005a, 2006a) on hydroponic wheat who showed that the transport of REE in the xylem is mainly controlled by solution complexation with

organic ligands. These authors furthermore found that some REE were immobilized during transport by chemical precipitation (mainly phosphate particles) and cell wall absorption.

The sap samples are also characterized by strong positive Ce and Eu anomalies (Figs. 7 and 8). Positive Ce anomalies in water samples are typical for REE transport by colloidal Fe-oxyhydroxide particles and incompatible with a transport as dissolved free ions (Steinmann and Stille 2008). So, REE in sap could also be associated to similar REE-oxyhydroxide particles. As previously said for the granite site, the positive Eu anomaly in sap could be related to the similarity of the ionic radii of Eu and Ca leading to an enrichment of Eu in sap with respect to the other REE.

The xylem is the principal route for the transport of metals from the roots to the aerial plant organs (Hopkins and Hüner 2009). For all tree species of our study we observed that the REE concentrations were lower for the trunk than for the roots or leaves, indicating that the trunk is a site of REE transfer rather than of REE accumulation. However, a more detailed look at the trunk data revealed no systematic evolution of the REE patterns, whether between individual growth rings, or with height above ground. This may be related to the fact that the REE signature of each trunk portion reflects the REE signature of sap during growth, which has been variable through time.

Leaves display higher REE concentrations than trunk samples. This is consistent with the behavior of other mineral nutrients: growing leaves are sinks for nutrients and known to accumulate them. This is also in agreement with the study of Ding et al. (2005a) who showed that REE concentrations in leaves of wheat increased with leaf age. Such effects may of course be enhanced by transpiration fluxes. As previously seen in other organs, REE contents of leaves are also correlated with Ca and Na (Shtangeeva and Ayrault 2007; Zeng et al. 2003).

## Conclusions

The REE concentrations in soils are primarily controlled by pedogenetic parameters and the mineralogy of the REE carrier phases in the bedrock and in the soil rather than by the REE concentrations of the bedrock. For all the soils whatever the site enrichment in HREE was observed with respect to bedrock. In agreement

with earlier studies, this fractionation can be related to preferential scavenging of the HREE by pedogenic minerals, most probably Fe-oxyhydroxides. LREE are consequently more mobile and preferentially exported by surface and subsurface runoff. This also implies that the LREE are more available for root absorption than the HREE.

The REE concentrations of gravitational soil water are similar for all sites, in spite of the strongly variable concentrations in soil. The REE content of soil water is therefore probably mainly solubility-controlled. The REE patterns of soil water are slightly enriched in the HREE with respect to soil as a consequence of the higher stability of dissolved organic and inorganic HREE complexes.

Plant roots absorb the REE from the adsorbed soil water pool rather than from gravitational soil water. The REE concentrations in roots vary with the REE contents in soil, but there was a slight enrichment of the LREE. This enrichment is probably related to the higher mobility of the LREE in soils mentioned before and amplified by the higher stability of dissolved HREE complexes in soil water. In fact, earlier studies have shown that roots preferentially absorb free ions rather than dissolved complexes. The preferential speciation of the HREE as dissolved complexes could therefore contribute to the LREE enrichment of plant roots. This is mainly the case for the limestone site.

The REE absorbed by the roots are efficiently filtered by the Casparian strip and only a small amount is transported by sap flow to the aerial plant organs. This leads to decreasing REE concentrations in the order roots > leaves/needles > trunk. Within the sap, the REE are, as in the roots, correlated with Fe, but further correlations occur with macronutrients (Mg, K, P), suggesting that the REE transport in sap is related to a mechanism which controls the general nutrient flux. The sap samples are additionally characterized by positive Ce anomalies suggesting that the REE may be associated with colloidal Fe-oxyhydroxide particles.

From the above observations it can be concluded that the transfer of the REE at the soil/root interface is not primarily controlled by the plant itself, but REE concentration and speciation in soil and the adsorbed soil water pool play significant roles. To absorb the REE, plant roots seem to use the same mechanisms as for Fe, which is an essential plant nutrient and like the



REE a poorly soluble trace metal. The detailed analysis of REE/Fe ratios shows that LREE/Fe ratios are higher in roots than in the adjacent soil, pointing to preferential absorption of the LREE. Within the xylem, the REE continue to follow the pathway of Fe, but now together with macronutrients such as Mg, K, and P. The transfer of the REE in soil-plant systems thus seems to be intimately coupled with the Fe cycle. The REE could therefore in the future, like Fe and other stable metal isotopes, be used to characterize the transport mechanisms during trace metal cycling within soil-plant systems.

