



HAL
open science

Influence du feu sur la dynamique du chrome et du nickel à l'échelle des bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie

Gaël Thery

► **To cite this version:**

Gaël Thery. Influence du feu sur la dynamique du chrome et du nickel à l'échelle des bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie. Milieux et Changements globaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. <NNT : 2023UPASJ020>. <tel-04297660v2>

HAL Id: tel-04297660

<https://theses.hal.science/tel-04297660v2>

Submitted on 21 Nov 2023

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.



HAL Authorization

Influence du feu sur la dynamique du chrome et du nickel à l'échelle des bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie

*Influence of wildfires on chromium and nickel dynamics at the
scale of ultramafic watersheds in New Caledonia*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n°579, Sciences Mécaniques et Energétiques, Matériaux et
Géosciences (SMEMAG)

Spécialité de doctorat : Géosciences

Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **GEOPS (Université Paris-Saclay, CNRS)**,
sous la direction de **Cécile QUANTIN**, Professeure, la co-direction de **Pierre
GENTHON**, Directeur de recherche, les co-encadrements de **Julie JEANPERT**,
Hydrogéologue et **Damien CALMELS**, Maître de conférences

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 22 septembre 2023, par

Gaël THERY

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Alexandra COURTIN Professeure, Université Paris-Saclay	Présidente
Corinne CASIOT-MAROUANI Directrice de recherche, Hydrosciences Montpellier	Rapportrice et examinatrice
Michael KOMAREK Professeur, Czech University of Life Sciences Prague	Rapporteur et examinateur
Jean-Lambert JOIN Professeur, Université de la Réunion	Examinateur

Titre : Influence du feu sur la dynamique du chrome et du nickel à l'échelle des bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie

Mots clés : Nickel, Chrome, Feux de forêt, Spéciation, Géochimie isotopique

Résumé : Plus de 30 % des surfaces continentales sont impactées chaque année par les feux de forêt. Ces feux sont fortement influencés par les phénomènes climatiques naturels comme El Niño, et leur fréquence et leur intensité ne cessent de s'accroître en raison des changements climatiques actuels. Outre le caractère dévastateur pour la biodiversité, les feux représentent une réelle menace pour la qualité de la ressource en eau, car ils peuvent entraîner des contaminations en Eléments Traces Métalliques (ETM). En Nouvelle-Calédonie, les sols développés sur la Nappe des Péridotites sont naturellement riches en ETM comme le nickel et le chrome, et environ 3 % de l'archipel brûle chaque année. L'impact des feux sur la mobilité du Cr est d'abord explorée grâce à des expériences de chauffage en laboratoire où différents horizons de sols de Nouvelle-Calédonie sont soumis à des températures mimant les conditions rencontrées lors d'un feu de forêt (200, 400 et 600°C). Le Cr(III) initialement présent dans la goethite des sols n'est pas totalement incorporé dans l'hématite formée par transformation thermique de la goethite et une fraction est oxydée en Cr(VI). Cette transformation minéralogique résultant de l'action du chauffage serait donc un moteur majeur de l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), facilitant ainsi la mobilité du Cr dans les environnements de surface. Dans un second temps, la survenue et la persistance d'une contamination en nickel (jusqu'à 4200 µg/L) dans un captage d'alimentation en eau potable sur l'île des Pins au Sud de l'archipel suite à un épisode de feu est analysée. Le couplage d'analyses isotopiques du Ni et du S à l'analyse fine de la spéciation solide du nickel a permis de proposer un scénario expliquant l'évolution de cette contamination. L'épisode de feu en période sèche aurait permis l'oxydation des sulfures nickelifères présents dans les sols de la zone humide asséchée du bassin versant, et l'acidité ainsi produite aurait favorisé la dissolution des chrysotiles nickelifères notamment lors de la remise en eau de cette zone humide alimentant le captage. La persistance d'une contamination en Ni, même si décroissante sur les deux ans de suivi de cette étude, s'explique par la formation d'hexahydrate riche en nickel dans ces zones humides lors des périodes sèches. La remise en eau de ces surfaces lors des premières pluies, entraîne la dissolution immédiate de l'hexahydrate expliquant la présence d'eaux riches en Ni et S jusqu'au captage.

Title: Influence of wildfires on chromium and nickel dynamics at the scale of ultramafic watersheds in New Caledonia

Keywords: Nickel, Chromium, Wildfires, Speciation, Isotope geochemistry

Abstract: More than 30% of continental surface is affected by wildfires every year. These fires are strongly influenced by natural climatic phenomena such as El Niño, but their frequency and intensity are increasing as a result of current climate change. In addition to their devastating impact on biodiversity, fires represent a real threat to the quality of water resources, as they can lead to contamination by trace metals. In New Caledonia, soils developed on the Peridotite Nappe are naturally rich in trace metals such as nickel and chromium, and around 3% of the archipelago burns each year. The impact of fires on Cr mobility is first explored through laboratory heating experiments in which different soil horizons from New Caledonia are subjected to temperatures mimicking the conditions encountered during a wildfire (200, 400 and 600°C). The Cr(III) initially present in the soil goethite is not fully incorporated into the hematite formed by thermal transformation of the goethite, and a fraction is oxidized to Cr(VI). This mineralogical transformation resulting from the action of heating would therefore be a major driving force behind the oxidation of Cr(III) to Cr(VI), thus facilitating the mobility of Cr in surface environments. Secondly, the occurrence and persistence of nickel contamination (up to 4200 µg/L) in a drinking water supply catchment on the Ile des Pins in the south of the archipelago after a fire episode is analysed. The coupling of Ni and S isotopic analysis with a detailed analysis of solid nickel speciation enabled us to propose a scenario explaining the evolution of this contamination. The wildfire episode during dry season would have led to the oxidation of nickel-bearing sulphides present in the soils of the drained wetland in the watershed, and the acidity thus produced would have favoured the dissolution of nickel-bearing chrysotiles, particularly when the wetland supplying the catchment was re-watered. The persistence of Ni contamination can be explained by the formation of nickel-rich hexahydrite in these wetlands during dry periods. When these areas are re-watered during the first rains, the hexahydrite dissolves immediately, which explains the presence of Ni and S-rich waters in the water supply catchment.

“I come as one, but stand as 10,000” - Maya Angelou

Pour la famille,

Remerciements

Mes premiers remerciements vont bien évidemment à mon équipe d'encadrement. A ma directrice **Cécile Quantin**, merci de m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse et de m'avoir guidé durant ces trois ans. Merci de m'avoir mis à l'aise lorsque j'étais loin de chez moi et pour ta disponibilité durant ces années. Je retiendrai particulièrement ton engagement au sein de causes qui te tiennent à cœur et j'espère pouvoir en faire autant dans ma vie plus tard. A mon co-directeur **Pierre Genthon**, merci de m'avoir accompagné et j'espère que cette dernière thèse dans ta carrière restera un bon souvenir. Il est, certes, vrai que je n'ai pas beaucoup fait d'hydrologie mais merci pour ton partage de connaissance dans ce domaine. A mon encadrante **Julie Jeanpert**, merci pour tes enseignements et tes conseils. Malgré ton départ en métropole pour une nouvelle vie, tu t'es rendue disponible quand j'en avais besoin, et pour cela merci. Je garde en tête de bons souvenirs sur le terrain à l'Île des Pins où nous étions bien au soleil. A mon encadrant **Damien Calmels**, merci de m'avoir aiguillé lors de mes nombreux questionnements sur la compréhension de notre étude. Ton expertise a permis d'éclairer bien des questions et merci également pour les conversations à chacun de tes passages à la machine à café. Et enfin, merci à **Farid Juillot** qui est aussi un encadrant de ma thèse même s'il n'est pas officiellement nommé ainsi. Merci d'avoir cru en moi dès mon arrivée en stage à l'IRD en février 2020 et pour toutes les conversations et connaissances partagées ainsi que ta disponibilité et tes encouragements. Au final, j'estime avoir eu beaucoup de chance de vous avoir dans mon équipe d'encadrement car vous m'avez permis de mener à bien cette thèse et surtout dans les meilleures conditions !

Remerciements

Merci également aux financeurs, à l'**Ecole Doctorale SMEMAG** Paris-Saclay pour m'avoir accordé un contrat doctoral et au **CNRT Nickel et son Environnement** pour avoir financé mon étude au travers du projet Chronick.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci aux rapporteurs **Corinne Casiot-Marouani** et **Michael Komárek** et aux examinateurs **Alexandra Courtin** et **Jean-Lambert Join** et à l'invité **Olivier Monge** pour vos retours positifs ainsi que nos échanges avant et durant la soutenance.

Merci également à mon comité de suivi composé de **Hélène Celle**, **Mathieu Dellinger** et **Alexandra Courtin** car vous m'avez permis d'avancer grandement dans mes réflexions et vous avez été à l'écoute avec bienveillance lors de chaque entretien.

Tout ce travail n'aurait pas pu se faire sans la précieuse aide de la Mairie de l'Île des Pins. Un grand merci à Monsieur le Maire **Christophe Vakié**, au secrétaire général **Chris Mayet-Thavoavianon** pour votre accueil, votre confiance et nos échanges lors de chacune de nos missions. Un immense merci aux fontainiers de l'île **Epiphane Vakié** et **Sylvestre Douépéré** pour votre grande aide tout au long des missions de terrain ainsi que pour le partage de vos connaissances. Merci également aux **coutumiers de l'Île des Pins** qui nous ont permis de faire ce travail. J'espère que cette étude est à la hauteur de vos espérances. De plus, je souhaite remercier la Mairie de Thio avec qui nous avons également travaillé. Merci à Monsieur le Maire **Jean-Patrick Toura**, aux secrétaires généraux **Steve Vakié** et **Lorenza M'bouéri** ainsi qu'**aux coutumiers de Thio** pour votre accueil et votre intérêt pour l'étude. Et merci à **Prisca Tonhoueri** pour ton aide lors du démarrage de l'étude.

Mes remerciements s'adressent aussi aux chercheurs, ingénieurs et techniciens avec qui j'ai pu travailler en Nouvelle-Calédonie et en France métropolitaine. A GEOPS, merci à **Gaël**

Remerciements

Monvoisin qui m'a enseigné le travail en salle blanche et dépanné pour les mesures ! Il est vrai qu'au début, la salle blanche fait assez peur mais tes explications et ta motivation m'ont permis d'y prendre rapidement goût ! Merci également à **Aurélie Nouet, Julius Nouet, Serge Miska, Amélie Plautre, Rosella Pinna** et **Valérie Godard**. Au CRPG, merci à **Christophe Cloquet** pour le temps passé devant le MC-ICP-MS ainsi que ta gentillesse. Merci également **Guillaume Paris** que j'ai pu connaître rapidement. Au LIEC, merci à **Emmanuelle Montarges-Pelletier** pour les observations MET et ton aide lors du synchrotron ainsi que les échanges agréables. A l'IMPMC, merci également à **Guillaume Morin** pour l'apport en minéralogie. Même si je ne referai pas de synchrotron, c'était une expérience à vivre. Merci aux scientifiques de ligne **Gautier Landrot** et **Isabelle Kieffer** aux synchrotrons SOLEIL et ESRF. Au LAMA de l'IRD, merci à **Léocadie Jamet, Stephanie Berne, Anne Dunes, Félix Liufau, Luc Finot** et **Vincent Robert** qui ont fait une grosse partie des mesures sur le Caillou. A l'ISEA, merci à **Michael Meyer** et **Thomas Quiniou**. Et bien sûr au Service Géologique de Nouvelle-Calédonie, merci à **Angelline Goue** pour ton aide sur le terrain ainsi que les fous rires que l'on a pu avoir (tu sais déjà).

En dehors des personnes avec qui j'ai directement travaillé, il est aussi important de mentionner toutes les personnes rencontrées dans les différents laboratoires. A GEOPS, merci aux membres permanents de l'équipe Altérations que je n'ai pas encore mentionnés comme **Damien Guinoiseau** et **Frédéric Haurine**. Du côté administration, merci à **Mylène Viard** et **Georgette Raboux**. Aux doctorants (ou maintenant docteurs !) de GEOPS, merci à vous pour votre soutien. Merci à **Claire Ansart** pour tes conseils et nos échanges sur la vie après-thèse, à **Perrine Mas** pour nos discussions légendaires aux CESFO ainsi que nos reviews sur Drag Race France, à ma co-bureau (de quelques jours/semaines combiné(e)s ?) **Louise Darricau** pour nos discussions/plaintes mdr surtout lors de la rédaction (force c'est toi la prochaine !!), à

Remerciements

Francisco Hevia Crutz (et à **Sofía López Urzúa**) pour nos conversations et votre humeur solaire, à **Sarah Ollivier** pour tes anecdotes toujours aussi cocasses, à **Titouan Harouet** pour ta synpathie, à **Agathe Julien-Sicre** pour avoir été une super voisine de couloir ainsi qu'à **Louise Lenoir**, **Quentin Deloumes-Carpentas**, **Kevin Moreau**, **Alice Karsenti**, **Virgile Malarewicz**, **Léo Martinez** et **Hugo Pierrot**. Thank you to my Chinese co-workers **Yutian Ke**, **Kaikai Wu** and **Yu Wang**, I was lucky to share the same office with you. Aux anciens stagiaires GEOPS, merci à **Maurice Kessie** pour tout le travail apporté au sein de ma thèse ainsi qu'à **Yensinga Bafounga** pour ta bonne humeur et notre passion commune pour la Reine de France aka notre gow Aya. Merci également aux doctorants (ou docteurs) de l'IMPMC (#DTC seuls les vrais savent) pour tout leur soutien. Merci à mon frère de thèse **Quentin Bollaert** pour nos conversations et ton enthousiasme pour le monde de la recherche, à **Camille Baya** pour nos moments passés et tes histoires pleines de piment, à **Maëva Siracusa-Philippe** pour tes nombreux conseils et nos discussions (vive Rihanna), à **Elora Bourbon** pour ton soutien au synchrotron (;) , à **Oykü Ataytür** for your smile and kindness, à **Ramon Messias** for your good vibes et à **Divine Vangu Mpaka** pour nos rires partagés. A l'IRSN, merci à **Remy Hoarau Belkhiri** pour ton soutien. A l'IRD (et l'IAC les voisins de couloir), merci aux chercheurs **Philipson Bani** et **Audrey Leopold** pour nos discussions sur la recherche en Nouvelle-Calédonie et vos encouragements. Dans l'administration, merci à **Stéphanie Sarijoen** (mass mass tsd), **Catherine Koteureu**, **Marie-Noëlle Segura**, **Reine Nangard** et **Jenny Chevalier** pour votre aide. Et surtout encore, merci à tous les techniciens, ingénieurs et doctorants (ou docteurs) de Calédonie que j'ai pu connaître. Merci à **Perrine Klein** pour ton énorme soutien qui m'a permis de tenir lorsque c'était difficile durant ces trois années, à **Hélène Kaplan** pour ta joie, tes gâteaux trop bons, tes nombreux encouragements même à distance, à **A-Tena Pidjo** pour nos nombreuses conversations le midi, pour ton soutien, ta détermination et nos moments de rigolade, à **Marie Eatene** pour

Remerciements

nos riches partages, rires et marches sportives (tsd), à **Christy Haruel** thank you for your unconditional support and your prayers (Vntu represent !!), à **Jessica Vilanova** pour les nombreux fous rires que l'on a eu, à **Caroline Tramier** pour nos sorties et anecdotes cocasses ainsi qu'à **Quentin Papin, Eric Paidjan, Cyrielle M'Boueri, Béatrice Below** et **John Butscher**. Mention également pour **Jenny** et **Denise** avec qui j'ai pu rire dans les couloirs de l'IRD chaque jour. Merci également à **Cynthia Sinyeue** à l'UNC pour ton soutien.

Un grand merci également à mes ami(e)s réparti(e)s entre la Nouvelle-Calédonie et la France métropolitaine. Merci d'avoir été là à mes gows sûreees Fiesta baby **Sidonie Cayambo, Manon Crecy, Mathilde Jung** et à la BZ **Auriane Jolivet, Lena Ollivier** et **Bastien Demeusy**. Merci à **Sophie Coural** pour le soutien mutuel durant cette thèse et aussi à **Daniel Girault**. Merci aussi au frérot **Christophe Dreyfus** ! Merci également à la bande en NC pour les encouragements, à **Marion Galland, Hinatea Teriierooiterai, Marie Franchum, Agathe Carbonié, Pierre-Chanel Trantoine, Mahina Crutz, Maxime Ledos, Jean-Pierre Tehahe** et **Gregory Paita**. Et merci à la bande de prépa sans qui j'aurais abandonné depuis bien longtemps **Andréa Falematagia (et Rim El-Karma !), Diego Leonidas, Florian Huedro** et **Emmanuel Pierron**.

Un grand merci à ma famille entre la France, la Calédonie et le Vanuatu. Un immense merci à **mes parents Pap' et Mum** d'avoir toujours été à mon écoute même à 22 000 km et merci de m'avoir encouragé sans relâche. Je n'aurais certainement pas pu faire tout cela sans votre soutien. Merci à mes grandes soeurs **Lili, Marie, Dyla et Sica** et bien sûr à mes neveux et nièces **Christine, Marc, Laure, Marlon, Ywen** et aussi **Johnson** qui sont ma source de motivation. Merci également à **ma famille de France**, entre la Franche-Comté, l'Alsace et le Maine-et-Loire, qui m'a toujours épaulé durant ces années d'études et de travail loin de Pap'

Remerciements

et Mum. Merci à **ma famille en NC** (Rivière-Salée represent) **et au Vanuatu** entre Efaté, Santo et Mallicolo (Vao - Nabou Timbal en force) pour vos encouragements et vos prières malgré la distance.

Je tiens également à remercier **Rihanna, Beyoncé, Aya Nakamura, SZA, Nicki Minaj, Megan Thee Stallion, Doja Cat, Ari Lennox, Nesly, Kalipsxau, Léa Churros**, et bien d'autres (oui oui vous avez bien lu). En effet, je me dois de remercier ces stars de la musique qui m'ont donné des albums, un Superbowl et des concerts qui m'ont maintenu motivé durant ces trois ans de thèse !! Car oui, écouter du Aya (aka la Reine de France) tous les jours permet de respecter ses deadlines !!!

Sommaire

Introduction générale	17
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur l'impact des feux sur la dynamique des éléments traces métalliques dans la Zone Critique	
1. Principales caractéristiques des feux	24
1.1. Les feux de forêts dans le monde.....	24
1.2. Propriétés des feux.....	25
2. Impacts des feux sur les sols	26
2.1. Détérioration/destruction de la matière organique	27
2.2. Production de cendres	28
2.3. Transformation/destruction de la fraction minérale	30
.....	32
2.4. Modifications de la spéciation des ETM.....	33
3. Impacts des feux sur la ressource en eaux.....	35
3.1. Impacts sur l'hydrologie des bassins versants brûlés.....	35
3.2. Impacts sur la qualité de l'eau.....	37
3.2.1. Augmentation des matières en suspension	37
3.2.2. Variation de la concentration en matière organique.....	38
3.2.3. Contamination en ETM.....	38
4. Cas de la Nouvelle-Calédonie	39
4.1. Contexte géologique	40
4.2. Contexte climatique	41
4.3. Contexte pédologique	42
4.4. Spéciation du nickel et du chrome dans les sols calédoniens.....	44
4.4.1. Chrome	44
4.4.2. Nickel	46
4.5. La problématique des feux en Nouvelle-Calédonie	47
4.5.1. Saisonnalité	47
4.5.2. Causes des feux	48
4.5.3. Impacts sur la végétation	49
5. Synthèse	50

Chapitre II : Sites d'études - Matériels et Méthodes

1.	Sites d'études et échantillonnage	53
1.1.	Echantillonnage de sols sur l'archipel dans le cadre de la première partie de la thèse	53
1.2.	Echantillonnage sur bassin versant brûlé à l'île des Pins dans le cadre de la deuxième partie de la thèse	56
1.2.1.	Contexte géologique	56
1.2.2.	Contexte climatique	58
1.2.3.	Végétation	59
1.2.4.	Feux de forêt et apparition du nickel dans l'eau	60
1.2.5.	Bassin versant de Tokoin	62
1.2.6.	Echantillonnage	66
2.	Méthodes d'études et d'analyses	71
2.1.	Chauffage en laboratoire.....	71
2.2.	Extractions chimiques	71
2.3.	Analyses élémentaires.....	72
2.3.1.	Solides.....	72
2.3.2.	Eaux et solutions d'extraction	73
2.3.3.	Analyse des données et modélisation géochimique	74
2.4.	Analyses isotopiques du nickel et du soufre	74
2.4.1.	Digestion des échantillons solides.....	75
2.4.2.	Purification chimique du nickel et du soufre.....	76
2.4.3.	Mesures isotopiques	77
2.5.	Analyses minéralogiques.....	78
2.5.1.	Diffractions des rayons X (DRX).....	78
2.5.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET)	79
2.5.3.	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).....	80

Chapitre III : Influence du chauffage sur la spéciation et la mobilité du chrome dans les sols tropicaux : Une étude prospective en Nouvelle-Calédonie

1.	Introduction.....	90
2.	Materials and Methods	93
2.1.	Study site and samples	93
2.2.	Soil preparation and thermal treatment.....	96
2.3.	Chemical and mineralogical analyses.....	96

Sommaire

2.4.	Chemical extractions	97
2.5.	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy	97
3.	Results and discussion	98
3.1.	Chemical characteristics of the studied soils	98
3.2.	Heating effect on chromium mobility in the studied soils	100
3.3.	Mineralogical transformation of the studied soils upon heating.....	102
3.4.	Heat-induced changes of chromium speciation in the studied soils.....	105
3.5.	Confirmed heat-induced Cr(III) oxidation to Cr(VI) across various soil types	108
3.6.	Goethite/hematite thermal transformation as the major driver of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils.....	111
3.7.	Soil organic matter and pH as possible additional drivers of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils.....	112
4.	Conclusion	115
5.	Acknowledgements	116
	Supplementary information	117

Chapitre IV : Contamination en nickel d'un captage d'eau potable en raison de la formation de sols sulfatés acides après un épisode de feu en Nouvelle-Calédonie

1.	Introduction.....	129
2.	Materials and methods	132
2.1.	Study site	132
2.2.	Solid samples.....	133
2.2.1.	Sampling and preparation	133
2.2.2.	Chemical analyses and selective extractions.....	134
2.2.3.	Mineralogical analysis	135
2.2.4.	Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy	136
2.3.	Water samples.....	138
2.3.1.	Sampling	138
2.3.2.	Chemical analysis.....	138
2.3.3.	Speciation model.....	139
3.	Results	139
3.1.	Chemical and mineralogical characteristics of solid samples	139
3.2.	Nickel speciation in solid samples	143
3.3.	Nickel, sulphur and magnesium mobility	144
3.4.	Chemical analysis and speciation in the waterbodies.....	145

Sommaire

4.	Discussion	148
4.1.	Wildfire-induced sulphide oxidation as the driver of water acidity and high dissolved nickel concentration	148
4.2.	Chrysotile dissolution and amorphous silica precipitation	150
4.3.	Formation of hexahydrite.....	151
4.4.	The first inland acid sulphate soil (IASS) of New Caledonia?	152
4.5.	Contamination of the drinking water catchment.....	153
4.6.	A possible implication of <i>Pinus Caribaea</i> in drought aggravation and wildfire spreading..	155
5.	Conclusion	156
6.	Acknowledgments	157
	Supplementary information	158

Chapitre V : Impact des feux sur la dynamique du nickel dans les environnements de surface de la Nouvelle-Calédonie : couplage des isotopes du Ni et du S

1.	Introduction.....	173
2.	Materials and methods	176
2.1.	Study site	176
2.2.	Water sampling and chemical analysis	178
2.3.	Soils and serpentinized peridotites	179
2.3.1.	Sampling and preparation	179
2.3.2.	Chemical analyses and selective extractions.....	180
2.3.3.	Mineralogical analysis	180
2.3.4.	Nickel and sulphur chemical purification	181
2.3.5.	Nickel and sulphur isotopic measurements by MC-ICP-MS	182
3.	Results	183
3.1.	Geochemistry of the waters	183
3.2.	Nickel and sulphur isotopic composition of the waters.....	186
3.3.	Chemical and mineralogical characteristics of the solid samples	187
3.4.	Nickel isotopic composition of the solids.....	188
4.	Discussion	190
4.1.	Nickel dynamics in (un)burned lateritic landscape	190
4.2.	Nickel sulphides oxidation as the main driver for high Ni concentration in the doline water after wildfires	192
4.3.	Formation of secondary Ni-sulphides during the re-flooding of the ASS.....	195
4.4.	Contamination of the drinking water catchment.....	196
5.	Conclusion	197

Sommaire

6. Acknowledgments	198
Supplementary information	199

Synthèse globale et perspectives

1. Synthèse	209
2. Perspectives.....	212
2.1. Suivi du comportement du chrome dans les sols et les eaux après un feu sur bassins versants ultrabasiques : le cas de la Côte Est.....	212
2.2. Contamination en nickel des captages d'eau en l'absence de doline en amont : le cas du captage de Tapajidé	214
2.3. Contamination des eaux par les cendres issues de différentes végétations en Nouvelle- Calédonie.....	216
2.4. Formation des dolines par dissolution dans les zones riches en sulfures de la roche-mère ? 217	
Bibliographie.....	220

Introduction générale

Le réchauffement climatique affecte fortement les écosystèmes terrestres et aquatiques, menaçant la sécurité alimentaire et hydrique au travers d'évènements climatiques extrêmes tels que les inondations, les sécheresses ou les feux (Intergovernmental Panel On Climate Change (IPCC), 2023). Ce dérèglement climatique a modifié toutes les composantes du cycle de l'eau depuis ces dernières décennies et des centaines de millions de personnes font face à de nouveaux problèmes de quantité et de qualité de la ressource en eau (Intergovernmental Panel On Climate Change (IPCC), 2023). A titre d'exemple, entre 2000 et 2010, environ 10 % de la population mondiale a dû faire face à des problèmes de qualité d'eau de consommation (Van Vliet et al., 2021). En effet, le réchauffement climatique entraîne une augmentation des phénomènes d'eutrophisation et de salinisation des eaux. A titre d'exemple, dans le Pacifique Sud, la ressource en eau provenant des lentilles d'eau douce au niveau des îles coralliennes est particulièrement menacée par l'intrusion d'eau salée en raison de la montée du niveau des océans (Rand et al., 2022; Sharan et al., 2023). Par ailleurs, l'augmentation de la fréquence et de la durée des sécheresses avec le changement climatique entraîne une hausse du risque de feux (Barbero et al., 2011; Cai et al., 2014; Moron et al., 2013; Goss et al., 2020; Wang and Cai, 2020). Or, ces forçages sont susceptibles de dégrader la qualité de l'eau du fait d'une érosion accrue et d'une remobilisation des Eléments Traces Métalliques (ETM) depuis le sol (Emelko et al., 2011; Bladon et al., 2014; Abraham et al., 2017; Robinne et al., 2021). Ce risque de contamination de la ressource en eau s'ajoute ainsi à celui lié aux activités industrielles, urbaines et agricoles qui sont reconnues comme des sources historiques de polluants organiques (pesticides, hydrocarbures) et d'ETM pouvant conduire

au dépassement des seuils de potabilité fixés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), et donc à un risque pour la santé humaine. Ainsi, la combinaison des évènements climatiques et de l'augmentation de la population, ainsi que l'accroissement de la demande de secteurs économiques variés tels que l'agriculture, l'industrie ou l'énergie, mènent à une fragilisation de la ressource en eau qui augmente la complexité de sa gestion.