**Acknowledgments** We would like to thank P. Deleule (ONF–French National Forests Office) for his constructive collaboration during field work on the limestone site at Cussey-sur-Lison. R. Boutin (LHyGeS Strasbourg) is thanked for major and trace element analyses, and Ch. Loup (Chrono-Environnement Besançon) for CaCO<sub>3</sub> and organic carbon analyses. The financial support by the French CNRS program “EC2CO-Cytrix” is kindly acknowledged. L. Brioschi benefited from a French Ministry of National Education and Research Ph.D. grant. We are grateful to L. Pourcelot for his prereview of the manuscript and P. Winterton for English corrections. The constructive comments of two anonymous reviewers helped to improve the manuscript.

## References

- Aouad G, Stille P, Crovisier J, Geoffroy VA, Meyer J, Lahd-Geagea M (2006) Influence of bacteria on lanthanide and actinide transfer from specific soil components (humus, soil minerals and vitrified municipal solid waste incinerator bottom ash) to corn plants: Sr-Nd isotope evidence. *Sci Total Environ* 370:545–551
- Aubert D, Stille P, Probst A (2001) REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim Cosmochim Acta* 65:387–406
- Azoulay R, Alison M, Sekkal A, Tilea B, Chalard F, Sebag G (2007) RP-WP-32 IRM Osteo-articulaire de l'enfant: apports de l'injection de chelate de gadolinium. *J Radiol* 88:1597–1597
- Babula P, Adam V, Opatrilova R, Zehnalek J, Havel L, Kizek R (2008) Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Environ Chem Lett* 6:189–213
- Bau M, Dulski P (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet Sci Lett* 143:245–255
- Bau M, Knappe A, Dulski P (2006) Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chem Erde Geochim* 66:143–152
- Bayer ME, Bayer MH (1991) Lanthanide accumulation in the periplasmic space of *Escherichia coli* B. *J Bacteriol* 173:141–149
- Bernard L, Anthony L, Daniel A, Nadya R, Natalie M, Tilman BD (2005) Chronic renal failure is associated with increase tissue depletion of lanthanum after 28-day oral administration. *Kidney Int* 67:1062–1069
- Berner EK, Berner RA, Moulton KL (2003) Plants and mineral weathering: present and past. In: Drever JI, Turekian KK (eds) *Surface and ground water, weathering and soils*. Elsevier, pp 169–188
- Braun JJ, Pagel M, Muller JP, Bilong P, Michard A, Guillet B (1990) Ce anomalies in lateritic profiles. *Geochim Cosmochim Acta* 54:781–795
- Briner W, Rycek RF, Moellenberndt A, Dannull K (2000) Neurodevelopmental effects of lanthanum in mice. *Neurotoxicol Teratol* 22:573–581
- Brookins DG (1989) Aqueous geochemistry of the rare earth elements. In: Lipin BR, McKay GA (eds) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Mineral. Soc. Am, Washington, pp 201–225
- Che Y, Xing R, Zhu Y, Cui Y, Jiang X (2010) Effects of lanthanum chloride administration on detouring learning in chicks. *Biol Trace Elem Res*: 1–7
- Chen Z (2011) Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *J Rare Earths* 29:1–6
- D'Haese PC, Spasovski GB, Sikole A, Hutchison A, Freemont TJ, Sulkova S, Swanepoel C, Pejanovic S, Djukanovic L, Balducci A et al (2003) A multicenter study on the effects of lanthanum carbonate (Fosrenol) and calcium carbonate on renal bone disease in dialysis patients. *Kidney Int* 64:2327–2328
- Ding S, Liang T, Zhang C, Yan J, Zhang Z (2005a) Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. *J Exp Bot* 56:2765–2775
- Ding S, Liang T, Zhang C, Yan J, Zhang Z, Sun Q (2005b) Role of ligands in accumulation and fractionation of rare earth elements in plants. *Biol Trace Elem Res* 107:73–86
- Ding S, Liang T, Zhang C, Huang Z, Chen T (2006a) Fractionation mechanisms of rare earth elements (REEs) in hydroponic wheat: an application for metal accumulation by plants. *Environ Sci Technol* 40:2686–2691
- Ding S, Liang T, Zhang C, Wang L, Sun Q (2006b) Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. *Pedosphere* 16:82–90
- Ding S, Liang T, Zhang C, Yan J, Zhang Z (2006c) Effects of organic ligands on fractionation of rare earth elements (REEs) in hydroponic plants: an application to the determination of binding capacities by humic acid for modeling. *Chemosphere* 65:1942–1948
- Dong S, Zhao Y, Liu H, Yang X, Wang K (2009) Duality of effect of La<sup>3+</sup> on mitochondrial permeability transition pore depending on the concentration. *Biomaterials* 22:917–926
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J, Othoniel C (2002) Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res* 36:1102–1105
- Feng L, Xiao H, He X, Li Z, Li F, Liu N, Zhao Y, Huang Y, Zhang Z, Chai Z (2006) Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. *Toxicol Lett* 165:112–120
- Fichter J, Turpault M, Dambrine E, Ranger J (1998) Mineral evolution of acid forest soils in the Strengbach catchment (Vosges mountains, N-E France). *Geoderma* 82:315–340

- França EJ, De Nadai Fernandes EA, Bacchi MA, Tagliaferro FS (2002) Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. *J Alloys Compd* 344:21–26
- Fu F, Akagi T, Yabuki S, Iwaki M (2001) The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant Soil* 235:53–64
- Galan E, Fernandes-Caliani JC, Miras A, Aparicio P, Marquez MG (2007) Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Miner* 42:341–352
- Gao Y, Zeng F, Yi A, Ping S, Jing L (2003) Research of the entry of rare earth elements  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  into plant cell. *Biol Trace Elem Res* 91:253–265
- Gromet LP, Dymek RF, Haskin LA, Korotev RL (1984) The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim Cosmochim Acta* 48:2469–2482
- Han F, Shan X, Zhang J, Xie Y, Pei Z, Zhang S, Zhu Y, Wen B (2005) Organic acids promote the uptake of lanthanum by barley roots. *New Phytol* 165:481–492
- Hao S, Xiaorong W, Qin W, Huating W, Liansheng W, Chen Yijun Dai Lemei C (1997) The effects of chemical species on bioaccumulation of rare earth elements in wheat grown in nutrient solution. *Chemosphere* 35:1699–1707
- Harlavan Y, Erel Y, Blum JD (2009) The coupled release of REE and Pb to the soil labile pool with time by weathering of accessory phases, Wind River Mountains, WY. *Geochim Cosmochim Acta* 73:320–336
- Haxel GB, Hedrick JB, Orris GJ (2002) Rare earth elements: critical resources for high technology. U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- He ML, Ranz D, Rambeck WA (2001) Study on the performance enhancing effect of rare earth elements in growing and fattening pigs. *J Anim Physiol Anim Nutr (Berl)* 85:263–270
- He ML, Wang YZ, Xu ZR, Chen ML, Rambeck WA (2003) Effect of dietary rare earth elements on growth performance and blood parameters of rats. *J Anim Physiol Anim Nutr (Berl)* 87:229–235
- He ML, Wehr U, Rambeck WA (2010) Effect of low doses of dietary rare earth elements on growth performance of broilers. *J Anim Physiol Anim Nutr (Berl)* 94:86–92
- Henderson P (1984) Rare earth element geochemistry. Elsevier
- Hennebrüder K, Wennrich R, Mattusch J, Stark H, Engewald W (2004) Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. *Talanta* 63:309–316
- Hinsinger P (1998) How do plant roots acquire mineral nutrients? chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv Agron* 64:225–265
- Hirano S, Suzuki KT (1996) Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. *Environ Health Perspect* 104:85–95
- Hong F, Wang L, Meng X, Wei Z, Zhao G (2002) The effect of cerium (III) on the chlorophyll formation in spinach. *Biol Trace Elem Res* 89:263–276
- Hopkins WG, Hüner NPA (2009) Introduction to plant physiology. Wiley
- Hornig-Kjarsgaard I (1998) Rare earth elements in sovitic carbonatites and their mineral phases. *J Petrol* 39:2105–2121
- Hu X, Ding Z, Chen Y, Wang X, Dai L (2002) Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere* 48:621–629
- Hutchison AJ, Speake M, Al-Baaj F (2004) Reducing high phosphate levels in patients with chronic renal failure undergoing dialysis: a 4-week, dose-finding, open-label study with lanthanum carbonate. *Nephrol Dial Transplant* 19:1902–1906
- Klüsener B, Boheim G, Liss H, Engelberth J, Weiler EW (1995) Gadolinium-sensitive, voltage-dependent calcium release channels in the endoplasmic reticulum of a higher plant mechanoreceptor organ. *EMBO J* 14:2708–2714
- Knappe A, Möller P, Dulski P, Pekdeger A (2005) Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chem Erde Geochem* 65:167–189
- Koeppenastrop D, De Carlo E (1992) Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach. *Chem Geol* 95:251–263
- Kulaksiz S, Bau M (2007) Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth Planet Sci Lett* 260:361–371
- Kulaksiz S, Bau M (2011) Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Appl Geochem* 26:1877–1885
- Kümmerer K, Helters E (2000) Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 34:573–577
- Lambert MC, Ung CH, Raulier F (2005) Canadian national tree aboveground biomass equations. *Can J For Res* 35:1996–2018
- Land M, Öhlander B, Ingri J, Thunberg J (1999) Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem Geol* 160:121–138
- Laveuf C, Cornu S (2009) A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154:1–12
- Liang T, Zhang S, Wang L, Kung H, Wang Y, Hu A, Ding S (2005) Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environ Geochem Health* 27:301–311
- Liang T, Ding S, Song W, Chong Z, Zhang C, Li H (2008) A review of fractionations of rare earth elements in plants. *J Rare Earths* 26:7–15
- Lipin B, McKay G (1989) Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements. Mineralogical Society of America, Washington
- Livergood R (2010) Rare earth elements: a wrench in the supply chain. Center for Strategic and International Studies: [http://csis.org/files/publication/101005\\_DIIG\\_Current\\_Issues\\_no22\\_Rare\\_earth\\_elements.pdf](http://csis.org/files/publication/101005_DIIG_Current_Issues_no22_Rare_earth_elements.pdf)
- Loell M, Albrecht C, Felix-Henningsen P (2011) Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). *Plant Soil* 349:303–317
- Long KR, Van Gosen BS, Foley NK, Cordier D (2010) The principal rare earth elements deposits of the United States—a summary of domestic deposits and a global perspective.