Face à ces défis, les institutions de la Nouvelle-Calédonie ont engagé une réflexion autour de la gestion durable de la ressource en eau dans un contexte insulaire vulnérable aux évènements extrêmes. En effet, l'archipel est largement connu pour sa Nappe des Péridotites recouvrant 1/3 du Territoire et dont l'altération supergène a mené à la formation de gisements de nickel représentant 7 % des réserves mondiales (Trescases, 1975; Golightly, 2010; Freyssinet et al., 2005; Cluzel et al., 2012; Gras, 2021). L'hydro-système de la Nappe des Péridotites alimente les principales nappes alluviales et rivières de l'archipel. Ainsi, environ 30 % des quelques 500 captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP) du Territoire sont situés sur les massifs de péridotites et environ 40 % sont des captages d'eaux superficielles (Jeanpert et al., 2021). Or, les hydro-systèmes sur massifs de péridotites sont naturellement enrichis en ETM tels que le nickel et le chrome du fait du fond géochimique élevé de ces formations géologiques (Boula et al., 2022). De plus, l'exploitation minière a été identifiée comme un forçage anthropique favorisant une augmentation des concentrations en ETM dans les eaux de surface (Gunkel-Grillon et al., 2014; Sellier et al., 2021; Boula et al., 2022). Bien que la question des impacts potentiels de cette activité industrielle sur la qualité des eaux souterraines reste ouverte car ces dernières semblent moins sensibles aux forçages anthropiques (Jeanpert et al., 2021), le contexte hydrogéologique singulier de la Nouvelle-Calédonie induit donc des contraintes inhérentes au territoire sur la gestion de la ressource

en eau. En outre, ces contraintes sont susceptibles de nécessiter des adaptations plus ou moins récurrentes dans le contexte du changement climatique.

Dans le cadre spécifique de la Nouvelle-Calédonie, un des effets particulièrement préoccupant du changement climatique sur la ressource en eau est l'impact potentiel des feux sur la qualité des hydro-systèmes. En effet, de fortes concentrations en nickel et en chrome VI ont été mesurées dans certains captages AEP en dehors de toute activité minière (Gentien, 2017), et les feux sont suspectés d'être le forçage à l'origine de ces perturbations de la qualité de la ressource. En effet, les feux brûlent en moyenne 20 000 à 50 000 ha (~3% du territoire) de végétation par an sur l'archipel (Dumas et al., 2013) et leur origine est majoritairement humaine (Toussaint, 2020). Dans ce contexte, le chrome et le nickel seraient remobilisés depuis le sol vers la ressource en eau à la suite des feux, puis transportés par l'eau jusqu'aux captages AEP. Ces effets des feux sur la ressource eau seraient particulièrement marqués sur le territoire du fait des concentrations élevées en nickel et en chrome dans les sols associés aux bassins versants ultrabasiques (Becquer et al., 2006, 2010; Houles et al., 2018).

Ce travail de thèse avait pour objectif de vérifier cette hypothèse en caractérisant les processus géochimiques et minéralogiques qui contrôlent la remobilisation du nickel et du chrome à l'échelle de bassins versants ultrabasiques ayant subi l'influence des feux *via* un couplage de différentes approches analytiques de géochimie élémentaire et isotopique, ainsi que de minéralogie et cristallographie. Il s'inscrit dans un programme de recherche plus large financé par le Centre National de Recherche Technologique sur le nickel et son environnement (CNRT) et intitulé ChronNick « Le chrome et le nickel dans les sols de Nouvelle-Calédonie : Influence des forçages environnementaux et humains sur la biodisponibilité et la mobilité vers la ressource en eau » (2019-2022 ; <https://cnrt.nc/chronick/>).

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres, dont les deux premiers sont rédigés en français et les trois suivants sont rédigés en anglais sous la forme d'articles destinés à être soumis avant la soutenance.

Le **Chapitre I** fait la synthèse de l'ensemble des processus géochimiques, minéralogiques et hydrologiques responsables de la mobilisation des ETM depuis les sols vers la ressource en eau après le passage d'un feu. Les principales caractéristiques d'un feu sont tout d'abord exposées pour ensuite s'intéresser aux impacts de ce forçage sur les sols et la ressource en eau. Dans une dernière partie, les processus pouvant potentiellement mener à une remobilisation du chrome et du nickel vers les eaux à l'échelle des bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie après un feu sont détaillés.

Le **Chapitre II** présente l'ensemble des sites d'études et les méthodes d'analyses utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Les échantillons de sols, sédiments et roches prélevés à l'échelle de l'archipel, ainsi que dans le bassin versant plus particulièrement étudié à l'île des Pins, sont décrits. Enfin, les méthodes analytiques en géochimie élémentaire et isotopique et les analyses minéralogiques et cristallographiques sont détaillées.

Le **Chapitre III** présente les résultats d'une étude visant à comprendre l'influence du chauffage de différents sols de Nouvelle-Calédonie sur la spéciation et la mobilité du chrome. Cette étude a pour objectif d'identifier les processus minéralogiques et cristallographiques susceptibles contrôlant la réactivité du chrome dans les sols et pouvant *in fine* mener à une contamination en chrome (VI) des captages AEP après un feu.

Par la suite, les **Chapitres IV et V** se focalisent sur l'étude d'un continuum doline-creek-captage AEP dans lequel une contamination en nickel est apparue après des feux sur une période de quelques années à l'île des Pins, au Sud de l'archipel. Le **Chapitre IV** explicite les

processus géochimiques et minéralogiques qui ont provoqué un changement de spéciation et une mobilisation accrue du nickel dans les sédiments de la doline, et ainsi mené à l'apparition de cette contamination. Le **Chapitre V** présente quant à lui les résultats d'une étude ayant couplé les isotopes du nickel et du soufre pour tracer la dynamique de ces éléments dans l'ensemble des compartiments du bassin versant afin de déterminer l'origine précise de la contamination en nickel du captage AEP.

Enfin, le manuscrit se termine par une **conclusion générale** qui synthétise les principaux résultats obtenus et des **perspectives** qui permettent de discuter de pistes de recherche susceptibles d'élargir notre compréhension des impacts des feux sur la dynamique des ETM au sein de la Zone Critique.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur l'impact des feux sur la dynamique des éléments traces métalliques dans la Zone Critique

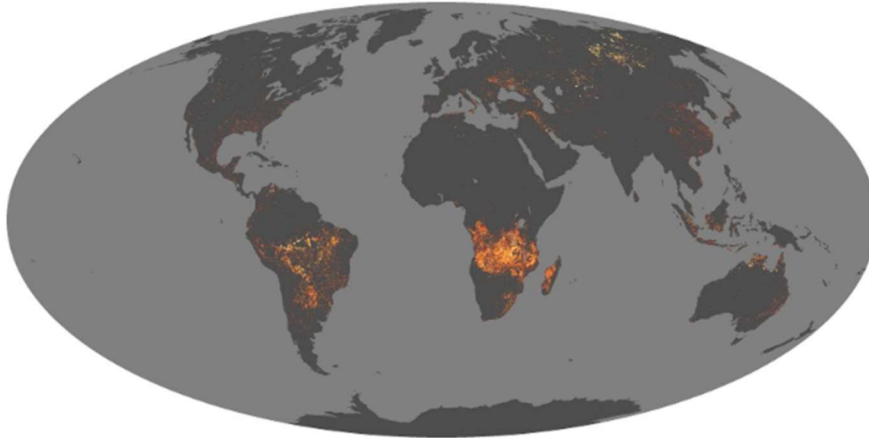
La Zone Critique (ZC) correspond à l'enveloppe à la surface des continents s'étendant de la base des aquifères jusqu'à la canopée au sein de laquelle la géosphère, l'hydrosphère, la biosphère et l'atmosphère interagissent au travers de processus complexes (Chorover et al., 2007). Les éléments traces métalliques (ETM) sont particulièrement étudiés dans la ZC en raison de leur potentielle dangerosité pour les écosystèmes et la santé humaine (Chorover et al., 2007). Plusieurs forçages environnementaux et anthropiques tels que l'agriculture, l'exploitation minière, l'activité industrielle et urbaine ou les feux de forêts peuvent perturber le cycle biogéochimique des ETM et entraîner leurs remobilisations du sol vers les ressources en eaux (Rauch and Pacyna, 2009; Lee et al., 2023; Sánchez et al., 2023). Le présent chapitre a pour objectif de répertorier l'ensemble des processus géochimiques, minéralogiques et hydrologiques permettant la remobilisation des ETM après le passage des feux de forêt. Il s'articule en quatre parties. La première présente les principales caractéristiques des feux. La seconde expose leurs impacts sur les sols. Dans la troisième partie, les impacts des feux sur la ressource en eau sont décrits. Enfin, la dernière partie propose un focus de cette problématique sur la Nouvelle-Calédonie.

1. Principales caractéristiques des feux

1.1. Les feux de forêts dans le monde

Chaque année, environ 650 millions d'hectares de forêts brûlent et plus de 30 % de la surface des continents sont concernés par les feux de forêt, qu'ils soient d'origine anthropique ou naturelle (Giglio et al., 2010; Chuvieco et al., 2018). Les feux de forêt sont fortement influencés par les phénomènes climatiques naturels comme El Niño, mais leur fréquence et leur intensité augmentent avec le changement climatique (Cai et al., 2012, 2014; Trenberth et al., 2014; Goss et al., 2020; Wang and Cai, 2020). En effet, le 21^{ème} siècle est marqué par la présence de « mégafeux » représentant des centaines de milliers, voire des millions, d'hectares brûlés et dont la gestion demande des ressources humaines et financières considérables (Stephens et al., 2014; Geary et al., 2022). De nombreuses études ont répertorié la hausse de la fréquence de ce type de feux en Australie lors du « Black Summer » en 2019 (Nolan et al., 2020; Kemter et al., 2021), en Californie en 2020 (Varga et al., 2022), ainsi qu'en Amazonie en 2019 (Barlow et al., 2020)(**Figure 1**). De plus, d'après le « Earth observatory » de la NASA qui répertorie les feux dans le monde (https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOD14A1_M_FIRE), les feux entre août et octobre en Amérique du Sud apparaissent majoritairement d'origine humaine, qu'ils soient intentionnels ou accidentels, et ceux en saison sèche en Afrique et Asie du Sud-Est sont majoritairement associés à l'agriculture (**Figure 1**). Par ailleurs, de nombreux feux contrôlés (« prescribed fire ») sont également largement utilisés à travers le monde pour réduire la biomasse et prévenir la propagation des feux de forêts (Alcañiz et al., 2018).

Août 2019



Décembre 2019

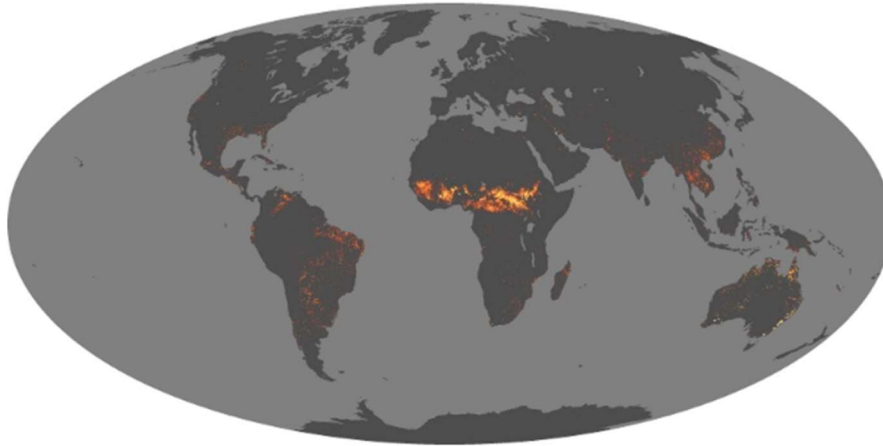


Figure 1 : Localisation des feux en août et décembre 2019 d'après le site https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOD14A1_M_FIRE.

1.2. Propriétés des feux

L'impact des feux sur la Zone Critique peut être évalué à l'aide de plusieurs paramètres tels que leur température, leur durée, leur périodicité, mais également le type et la quantité de biomasse brûlée (Davis, 1959). La température dans un horizon de surface du sol lors d'un feu peut varier de 200 à 300°C jusqu'à 700-800°C avec des pics à 1400°C selon la nature de la biomasse et la quantité d'oxygène disponible (DeBano et al., 1998; Neary et al., 1999; Bertschi et al., 2003; Ormeño et al., 2009). De plus, ces derniers paramètres influencent le type de

cendre générée (Neary et al., 1999; Bodí et al., 2014). La profondeur de pénétration du front de température dans le sol dépend de la durée du feu, du type de sol et de son humidité initiale. L'intensité et la sévérité d'un feu sont deux métriques couramment utilisées pour caractériser un feu (Bento-Gonçalves et al., 2012). Plusieurs définitions de l'intensité d'un feu ont été proposées. Selon Neary et al., 2005, l'intensité du feu est la vitesse à laquelle un feu produit de l'énergie thermique. Selon Ubeda, 1998, elle est définie comme étant la température maximale mesurée en un certain point durant un temps donné en °C/s. La sévérité d'un feu est décrite comme la réponse de l'écosystème aux effets du feu et elle peut être utilisée pour évaluer les conséquences sur le sol, l'eau, la faune et la flore (Bento-Gonçalves et al., 2012). Dans le cas de cette thèse, l'utilisation de la sévérité des feux sera privilégiée pour décrire leurs différentes influences sur les compartiments « sol » et « eau » de la ZC.

2. Impacts des feux sur les sols

Les températures générées lors d'un feu de forêt peuvent impacter les fractions organique et minérale des sols. La dégradation de la matière organique (MO), les transformations minéralogiques et la production de cendres peuvent entraîner un changement de spéciation des ETM du sol et provoquer ainsi divers impacts sur les microorganismes, les plantes mais également la santé humaine. Ces impacts ont déjà été résumés dans plusieurs articles de synthèse tels que ceux d' Abraham et al., 2017; Alcañiz et al., 2018; Bodí et al., 2014; Certini, 2005; González-Pérez et al., 2004; Mai, 2020; Terzano et al., 2021.