- U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220: 1–96. <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/>
- Marsac R, Davranche M, Gruau G, Dia A (2010) Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: experimental and modelling evidence. *Geochim Cosmochim Acta* 74:1749–1761
- McLennan S (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B, McKay G (eds) *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Mineral. Soc. Am, Washington, pp 169–225
- Möller P, Dulski P, Bau M, Knappe A, Pekdeger A, Sommer von Jarmersted C (2000) Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J Geochem Explor* 69–70:409–414
- Möller P, Paces T, Dulski P, Morteani G (2002) Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environ Sci Technol* 36:2387–2394
- Möller P, Morteani G, Dulski P (2003) Anomalous gadolinium, cerium, and yttrium contents in the Adige and Isarco river waters and in the water of their tributaries (Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy). *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31:225–239
- Neilands JB (1981) Microbial iron compounds. *Annu Rev Biochem* 50:715–731
- Nozaki Y, Lerche D, Alibo DS, Tsutsumi M (2000) Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim Cosmochim Acta* 64:3975–3982
- Ogata T, Terakado Y (2006) Rare earth element abundances in some seawaters and related river waters from the Osaka Bay area, Japan: significance of anthropogenic Gd. *Geochim J* 40:463–474
- Öhlander B, Land M, Ingri J, Widerlund A (1996) Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Appl Geochem* 11:93–99
- Pang X, Li D, Peng A (2002) Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ Sci Pollut Res* 9:143–148
- Probst A, Viville D, Fritz B, Ambroise B, Dambrine E (1992) Hydrochemical budgets of a small forested catchment exposed to acid deposition: the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water Air Soil Pollut* 62:337–347
- Rabiet M, Brissaud F, Seidel J, Pistre S, Elbaz-Poulichet F (2005) Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Appl Geochem* 20:1587–1596
- Reichman S, Parker D (2005) Metal complexation by phytosiderophores in the rhizosphere. In: Huang P, Gobran G (eds) *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*. Elsevier, Amsterdam, pp 129–156
- Robin A, Vansuyt G, Hinsinger P, Meyer J, Briat J, Lemanceau P (2008) Iron dynamics in the rhizosphere: consequences for plant health and nutrition. In: *Advances in agronomy*. Academic Press, pp 183–225
- Samuel J, Rouault R, Besnus Y (1985) Analyse multi-élémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma par couplage inductif. *Analysis* 13:312–317
- Schwabe A, Meyer U, Grün M, Voigt K, Flachowsky G, Dänicke S (2012) Effect of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the carry-over into different organs and tissues of fattening bulls. *Livest Sci* 143:5–14
- Semhi K, Chaudhuri S, Clauer N (2009) Fractionation of rare-earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. *Appl Geochem* 24:447–453
- Shan X, Wang H, Zhang S, Zhou H, Zheng Y, Yu H, Wen B (2003) Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicranopteris dichotoma*. *Plant Sci* 165:1343–1353
- Shannon R (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 32:751–767
- Shtangeeva I, Ayrault S (2007) Effects of Eu and Ca on yield and mineral nutrition of wheat (*Triticum aestivum*) seedlings. *Environ Exp Bot* 59:49–58
- Sonke JE, Salters VJM (2006) Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim Cosmochim Acta* 70:1495–1506
- Steinmann M, Stille P (1997) Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Appl Geochem* 12:607–623
- Steinmann M, Stille P (2008) Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *Chem Geol* 254:1–18
- Stille P, Steinmann M, Pierret MC, Gauthier-Lafaye F, Chabaux F, Viville D, Pourcelot L, Matera V, Aouad G, Aubert D (2006) The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochim Cosmochim Acta* 70:3217–3230
- Stille P, Pierret MC, Steinmann M, Chabaux F, Boutin R, Aubert D, Pourcelot L, Morvan G (2009) Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chem Geol* 264:173–186
- Taiz L, Zeiger E (2006) *Plant physiology*. Sinauer
- Taylor SR, McLennan S (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell
- Thiry Y, Schmidt P, Van Hees M, Wannijn J, Van Bree P, Ruyikiri G, Vandenhove H (2005) Uranium distribution and cycling in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) growing on a revegetated U-mining heap. *J Environ Radioact* 81:201–219
- Tyler G (2004) Rare earth elements in soil and plant systems—a review. *Plant Soil* 267:191–206
- Verplanck P, Taylor H, Nordstrom D, Barber L (2005) Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, boulder creek, Colorado. *Environ Sci Technol* 39:6923–6929
- Wang Y, Sun J, Chen H, Guo F (1997) Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *J Radioanal Nucl Chem* 219:99–103
- Wang H, Shan X, Zhang S, Wen B (2003) Preliminary characterization of a light-rare-earth-element-binding peptide of a natural perennial fern *Dicranopteris dichotoma*. *Anal Bioanal Chem* 376:49–52