2.1. Détérioration/destruction de la matière organique

La matière organique est la fraction organique du sol excluant tout résidus de végétaux ou d'animaux non décomposés (Soil Science of America, 1997). Lors d'un feu, elle est affectée par la température, mais l'ampleur des impacts dépend du type de sol, de son humidité, de la température de l'air et de la force du vent (Chandler, 1983; González-Pérez et al., 2004; Certini, 2005). Ainsi, une forte diminution de la quantité de MO pouvant aller jusqu'à 90% a été mesurée au niveau des horizons de surface du sol (Chandler, 1983; Gillon et al., 1995; Baird et al., 1999; Murphy et al., 2006). Selon la sévérité du feu, les effets sur la MO peuvent aller de la simple volatilisation de certains constituants jusqu'à sa complète oxydation à haute température (Giovannini et al., 1990; Giovannini and Lucchesi, 1997; Certini, 2005). A 100°C, l'humidité du sol est fortement réduite. La lignine et l'hémicellulose commencent à se dégrader entre 120°C et 200°C (Chandler, 1983; Rabenhorst, 1988), tandis que la déshydratation chimique de la cellulose a lieu à partir de 280 °C (Chandler, 1983; Rabenhorst, 1988). La MO commence à être partiellement oxydée entre 200 et 250 °C pour être totalement détruite à 460°C (Giovannini et al., 1990). Cette évolution se traduit par une diminution de la concentration en carbone organique dissous (COD) dans la solution du sol à partir de 350°C (Cawley et al., 2017). L'amplitude de cette diminution de la concentration en COD lors du chauffage de sols dépend de la présence d'oxygène (Wang et al., 2015).

Lorsqu'elle n'est pas totalement minéralisée, la MO voit sa qualité fortement modifiée lors du chauffage du sol. Les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF), les lipides libres et les fractions colloïdales sont initialement stables dans les sols mais la température peut mener à leur dégradation précoce (González-Pérez et al., 2004). De manière générale, une augmentation de la fraction humine et une diminution de la fraction en AH et AF avec la température ont été observées dans plusieurs études (Almendros et al., 1990; Fernández et

al., 1997). En effet, les AH sont dégradés en macromolécules similaires aux AF qui sont eux-mêmes convertis en macromolécules similaires aux fractions humines (Almendros et al., 1990; Fernández et al., 1997; González-Vila and Galmendros, 2003). Des extractions *in-situ* à l'eau de la MO (Water Extractable Organic Matter, WEOM) sur sols brûlés ont montré une augmentation de l'aromaticité et de la masse moléculaire des fractions de substances humiques (Vergnoux et al., 2011). Similairement, la WEOM de sols brûlés en laboratoire entre 225 et 500°C montre une augmentation des composés azotés et polyphénols et également une baisse des composés aliphatiques en fonction de la température (De La Rosa et al., 2012; Cawley et al., 2017). Enfin, des dérivés de lignines et phénols sont détectables à 500°C en raison de la destruction de la MO labile des plantes (De La Rosa et al., 2012).

2.2. Production de cendres

Les cendres sont un mélange hétérogène de fractions organiques et minérales produites lors d'un feu de forêt et qui se dépose à la surface des sols brûlés (Bento-Gonçalves et al., 2012). La fraction organique est composée des matériaux issus de la carbonisation de la MO et du couvert végétal allant ainsi de la végétation légèrement carbonisée jusqu'au charbon de bois ou la suie (Goldberg, 1985; Masiello, 2004; Úbeda et al., 2009). Elle est majoritaire dans les cendres lors d'une combustion incomplète et inférieure à 450°C due à la dégradation thermique de la MO en absence d'oxygène (Quill et al., 2010; Santín et al., 2012). Les cendres ainsi formées sont sombres et elles sont principalement composées de carbone car l'azote organique est perdu lors de la combustion (White et al., 1973; Almendros et al., 2003; Balfour and Woods, 2013) (**Figures 2 et 3**). La fraction inorganique est constituée d'oxydes et hydroxydes à base cationique (Ca^{2+} , Mg^{2+} , P and K^+), de phosphates, carbonates, sulfates, ainsi que de phases amorphes (**Figure 2**) (Ulery et al., 1996; Quintana et al., 2007; Balfour and Woods, 2013a; Pereira et al., 2015). Cette fraction devient majoritaire à des

températures supérieures à 450°C sous lesquelles l'oxydation des composés organiques est optimale, menant alors à une couleur plus claire, voire blanche, pour les cendres (**Figures 2 et 3**) (Quill et al., 2010; Balfour and Woods, 2013; Bodí et al., 2014). Jusqu'à 500°C, les cendres sont majoritairement constituées de silice et de carbonates de calcium (CaCO_3), avec une concentration moins élevée de carbonates de magnésium et de potassium (MgCO_3 et K_2CO_3) (Ulery et al., 1996; Bodí et al., 2014). A partir de 580°C, les carbonates se dissocient pour devenir des oxydes (CaO , K_2O ou MgO) qui deviennent, avec la silice, les constituants majoritaires des cendres (Liodakis et al., 2005).

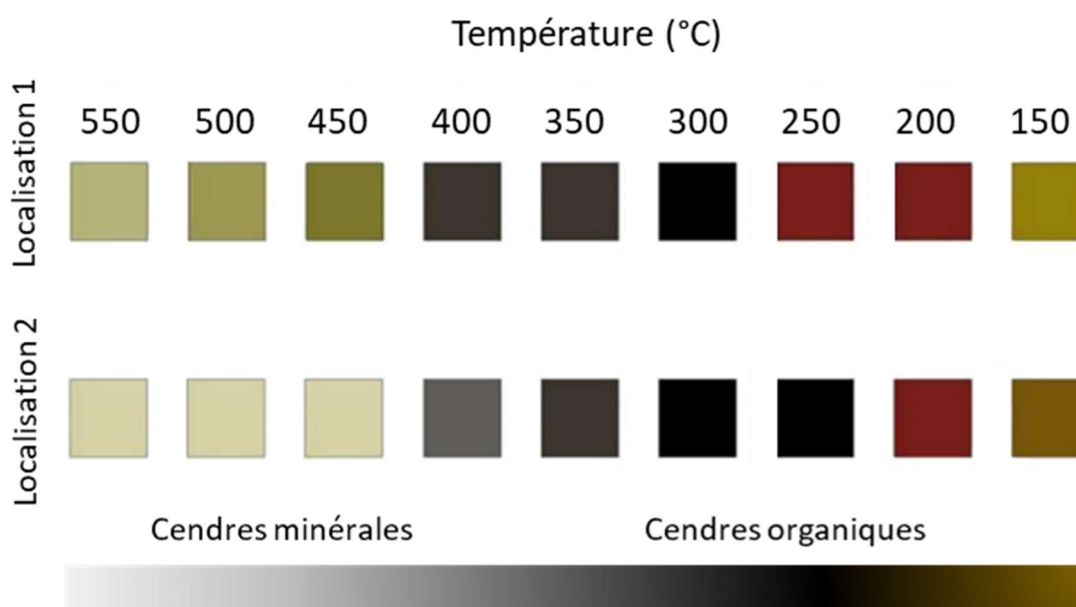


Figure 2 : Couleurs des cendres de *Quercus suber* en fonction de la température (adapté de Ubeda et al., 2009).

La production de cendres et la dégradation de la MO jouent également un rôle important sur les propriétés chimiques du sol. En effet, les cendres présentent des valeurs de pH comprises entre 8 et 14, qui sont quasi-systématiquement supérieures à celles du pH du sol sous-jacent (Pereira et al., 2015). Par le biais de la production de cendres, le chauffage du

sol permet aussi une augmentation du pH à partir de 200°C, avec des effets plus prononcés pour les hautes températures sur les sols riches en MO en raison de la dégradation des acides organiques (Certini, 2005; Terefe et al., 2008). Cependant, cette augmentation de pH est temporaire et le pH du sol revient à sa valeur initiale après un laps de temps de l'ordre de quelques mois (Úbeda et al., 2005).

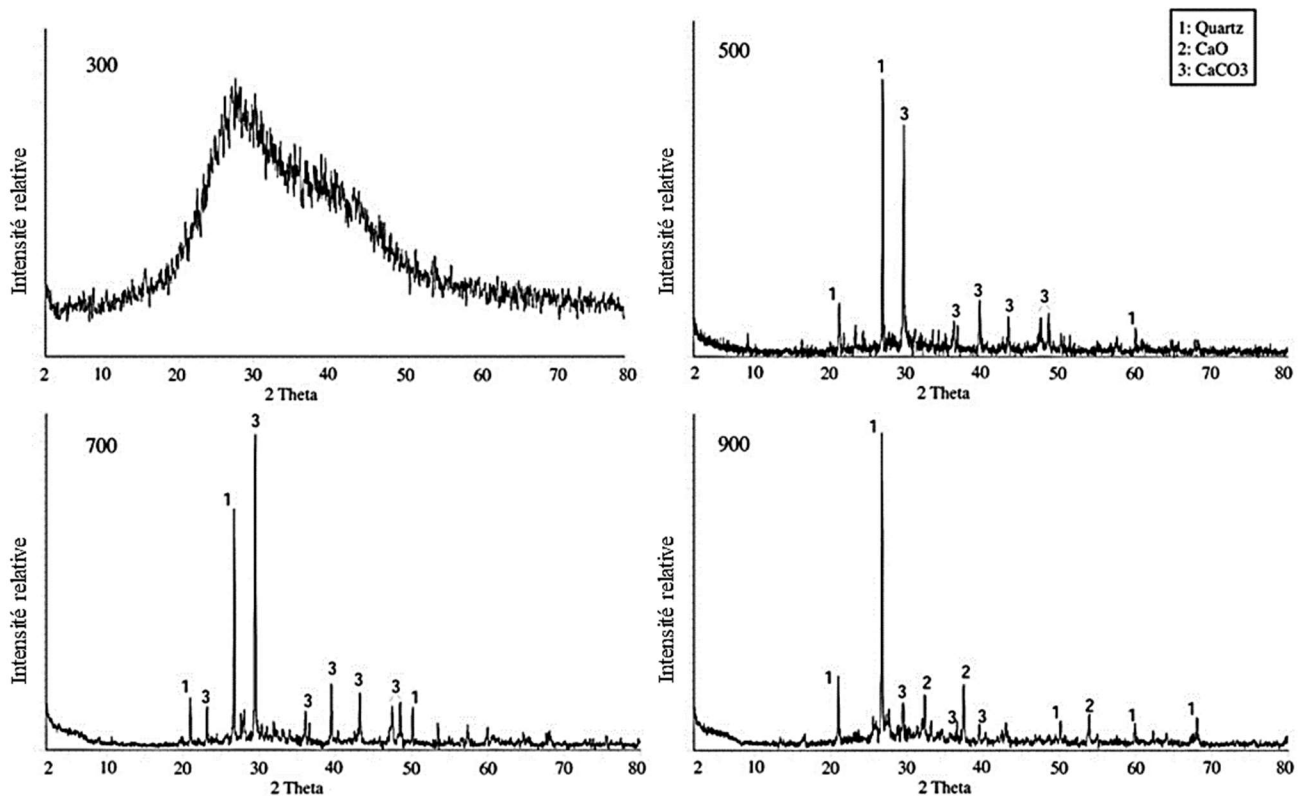


Figure 3 : Analyses de cendres produites à 300, 500, 700 et 900°C par Diffraction par Rayon X (DRX) (Balfour and Woods, 2013). Le signal bruité à 300°C est associé à la présence de matière organique.

2.3. Transformation/destruction de la fraction minérale

Les minéraux présents dans les sols sont majoritairement des minéraux secondaires (i.e., phyllosilicates, oxydes de fer, de manganèse ou d'aluminium) issus de l'altération de la roche-mère, principalement présents dans les fractions inférieures à 50 µm, et

minoritairement des minéraux primaires issus de la fragmentation de la roche-mère (Dixon and Weed, 1989). Dans ce chapitre, seules les transformations thermiques des minéraux secondaires sont abordées.

Les phyllosilicates présentent tous un comportement similaire en fonction de la température lors du chauffage du sol : i) une perte de l'eau adsorbée ou structurale, ii) une perte des groupements hydroxyles, iii) une décomposition de la structure minérale, iv) une vitrification (Murad and Wagner, 1998)(**Figure 4**). La perte de l'eau se produit entre 100 et 200°C, à l'exception du cas de la vermiculite pour laquelle ce phénomène se produit entre 40 et 100°C (Earnest, 1991; Murad and Wagner, 1998; Bala et al., 2000; Marcos et al., 2009; Dlugogorski and Balucan, 2014). La déshydroxylation a lieu entre 400°C et 650°C pour la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) qui se transforme en méta-kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) (Ulery et al., 1996) et pour l'illite ($\text{K}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$) qui se transforme en muscovite ($\text{KA}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)(Babuškin et al., 1985). La déshydroxylation des smectites et vermiculites dépend de leur composition chimique et elle se produit donc sur de grands intervalles de températures (500-710°C et 300-1000°C, respectivement) (Brett et al., 1970; Smykatz-Kloss, 1974; Earnest, 1991; Marcos et al., 2009). Concernant la famille des serpentines ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la déshydroxylation se manifeste vers 450°C (Cattaneo et al., 2003; Viti and Hirose, 2009; Gualtieri et al., 2012; Dlugogorski and Balucan, 2014) et certaines études montrent un passage par une phase de type talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) après cette réaction (MacKenzie and Meinhold, 1994). Au-delà de 700°C, les phyllosilicates se dissocient en spinelle, silice amorphe ou enstatite (MgSiO_3) (Smykatz-Kloss, 1974; Trindade et al., 2010; Viti and Hirose, 2010).