- Wilde EW, Berry CJ, Goli MB (2002) Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bull Environ Contam Toxicol* 68:420–427
- Wytenbach A, Furrer V, Schlegli P, Tobler L (1998) Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant Soil* 199:267–273
- Xiangsheng L, Jiachen W, Jun Y, Yubin F, Yanping W, He Z (2006) Application of rare earth phosphate fertilizer in Western Area of China. *J Rare Earths* 24:423–426
- Xu X, Zhu W, Wang Z, Witkamp G (2002) Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *Sci Total Environ* 293:97–105
- Xu X, Zhu W, Wang Z, Witkamp G (2003) Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant Soil* 252:267–277
- Yang J, Liu Q, Zhang L, Wu S, Qi M, Lu S, Xi Q, Cai Y (2009) Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats. *Toxicol Lett* 190:208–214
- Zeng F, Tian H, Wang Z, An Y, Gao F, Zhang L, Li F, Shan L (2003) Effect of rare earth element europium on amaranthin synthesis in *Amaranthus caudatus* seedlings. *Biol Trace Elem Res* 93:271–282
- Zhenggui W, Ming Y, Xun Z, Fashui H, Bing L, Ye T, Guiwen Z, Chunhua Y (2001) Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China). *Environ Pollut* 114:345–355
- Zhu W, Xu S, Shao P, Zhang H, Wu D, Yang W, Feng J (1997) Bioelectrical activity of the central nervous system among populations in a rare earth element area. *Biol Trace Elem Res* 57:71