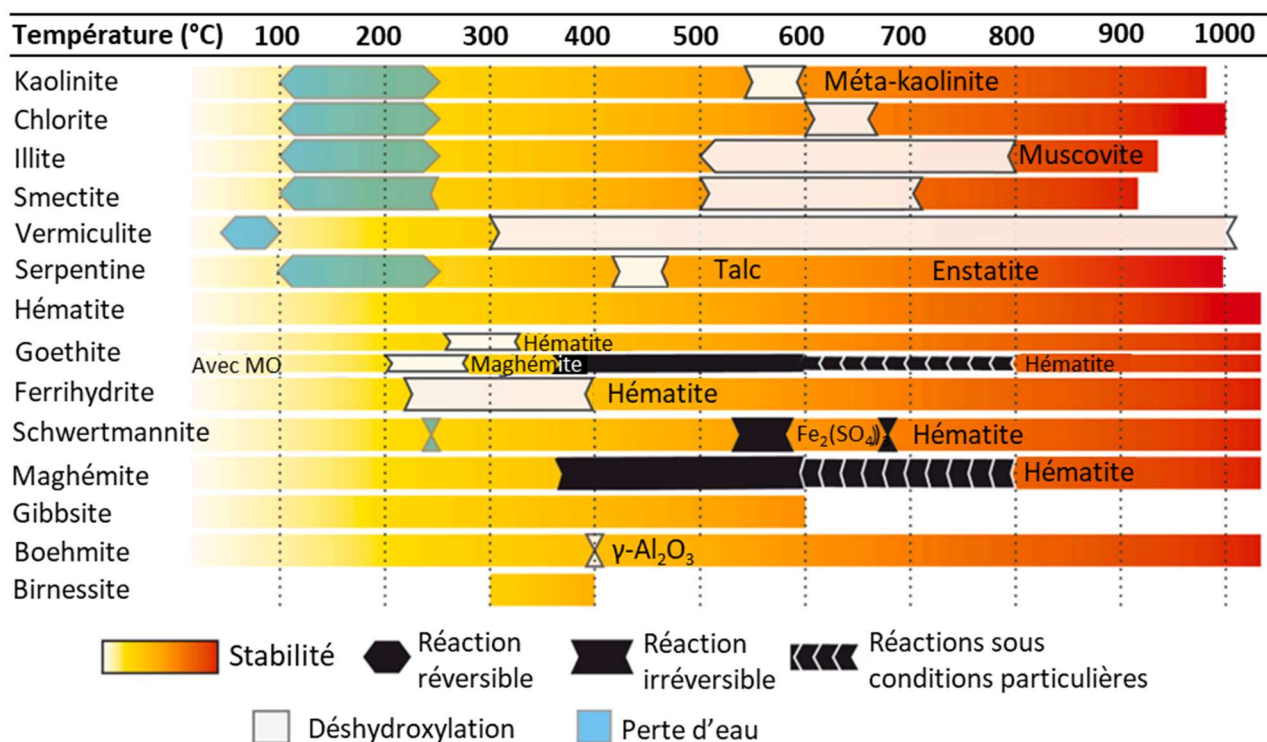


Figure 4 : Stabilité thermique des minéraux secondaires du sol (adapté de Terzano et al., 2021).

Le chauffage des oxyhydroxydes de fer conduit à la formation d'hématite (Fe_2O_3) ou de maghémite (Nørnberg et al., 2009; Yusiharni and Gilkes, 2012) (Figure 4). A partir de 250°C, la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) se transforme en proto-hématite ($\text{Fe}_{5/3}\text{O}_2\text{OH}$), qui se transforme elle-même en hydro-hématite ($\text{Fe}_{11/6}\text{O}_{5/2}(\text{OH})_{1/2}$) à partir de 400°C. A partir de 800°C, l'hydro-hématite se transforme en hématite (Wolska and Schwertmann, 1989; Gualtieri and Venturelli, 1999; Perrier et al., 2006b; Quintana et al., 2007). En présence de matière organique, la transformation thermique se produit en conditions réductrices. Le fer ferrique (Fe^{3+}) de la goethite est réduit en fer ferreux (Fe^{2+}) amenant préférentiellement à la formation de maghémite (Eggleton and Taylor, 2008; Ketterings et al., 2000; Nørnberg et al., 2009; Perrier et al., 2006; Terefe et al., 2008). Les transformations thermiques sont les mêmes pour la ferrihydrite (Nørnberg et al., 2009). La schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$),

l'hydroxysulfate de fer le plus commun, perd son eau à 240°C et se transforme en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ à 540-680°C, puis en hématite à 680°C (Cornell and Schwertmann, 2003; Vithana et al., 2018).

Les hydroxydes d'aluminium et de manganèse subissent également les effets de la température (**Figure 4**). L'hydroxyde d'aluminium le plus commun, la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), se transforme en boehmite (AlOOH) à une température proche de 200°C et est complètement transformé pour des températures supérieures à 600°C (Ketterings et al., 2000; Wang et al., 2006a; Quintana et al., 2007; Eggleton and Taylor, 2008a). La boehmite, quant à elle, se transforme en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 400°C (Ketterings et al., 2000; Quintana et al., 2007). Parmi les oxydes de manganèse les plus communs, la birnessite ($\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$) est détruite à partir de 400°C (Quintana et al., 2007).

2.4. Modifications de la spéciation des ETM

La détérioration de la matière organique, les transformations minéralogiques et la production de cendres engendrées par le feu peuvent grandement influencer la spéciation des ETM dans le sol.

En détruisant les végétaux ou la MO, les feux permettent la libération des ETM initialement stabilisés dans ces fractions du sol (Biswas et al., 2007; Burke et al., 2010; Odigie and Flegal, 2011, 2014; Burton et al., 2016). Par ailleurs, sans aller jusqu'à la minéralisation complète de la MO, le chauffage du sol à basse température (200 à 350°C) provoque une perte des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène des molécules humiques qui peut mener à une diminution de la capacité de complexation de la MO vis-à-vis des ETM (Almendros et al., 1990).

Les minéraux des sols sont également porteurs d'ETM et leur transformation thermique peut mener à un changement de spéciation, surtout pour les ETM sensibles à

l'oxydo-réduction (i.e., chrome et arsenic, par exemple). Le chrome peut migrer à la surface de l'hématite lors de chauffage de la goethite en condition oxydante, mais reste dans la structure de la maghémite en condition réductrice (Perrier et al., 2006). Une première étude a quantifié la fraction de Cr(VI) produite lors du chauffage d'hydroxydes de Fe(III) synthétiques dopés en Cr(III) (Burton et al., 2019a). Cette étude a notamment montré qu'entre 200 et 400°C environ 40% du Cr(III) initialement incorporé dans les oxyhydroxydes Fe(III)-Cr(III) était oxydé en Cr(VI). De plus, entre 17 et 70% du Cr(VI) ainsi généré était considéré comme "échangeable". Une étude complémentaire focalisée sur la goethite, l'hématite et la ferrihydrite a confirmé ces résultats (Burton et al., 2019b). Pour des températures comprises entre 200 et 400°C, jusqu'à 50 % du Cr(III) initialement incorporé dans la ferrihydrite et l'hématite était oxydé en Cr(VI). Pour la goethite, ce pourcentage était de 100% pour une température de 800°C. De plus, 35 % du Cr(III) initialement présent dans un Ferralsol d'Australie était oxydé en Cr(VI) pour une température de 600°C. Ces résultats ont été confirmés par une étude plus récente réalisée sur des Ferralsols sur substrat ultrabasique de Nouvelle-Calédonie chauffés à différentes températures (i.e., 200°C, 400°C et 600°C) (Thery et al., 2023). A partir de 400°C, une hausse significative de la fraction de Cr(VI) a été mesurée, parallèlement à la transformation minéralogique de la goethite en hématite (Thery et al., 2023). Concernant l'arsenic, une étude a montré que le chauffage d'un sol riche en MO provoquait la réduction rapide de l'As(V) en As(III), avec des effets qui dépendaient de la nature des oxyhydroxydes de fer auxquels étaient associé l'arsenic (Johnston et al., 2019). Après un chauffage à 400-500°C pendant 10 minutes, environ 70 % de l'As(V) associé à la ferrihydrite était réduit en As(III), alors qu'environ 40-60% de l'As(V) associé à la goethite subissait la même réduction (Johnston et al., 2019). De plus, une étude récente a montré une

libération d'arsenic entre 275 et 580°C en parallèle de la formation successive d'oxydes ferriques hydratés, d'arsénolite, d'arséniates et de sulfosels (Tuhý et al., 2021).

Enfin, la majorité des études montrent un enrichissement en ETM dans les horizons de surface des sols en raison à la production de cendres. A titre d'exemple, une augmentation (jusqu'à 87%) de la concentration en zinc dans des sols en raison de cendres accumulées à la surface ont été décrits, et ces fortes concentrations peuvent persister neuf mois après le passage du feu (Stankov Jovanovic et al., 2011; Abraham et al., 2018a). Concernant le nickel, des concentrations jusqu'à 1.8 fois supérieures ont été observées dans des sols brûlés, comparativement à leurs équivalents non brûlés (Campos et al., 2016; Abraham et al., 2018a). A l'opposé, certaines études ont montré une baisse des concentrations de certains ETM après les feux. C'est le cas du mercure pour lequel les concentrations dans les sols peuvent diminuer jusqu'à 81 % pour les feux à haute sévérité en raison de sa volatilisation (Biswas et al., 2007; Burke et al., 2010; Campos et al., 2015; Abraham et al., 2018b).

3. Impacts des feux sur la ressource en eaux

Une contamination des eaux peut être provoquée par le transfert des ETM du sol vers la ressource en eau du fait d'un lessivage accru après les feux en conséquence d'une modification de leur spéciation et d'une érosion augmentée. Ces différents impacts ont fait l'objet de plusieurs articles de synthèse (Shakesby and Doerr, 2006; Smith et al., 2011; Bladon et al., 2014; Bodí et al., 2014; Abraham et al., 2017).

3.1. Impacts sur l'hydrologie des bassins versants brûlés

Les feux peuvent avoir une incidence sur les procédés hydrologiques (évapotranspiration, infiltration) et affecter les débits d'eaux (écoulement souterrain, de sub-

surface ou de surface) (Shakesby and Doerr, 2006). En effet, la destruction de la végétation entraîne une réduction de l'interception des précipitations et une diminution de l'évapotranspiration par les végétaux initialement présents sur le bassin versant (Clark et al., 2012). Ceci peut entraîner une augmentation de l'humidité du sol et du ruissellement (Neary et al., 2003). Selon Bodí et al., 2014, la réponse hydrologique à un évènement pluvieux dans un bassin versant post-feu est contrôlée par trois facteurs : i) l'épaisseur et le type de cendres déposées, ii) le type de sol sous-jacent et iii) les caractéristiques de l'évènement pluvieux tels que la durée et l'intensité. Au premier ordre, les cendres peuvent former une couche hydrophobe à la surface du sol qui peut s'indurer lors des premières pluies par un processus de réhydratation et de recristallisation des carbonates (Huffman et al., 2001; Cerdà and Doerr, 2008; Onda et al., 2008; Balfour and Woods, 2013). Lorsqu'il se produit, ce phénomène est susceptible de limiter l'infiltration de l'eau et de favoriser le ruissellement (Huffman et al., 2001; Cerdà and Doerr, 2008; Onda et al., 2008)(Figure 5).

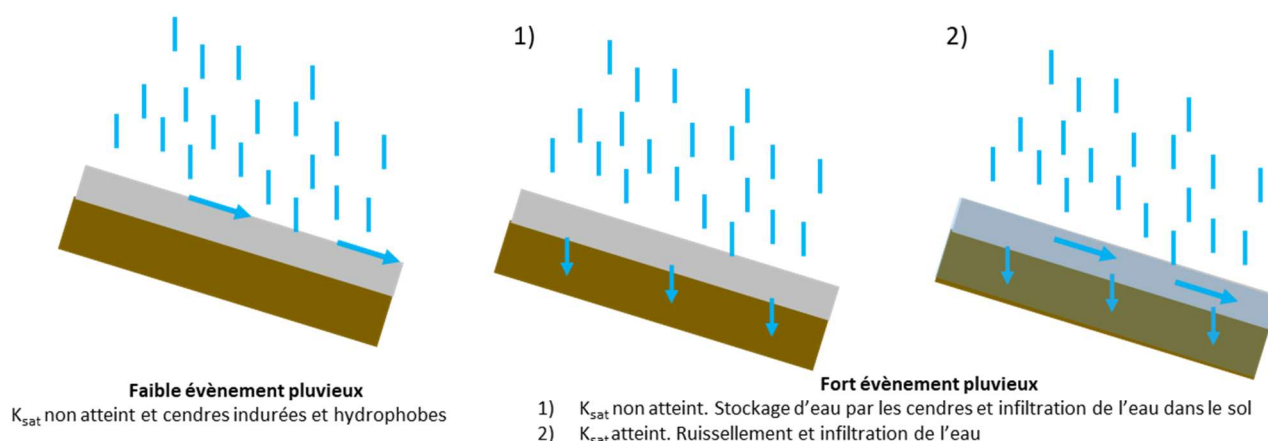


Figure 5 : Différents scénarii possibles lors des pluies sur un sol couvert d'une couche de cendres (adapté de Bodí et al., 2012).

Cependant, l'intensité de la pluie peut être trop importante pour permettre la formation d'une telle couche hydrophobe et le taux d'infiltration de l'eau dans le sol peut donc

ne pas être modifié significativement par la couche de cendre accumulée à la surface du sol suite à un feu. D'autre part, lorsque l'intensité de la pluie dépasse la conductivité hydraulique faible des cendres ou lorsque la conductivité hydraulique à saturation de ces cendres est atteinte, un ruissellement peut apparaître et les cendres peuvent être lessivées (**Figure 5**) (Cerdà and Doerr, 2008; Bodí et al., 2012; Balfour and Woods, 2013).

3.2. Impacts sur la qualité de l'eau

3.2.1. Augmentation des matières en suspension

La modification de la structure des sols (Coote et al., 1988; Stoof et al., 2015), la destruction de la matière organique, la formation d'une couche hydrophobe par les cendres (DeBano et al., 1998; González-Pérez et al., 2004; Stoof et al., 2015), ainsi que la réduction de l'infiltration et la formation de ravine en aval, augmentent le ruissellement et l'érosion (Nunes et al., 2005; Shakesby and Doerr, 2006; Onda et al., 2008; Stoof et al., 2015; Hosseini et al., 2016; Robichaud et al., 2016). Dans les bassins versants du Colorado (Etats-Unis), une multiplication par un facteur 560 de la concentration en matière en suspension a été observée après le passage de feux (Moody and Martin, 2001). Deux autres études ont mesuré des concentrations 104 à 250 fois supérieures dans les bassins versants brûlés, comparativement à des bassins versants non brûlés, ces augmentations pouvant alors représenter jusqu'à 3843 tonnes de sédiments (Reneau et al., 2007; Wilkinson et al., 2009). De plus, une pluie légère entraîne l'érosion des sols meubles et secs contrairement à des pluies intenses qui saturent le sol en eau et qui permettent la mise en place de rigoles et ravins pouvant potentiellement générer des coulées de boues torrentielles principalement dans le cas des mégafeux (Ren et al., 2011; Warrick et al., 2012).

3.2.2. Variation de la concentration en matière organique

Comme vu précédemment, la dégradation de la MO et la production de différents types de cendre dépendent de la température. Comme la production de cendres riches en MO se produit à relativement basse température, les feux de faible sévérité peuvent se traduire par une augmentation de la concentration en matière organique dissoute (MOD) dans les eaux de ruissellement (Lucas-Borja et al., 2019). Ce phénomène est décrit dans plusieurs études qui rapportent une augmentation de la MOD (jusqu'à 4 fois la concentration initiale) après des événements pluvieux en raison du transport de particules du sol et de cendres produites par des feux (USGS, 2012; Burton et al., 2016; Lucas-Borja et al., 2019). Dans le cas d'un feu de forte sévérité (>450°C), les cendres sont davantage minérales et la MO du sol est détruite. Ces feux se traduisent donc par une diminution de la concentration en MOD dans les eaux de ruissellement, phénomène effectivement décrit dans certaines études (Evans et al., 2017; Santos et al., 2019).

3.2.3. Contamination en ETM

Le changement de spéciation des ETM dans les sols brûlés peut influencer leur mobilité et toxicité, entraînant ainsi de possibles impacts sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine (Certini, 2005; Burke et al., 2010; Smith et al., 2011; Burton et al., 2016). Plusieurs études ont mesuré une élévation des concentrations en ETM (principalement arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc) dans les eaux de surface après le passage d'un feu. Après un épisode de feux suivi d'un événement pluvieux intense en Australie, Leak et al. 2003 ont mesuré des concentrations en arsenic, chrome et plomb supérieures aux seuils de potabilité fixés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Après l'incendie de Lost Creek (Canada) en 2003, des concentrations en cobalt, nickel, mercure et

plomb supérieures ont été mesurées dans les bassins versants brûlés pendant 5 ans, comparativement aux bassins versants non brûlés (Silins et al., 2016). Similairement, Stein et al., 2012 ont réalisé plusieurs mesures de concentration en ETM dans les eaux de ruissellement après un orage sur des bassins versants plus ou moins brûlés en Californie entre 2003 et 2009. Les analyses ont révélé des concentrations en cuivre, plomb et zinc jusqu'à 736 fois plus élevées dans les bassins versants brûlés (Stein et al., 2012). En Californie, Burke et al., 2013 ont montré une élévation générale des concentrations en ETM après des feux, avec un phénomène particulièrement marqué pour le plomb et le zinc lors du pic de crue. De la même manière, une augmentation des concentrations en ETM jusqu'à 80 % a été mesurée dans des rivières de Lituanie par rapport à la moyenne des concentrations enregistrées entre 1993 et 2001 en raison de feux survenus sur des tourbières (Ignatavičius et al., 2006). Après d'importants feux dans une forêt de conifères dans le Cerro Grande (Brésil) en 2000, plusieurs analyses d'eau de ruissellement ont montré une élévation des concentrations en arsenic, chrome et plomb supérieures aux limites de potabilité fixées par l'OMS (Gallaher and Koch, 2004). Toutes ces études expliquent l'augmentation des concentrations en ETM dans la ressource en eau par un lessivage de cendres solubles porteuses de ces éléments et/ou une érosion accrue des sols après les premières pluies.

4. Cas de la Nouvelle-Calédonie

La Nouvelle-Calédonie est un archipel français du Pacifique Sud situé à environ 3 200 km à l'Est de l'Australie et à 2 400 km au Nord de la Nouvelle-Zélande. L'archipel est composé d'une île principale appelée "Grande Terre", de quatre îles Loyauté (Ouvéa, Lifou, Tiga, Maré), de l'archipel des Belep, de l'île des Pins et d'îlots inhabités.

4.1. Contexte géologique

L'archipel se situe à l'extrémité Nord du continent Zealandia (Mortimer et al., 2017). La Grande Terre, les îles Belep et l'île des Pins se trouvent sur la ride de Norfolk et sont séparés des îles Loyauté par le Bassin des Loyauté. L'archipel est principalement composé d'unités géologiques autochtones (formations géologiques de Koh-Central, de Boghen et Teremba)(Black and Brothers, 1977; Aitchison et al., 1995; Cluzel and Meffre, 2002; Adams et al., 2009), d'une unité formée au Crétacé Supérieur, de l'unité de Poya, d'un complexe métamorphique HP-BT (unité du Diahot et unité de Pouébo) (Black and Brothers, 1977; Cluzel et al., 1998) et de la Nappe de Péridotites (Avias, 1967). Les îles Loyauté sont quant à elles principalement constituées de calcaire corallien surélevé Néogène. Ces formations peuvent être regroupées en quatre grandes catégories : ultramafique, volcano-sédimentaire, métamorphique et calcaire (**Figure 6**)

Les événements les plus marquants de l'histoire géologique de la Nouvelle-Calédonie sont les épisodes de subduction et d'obduction. L'épisode de subduction a commencé à l'Eocène inférieur (50 Ma) et s'est terminé à l'Oligocène (30 Ma) (Avias, 1967; Cluzel et al., 2001, 2006; Sevin et al., 2020). Cette phase de convergence régionale a conduit à la formation du complexe métamorphique HP-BT au Nord-Est de la Grande-Terre qui présente des faciès de schistes bleus et d'éclogites (Black and Brothers, 1977). Elle s'achève par l'obduction de l'ophiolite (Nappes de Poya et des Péridotites). Cette obduction est interprétée comme le résultat du blocage de la Ride de Norfolk dans une subduction à plongement Nord ou Nord-Est sous la Ride des Loyauté (Cluzel et al., 2012). La Nappe de Péridotite est une nappe ophiolitique formée à l'Eocène (Avias, 1967; Cluzel et al., 2001, 2006; Sevin et al., 2020). Elle est principalement constituée de roches du manteau supérieur (principalement de l'harzburgite

et plus rarement des lherzolites) avec quelques zones de cumulus ultrabasiques (pyroxénites, wherlites, et dunites) à basiques (gabbros) (Prinzhofer, 1981).

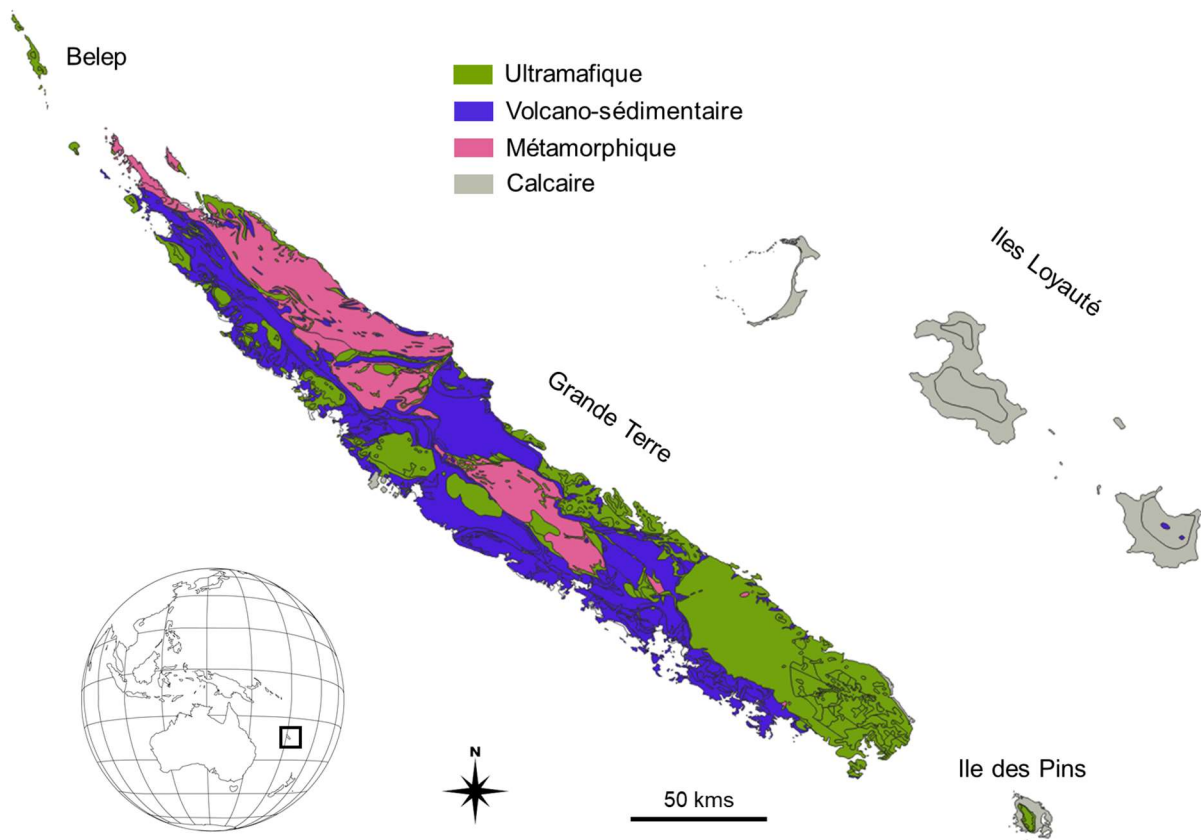


Figure 6 : Carte géologique simplifiée de la Nouvelle-Calédonie (adapté de Maurizot, 2012).

4.2. Contexte climatique

La Nouvelle-Calédonie est soumise à un climat subtropical marqué par une saison humide/chaude, entre Décembre et Mars, et une saison sèche/fraîche entre Juin et Septembre. Les températures moyennes sur l'ensemble du territoire varient autour de 23 °C avec des maximales à 34 °C et des minimales à 12 °C (d'après <https://www.meteo.nc/nouvelle-caledonie/climat/relevés>). Les précipitations sont fortement influencées par le phénomène ENSO (El Niño Southern Oscillation) avec des années El Niño sèches (exemple : 2019) et des années La Nina plus humides (exemple : 2022)(Figure 7). Lors

de la saison humide, l'archipel est affecté par des dépressions tropicales et cyclones pouvant apporter des pluies abondantes (Maitrepierre et al., 2012).

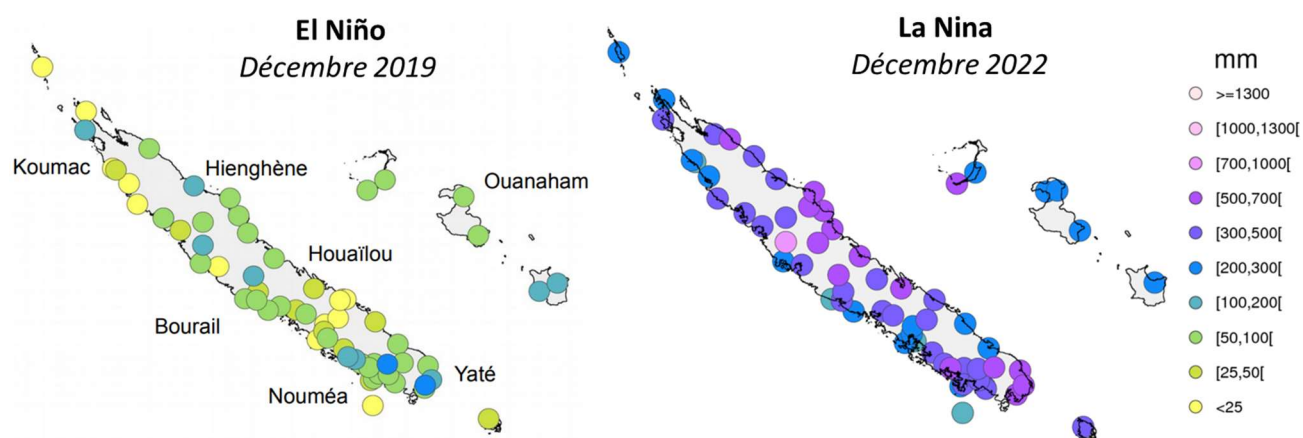


Figure 7 : Précipitations cumulées en décembre lors d'une année El Niño et une année La Nina (<https://www.meteo.nc/nouvelle-caledonie/climat/bulletins-climatiques/>).