**Mots clefs** : Terres Rares (TR), disponibilité environnementale, polluants émergents, absorption racinaire et translocation.

### **Résumé**

À l'origine, les Terres Rares (TR) sont utilisées pour tracer les processus géochimiques naturels. Depuis quelques années, elles sont de plus en plus utilisées par l'industrie, la médecine et l'agriculture. Cette utilisation croissante entraîne de nouveaux risques et nous amène à considérer les TR comme des polluants émergents. Dans ce contexte, ce travail de thèse propose une étude de la mobilité et de la répartition des TR dans le système sol-plante, ainsi que leur effet sur la végétation. La première partie de ce document présente l'approche de terrain employée, soit le choix de sites non pollués avec des contextes géologiques différents (calcaire, granitique et carbonatique), afin de comparer les transferts et la répartition des TR en milieu naturel. La deuxième partie de ce manuscrit est orientée vers une approche en milieu contrôlé, permettant d'étudier l'effet des TR sur la germination et la croissance des plantes.

Les résultats indiquent que les concentrations en TR ne reflètent pas directement les concentrations de la roche, dans la mesure où elles apparaissent dépendantes des processus pédologiques et des teneurs en phases minérales riches en TR. Les sols présentent tous un enrichissement en TR lourdes lié aux complexes formés à partir des TR lourdes et des oxydes de fer. La végétation, quant à elle, présente systématiquement un enrichissement en TR légères, résultant en partie de cette liaison entre TR lourdes et oxydes de fer. Les TR montrent un fort lien avec le fer dans le continuum sol- végétation, indiquant que les processus pédologiques et physiologiques à l'origine de l'absorption des TR, sont étroitement liés à ceux du Fe. Le transfert des TR dans la plante entraîne leur accumulation dans le système racinaire, où elles seront bloquées par la bande de Caspary. Ce phénomène limite alors le transfert vers les organes aériens via le flux nutritif. Les concentrations en macro-éléments de ce flux nutritif pourraient être influencées par la présence de fortes concentrations de TR dans les racines. L'application de fortes concentrations en TR influencent également la germination et la croissance racinaire des végétaux.

**KeyWords** : Rare Earth Elements (REE), environmental availability, root absorption and translocation.

### **Abstract**

Background and aims Rare Earth Elements (REE) are widely used to trace natural geochemical processes. They are also increasingly used by man (electronics industry, medicine, agriculture) and therefore considered as emerging pollutants. The present documents studies REE mobility in non-polluted natural soil-plant systems in order to characterize their environmental availability for future anthropogenic pollution. The first part of this thesis is based on a field approach in non-polluted natural sites with contrasting geological environments (limestone, granite, and carbonatite) and highly variable REE contents. The second part consist in an experimental approach under controlled conditions, in order to study REE's effect on vegetation.

REE concentrations in soils do not directly reflect bedrock concentrations, but depend largely on pedogenetic processes and on the mineralogy of bedrock and soil. The soils of all sites are with respect to bedrock enriched in heavy REE. The REE uptake by plants is not primarily controlled by the plant itself, but depends on the concentration and the speciation in the soil and the adsorbed soil water pool. REE uptake by plant roots are linked with those of Fe. Roots absorb preferentially the light REE. Before translocation, REE are retained by the Casparian strip leading to much lower concentrations in the aerial parts. The transport of the REE within the xylem is associated with the general nutrient flux. This nutrient flux could be affected by the addition of high REE concentrations. Thus, the presence of high REE concentrations in the environment has a negative effect on the germination and the roots growth.