4.3. Contexte pédologique

La diversité géologique décrite précédemment et la prédominance du climat subtropical sont des facteurs qui ont permis le développement 20 types de sols se répartissant dans 8 grandes groupes (Acrisols, Cambisols, Ferralsols, Fluvisols, Leptosols, Plinthosols, Régosols et Verdisols)(WRB, 2014) présentant des propriétés édaphiques contrastées (Fritsch, 2012; Houles et al., 2018; Vincent et al., 2018)(Figure 8). Les sols fersiallitiques (Cambisols) sont principalement composés de minéraux silicatés (quartz, pyroxènes, plagioclases), d'argiles (smectite et kaolinite) et d'oxyhydroxydes de fer (hématite et goethite) et d'aluminium (gibbsite) lorsqu'ils sont développés sur substrat métamorphique ou volcano-sédimentaire. On peut toutefois noter la présence en abondance d'un oxyhydroxyde d'aluminium moins commun (boehmite) dans les Cambisols développés sur les calcaires récifaux des Iles Loyautés. Enfin, lorsqu'ils se développent à la base des massifs de péridotites, la minéralogie des Cambisols est dominée par les oxyhydroxydes de fer (hématite, goethite) et les phyllosilicates

magnésiens (serpentine et talc). Les sols ferrugineux (Acrisols), essentiellement développés sur des cherts siliceux, sont quant à eux constitués de quartz et de phases argileuses dominées par la kaolinite. Les sols ferralitiques (Ferralsols et Plinthosols) sont essentiellement développés sur substrat ultrabasique. Ils sont composés presque exclusivement d'oxyhydroxydes de fer (goethite et hématite), avec parfois quelques traces de phyllosilicates magnésiens (serpentine et talc) résiduels. Des sols argileux gonflants (Vertisol) majoritairement constitués de smectite et quartz sont également présents, essentiellement sur substrat basaltique, le long de la Côte Ouest de la Grande-Terre (Fritsch, 2012). Enfin, on peut noter sur substrat métamorphique la présence de sols moins développés (Régosols et Leptosols) essentiellement constitués de minéraux silicatés (quartz, pyroxènes, plagioclases).

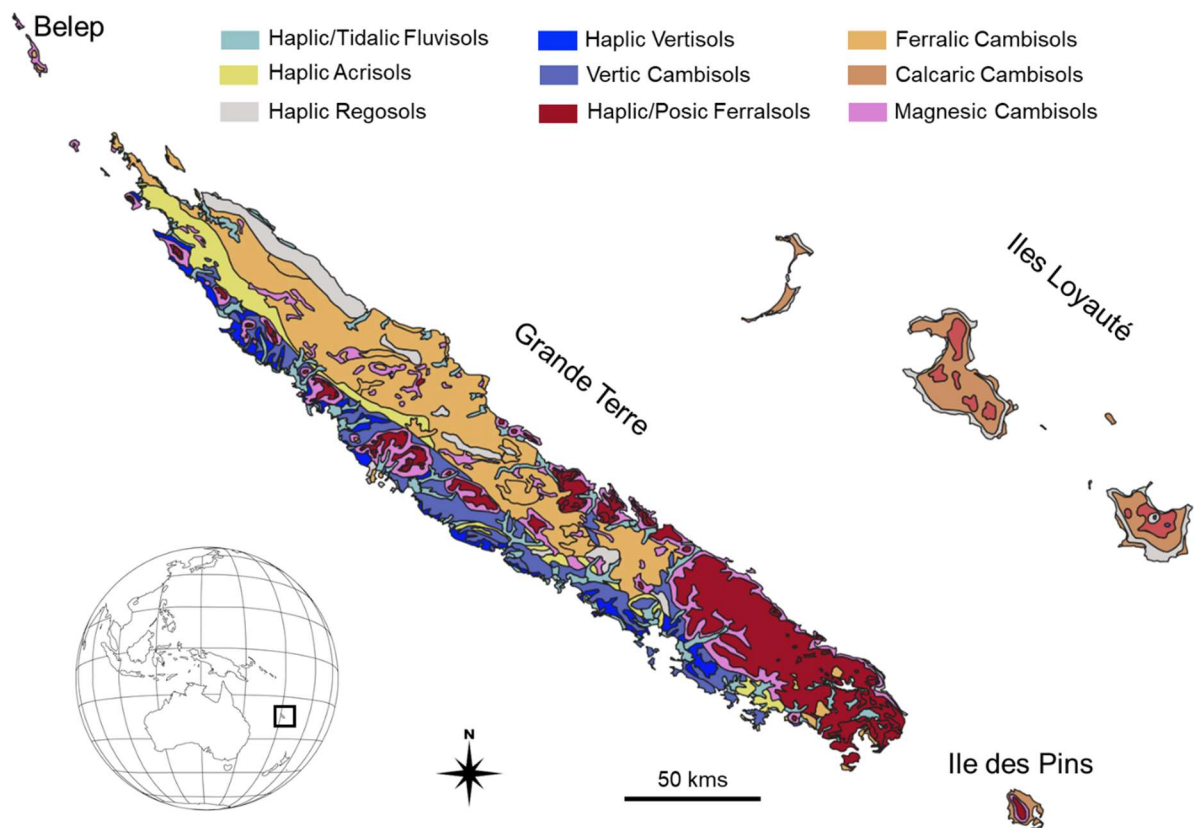


Figure 8 : Carte pédologique simplifiée de la Nouvelle-Calédonie (adapté de Fritsch, 2012).

4.4. Spéciation du nickel et du chrome dans les sols calédoniens

Une étude a comparé statistiquement les teneurs en nickel et chrome de différents sols de Nouvelle-Calédonie prélevés sur trois types de substrats (calcaire, volcano-sédimentaire et ultrabasique) (Houles et al., 2018). Les sols sur substrat ultrabasique se différencient significativement des autres sols par leurs teneurs élevées en nickel (i.e. environ 5500 mg/kg, en moyenne) et en chrome (i.e. environ 20000 mg/kg en moyenne). Les sols sur substrat calcaire présentent une teneur moyenne en nickel inférieure à 50 mg/kg contre environ 500 mg/kg pour les sols sur substrat volcano-sédimentaire. Les teneurs en chrome sont semblables dans les sols sur substrat calcaire et les sols sur substrat volcano-sédimentaire (i.e. environ 570 mg/kg en moyenne).

Pour ce qui concerne la spéciation, les seules études recensées à ce jour sur le chrome et le nickel dans les sols de Nouvelle-Calédonie concernent les Ferralsols et Plinthosols sur substrat ultrabasique.

4.4.1. Chrome

Le chrome dans la péridotite est majoritairement associé à la chromite (FeCr_2O_4), mais il est également présent en impureté en substitution partielle du magnésium (jusqu'à 1% Cr_2O_3) dans la forstérite (Mg_2SiO_4), l'enstatite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) et la serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Fandeur et al., 2009; Gasser et al., 1995; Fritsch et al., 2019). Ces minéraux présentent également des concentrations significatives en fer (jusqu'à 5% FeO) sous forme d'impureté en substitution du magnésium (Fritsch et al., 2019). Bien que la chromite soit considérée comme un minéral stable, elle peut présenter des signes d'altération chimique dans les profils sur péridotites de Nouvelle-Calédonie (Fandeur et al., 2009a; Wells et al., 2022). Ces observations sont en accord avec celles réalisées dans d'autres contextes ultrabasiques au Brésil (Garnier et al., 2008) ou

en Californie (Oze et al., 2004). La chromite peut donc être une source de chrome pour les oxyhydroxydes de fer (i.e., goethite et hématite) qui se forment au cours du développement du profil d'altération. Cependant, la source principale du chrome dans ces minéraux secondaires est l'altération chimique des minéraux silicatés qui subissent une perte massive de magnésium et de silicium, et une libération du chrome et du fer initialement présents en substitution du magnésium. Du fait de sa faible solubilité, le fer ainsi libéré en solution précipite sous forme d'oxyhydroxydes de fer (i.e., majoritairement goethite et hématite, et plus rarement ferrihydrite) qui présentent une certaine capacité à séquestrer diverses impuretés chimiques, telles que le chrome (Fandeur et al., 2009). Selon les études, le pourcentage de chrome associé aux oxyhydroxydes de fer peut varier entre 40 à 75 % du chrome total du sol (Becquer et al., 2006; Fandeur et al., 2009). Ce chrome est majoritairement incorporé dans la structure des oxydes, mais son adsorption à leurs surfaces est également possible. Du point de vue redox, le chrome est majoritairement présent sous sa forme réduite Cr(III) dans les sols. Cependant, les oxydes de manganèse ont la capacité d'oxyder cette forme réduite Cr(III) en sa forme oxydée Cr(VI) (Fendorf et al., 1992; Manceau et al., 1992; Fendorf, 1995; Kim et al., 2002). En Nouvelle-Calédonie, cette oxydation a été observée dans la zone de transition du profil latéritique dans laquelle les oxydes de manganèse sont abondants et où 20-25% du chrome total est présent sous sa forme oxydée Cr(VI) (Fandeur et al., 2009b). Dans les sols, le même mécanisme a été observé sur massif ultrabasique (Oze et al., 2007; Garnier et al., 2013; Botsou et al., 2022). En revanche, la réaction inverse de réduction de Cr(VI) and Cr(III) est également possible en fonction des conditions environnementales. En effet, de nombreuses études ont montré que la matière organique (MO), les sulfures de fer ou encore les oxydes et silicates de fer ferreux Fe(II)

pouvaient réduire la forme oxydée du chrome Cr(VI) vers sa forme réduite Cr(III) (Fendorf, 1995) (**Figure 9**).

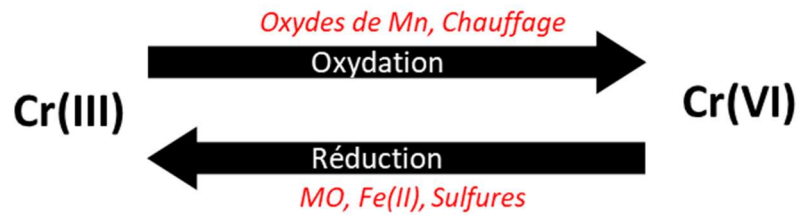


Figure 9 : Processus d'oxydo-réduction entre le Cr(III) et le Cr(VI) .

4.4.2. Nickel

Comme le chrome, le nickel est associé à la forstérite et à la serpentine dans la roche-mère. Lors de l'altération de cette roche, les oxyhydroxydes de fer (majoritairement la goethite) jouent un rôle important dans la séquestration de cet ETM (Dublet et al., 2012, 2015). Une étude sur un profil d'altération du massif du Koniambo (Côte Ouest de La Nouvelle-Calédonie) a montré qu'à 3 m de profondeur la goethite contenait 83 % du nickel, les 17 % restants étant associés à des oxydes de manganèse tels que l'absolane ou la lithiophorite (Dublet et al., 2012). Dans les sols de Nouvelle-Calédonie, la goethite est également une phase porteuse importante du nickel, mais cet ETM peut être significativement incorporé dans des phyllosilicates de type serpentine, talc, voire dans des smectites en bas de pente des massifs de péridotites (Becquer et al., 2006; Perrier et al., 2006). Par ailleurs, les plantes hyper-accumulatrices de nickel comme le *Pycnantha acuminata* qui sont assez largement présentes sur le territoire peuvent influencer le cycle biogéochimique de cet ETM (Paul et al., 2021). Une fraction non négligeable du nickel du sol peut ainsi être plus spécifiquement associée à la matière organique dans les sols supportant ce type de végétation (Montargès-Pelletier et al., 2008; Zelano et al., 2020).

4.5. La problématique des feux en Nouvelle-Calédonie

Le terme « feux de forêt » est peu utilisé en Nouvelle-Calédonie car la majorité des feux ont lieu au niveau des formations herbacées ou arbustives de type savane ou maquis minier (Jaffré et al., 1997, 1998). Par conséquent, les pouvoirs publics et la population utilisent le terme « feux de brousse ». Par souci de cohérence dans le manuscrit, seul le terme « feu » est utilisé.

4.5.1. Saisonnalité

La Nouvelle-Calédonie est confrontée chaque année aux feux avec une surface brûlée estimée à 50 000 ha (soit 3 % du territoire) (Dumas et al., 2013). Les feux sont plus fréquents lors de la fin de la saison fraîche/sèche et au début de la saison chaude/humide pendant les événements de sécheresse caractérisés par des températures élevées et une pluviométrie faible (Moron et al., 2013). Ainsi, la saison administrative des feux de forêt (SAFF) a été définie du 15 septembre au 15 décembre. En moyenne, 33 % des incendies détectés ont lieu hors SAFF, et 67 % pendant la SAFF selon le site de l'Observatoire de l'Environnement de Nouvelle-Calédonie (ŒIL) (<https://www.oeil.nc/AlerteIncendies/PressionIncendies>). De plus, le phénomène El Niño influence grandement l'apparition de conditions favorables à la propagation des feux de forêt sur l'archipel en raison des anomalies pluviométriques et d'une végétation plus sèche (Barbero et al., 2011; Moron et al., 2013; Curt et al., 2015). A titre d'exemple, lors du phénomène El Niño de 2019, 434 départs de feux ont été répertoriés et ces feux ont détruits 29 662 ha de végétation lors de la SAFF selon les données enregistrées par l'ŒIL (<https://geoportail.oeil.nc/AlerteIncendies/>) (**Figure 10**). En comparaison, en 2021 la Nouvelle-Calédonie a fait face à de fortes précipitations dues au phénomène La Niña et seulement 169 départs de feux ont été enregistrés pour 6 844 ha de végétation brûlée (**Figure**).



Figure 10 : Détection des feux par VIIRS en Nouvelle-Calédonie pendant la SAFF en 2019 et 2021.

4.5.2. Causes des feux

La pratique du feu est au cœur des activités vivrières ancestrales en milieu kanak (peuple autochtone de la Nouvelle-Calédonie). Le feu est utilisé pour le défrichage des champs essentiel pour la culture de l'igname à la saison fraîche et sèche (Dumas et al., 2013; Toussaint, 2018). Il est également utilisé pour éliminer les plantes envahissantes, ouvrir des espaces de chasse ou encore chasser les mauvais esprits (Toussaint, 2018). Après l'arrivée des Européens (fin du XIX^{ème} siècle), les feux se sont accélérés lors de la mise en place d'élevage et de l'agriculture mais aussi lors des prospections minières (Jaffré et al., 1997; Dumas et al., 2013; Toussaint, 2018). Pendant l'application du Code de l'Indigénat de 1887 à 1946, la pratique du feu a été interdite aux Kanaks mais autorisée pour les colons et compagnies minières donnant alors une connotation négative à l'agriculture sur brûlis traditionnelle (Toussaint, 2018, 2020). De nos jours, le phénomène de feux de forêt est considéré comme un « désastre naturel » par les pouvoirs publics calédoniens et la propagation des feux est souvent associée à la mauvaise maîtrise du feu par un agriculteur (Toussaint, 2020). Cependant, la population calédonienne

utilise également le feu à l'occasion de conflits ou lors de loisirs et les feux peuvent se propager alors par mégarde particulièrement en saison sèche (Dumas et al., 2013).

4.5.3. Impacts sur la végétation

La Nouvelle-Calédonie est considérée comme un hot-spot de biodiversité grâce à son fort taux d'endémisme (Myers et al., 2000) et la majorité des études sur les feux de forêt se sont focalisées sur la question de leurs impacts sur la végétation (Jaffré et al., 1997). Cette dernière est constituée pour environ 31% (soit 575.000 ha) de maquis et forêt ouverte, environ 30 % (soit 550.000 ha) de savane, environ 21 % (395.000 ha) d'autres formations végétales et environ 20% (390.000 ha) de forêt fermée (Schmid, 2000). Dans les forêts humides denses (majorité de la forêt fermée), le feu n'impacte que les marges malgré la présence d'une importante biomasse. Ceci entraîne une régression de la forêt humide qui amène à son remplacement par une zone de transition entre le maquis et la forêt. Dans cette zone de transition, la flore est significativement appauvrie (19 espèces dans la zone de contact contre 209 dans une forêt non brûlée). De plus, le processus de succession secondaire après l'incendie est très lent en raison de la pauvreté des sols sur massifs ultrabasiques (Jaffré et al., 1997). Concernant les maquis ligno-herbacés, la végétation est quasiment reconstruite 10 ans après le feu (Jaffré et al., 1998). Cependant, la régénération des espèces se fait plus ou moins rapidement en fonction du mode de repousse (rejet ou germination de semence) (Jaffré et al., 1997). Dans le processus de recolonisation des zones brûlées, le *Gymnostoma deplanchanum* joue un rôle majeur en procurant de l'ombre et de la litière pour les autres espèces sur massifs ultrabasiques (McCoy et al., 1999). Concernant les feux des forêts sclérophylles (forêt ouverte), une importante perte de biomasse a été mesurée ainsi qu'un appauvrissement de la richesse floristique pour certaines espèces comme l'*Acacia spirorbis* (Jaffré et al., 1998). Sa

dégradation mène le plus souvent à la formation de la savane. Les feux ont donc un impact majeur sur la distribution de la flore et dans la mosaïque végétale du paysage calédonien.

Par ailleurs, le *Pinus caribaea* a été initialement introduit dans les années 1970 en Nouvelle-Calédonie pour la sylviculture (Kohler, 1984). A l'île des Pins, de nombreux tests ont été effectués sur la résistance de cette espèce à la sécheresse, aux cyclones et aux feux de forêt (Crémière et Ehrahrt, 1990). Les *Pinus caribaea* ont été plantés sur des zones délimitées dans l'archipel mais leur propagation est devenue rapidement envahissante (Hequet et al., 2009 ; Kohler, 1984). De plus, les graines de *Pinus caribaea* résistent à des températures élevées (jusqu'à 200°C) et leur taux de germination est plus élevé après un traitement thermique (De Las Heras et al., 2006). L'impact des feux sur les plantations de *Pinus caribaea* n'a pas été étudié en Nouvelle-Calédonie mais cette espèce est suspectée favoriser la fréquence des incendies à intervalles plus courts (Jaffré et al., 1997; Hély-Allaeume, 2012).

5. Synthèse

Les feux de forêt représentent un forçage important pour la remobilisation des ETM dans la Zone Critique. En effet, la spéciation de ces éléments initialement présents sous des formes plutôt stables en association avec les phases minérale et organique dans le sol peut être modifiée lors d'un feu en raison de i) la dégradation plus ou moins avancée de la matière organique, ii) la formation des cendres, iii) les transformations minéralogiques (**Figure 11**). Combiné à l'augmentation du ruissellement et de l'érosion consécutivement à un feu, ce changement de spéciation des ETM est susceptible de provoquer une contamination de la ressource en eau (**Figure 11**). Compte tenu des concentrations élevées en nickel et en chrome dans les sols associés, les feux sur bassins versants ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie

représentent ainsi un danger potentiel pour la qualité de la ressource en eau, et notamment des captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP).

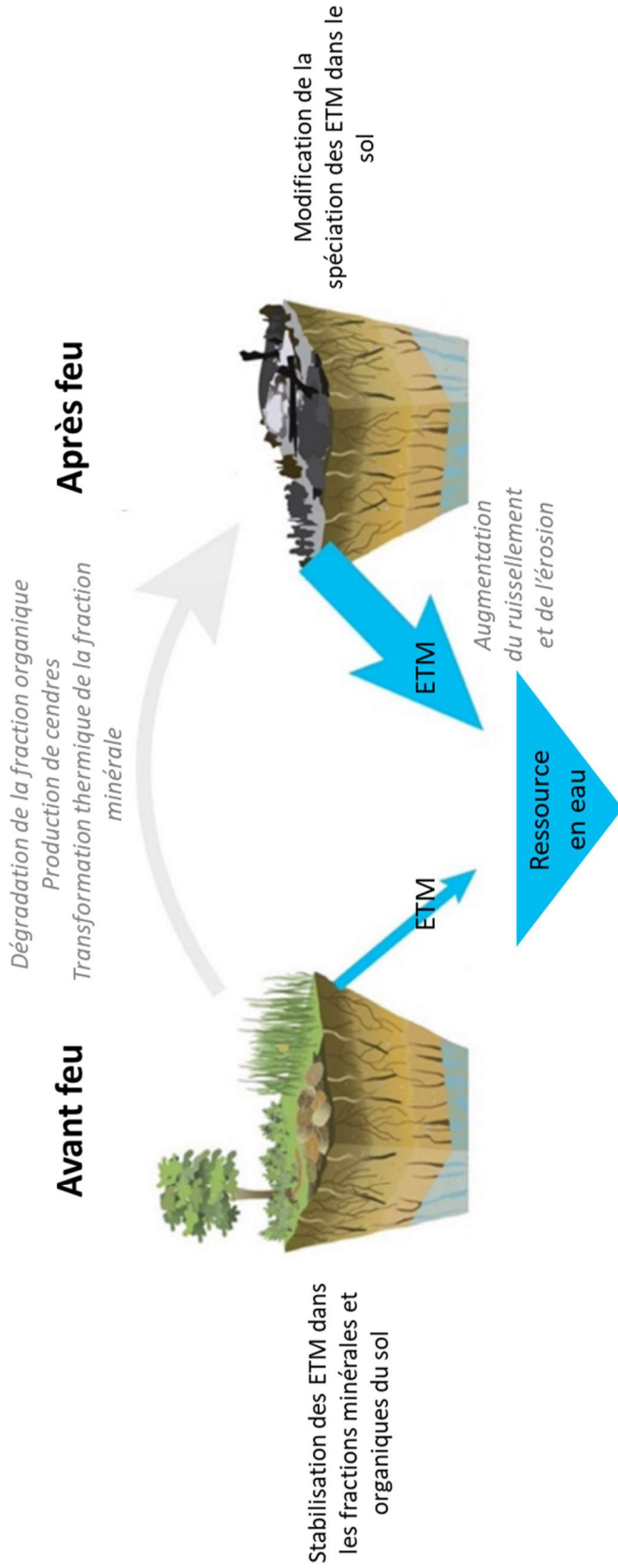


Figure 11 : Schéma résumant les processus géochimiques, minéralogiques et hydrologiques menant à la remobilisation des ETM dans la Zone Critique après un feu de forêt (adapté de Sanchez et al., 2023)

Chapitre II

Sites d'études – Matériels & Méthodes

1. Sites d'études et échantillonnage

1.1. Échantillonnage de sols sur l'archipel dans le cadre de la première partie de la thèse

Dans le cadre de la première partie de la thèse destinée à étudier l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome, neuf horizons de surface (0-10 cm de profondeur) de sols répartis sur l'ensemble de l'archipel ont été utilisés (**Figure 1 et Figure 2**). Ces sols avaient été préalablement échantillonnés le cadre d'un projet ANR intitulé ADASPIR (<https://anr.fr/Projet-ANR-12-ADAP-0017>) coordonné par le Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes (LSTM), une unité mixte de recherche CIRAD/IRD/Université de Montpellier. Les sols échantillonnés avaient été sélectionnés sur la base de leur contexte géo-pédologique avec un objectif de comparaison de l'influence de ce contexte sur leurs propriétés édaphiques. Cet échantillonnage m'a ainsi permis de travailler sur des sols répartis en trois catégories : Vertisol, Cambisol et Regosol développés sur des roches volcano-sédimentaires, Ferralsol et Cambisol développés sur des roches ultrabasiqes et Ferralsol et Cambisol développés sur formation calcaire corallienne (**Tableau 1 et Figure 2**). En outre, cette diversité m'a permis d'accéder à des concentrations contrastées en éléments majeurs et traces (Houles et al., 2018; Vincent et al., 2018), dont le chrome (**Tableau 1 et Figure 2**). D'après les données accessibles sur le portail d'observation VULCAIN de l'CEIL (<https://geoportail.oeil.nc/AlerteIncendies/>), ces sols n'avaient pas subi de feux dans les années ayant précédé leur échantillonnage en 2013.

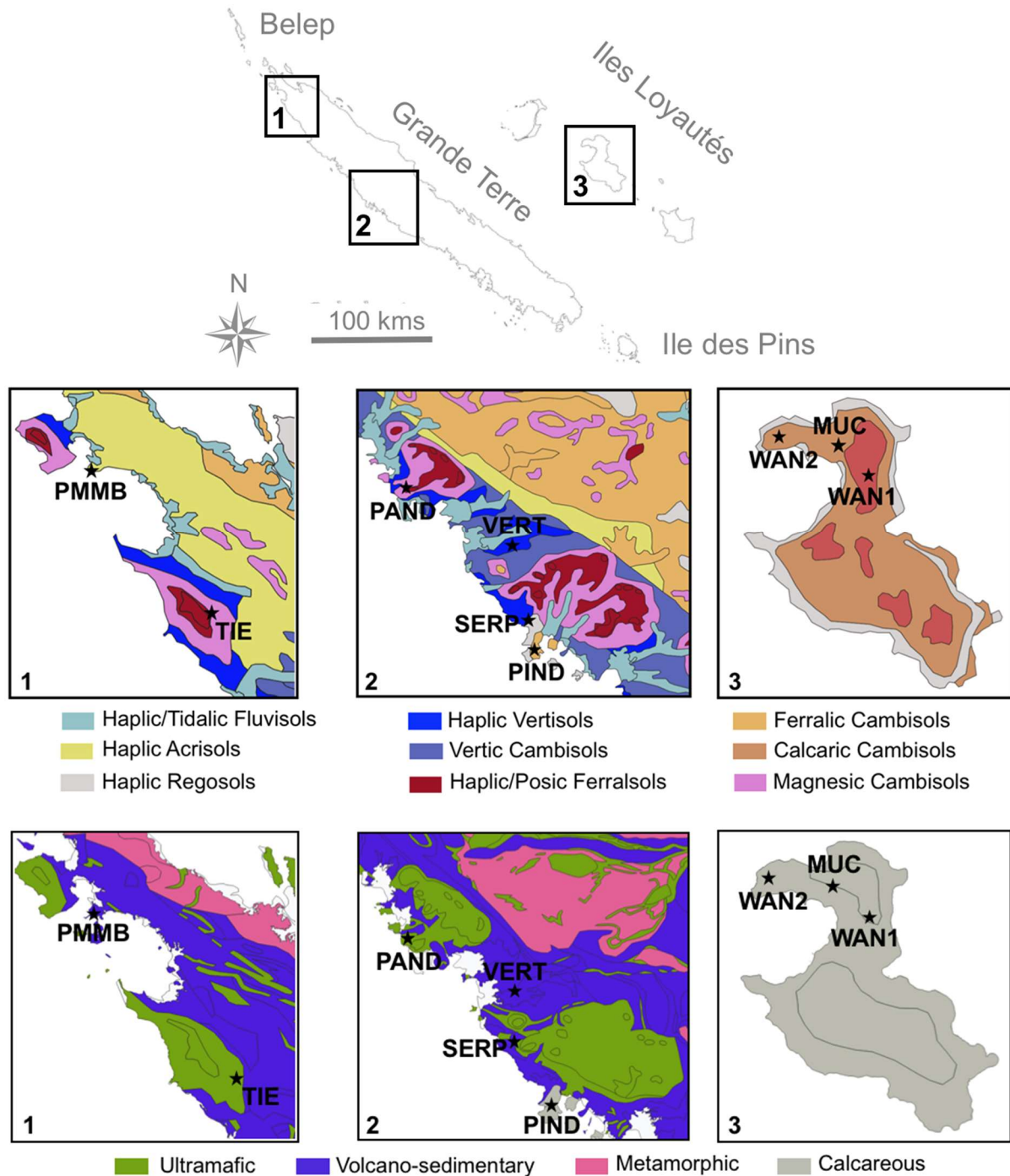


Figure 1 : Localisation des sols échantillonnés en Nouvelle-Calédonie dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome.

La localisation des sols est superposée sur les cartes pédologique (Fritsch, 2012) et géologique (Maurizot et al., 2012) extraites de l'Atlas de la Nouvelle-Calédonie.

Tableau 1: Classification WRB (World Reference Base for soil resources)(WRB, 2014) et concentrations en chrome dans les sols utilisés dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome.

Catégorie	Site	Classification (WRB, 2014)	Cr (mg/kg) (Vincent et al., 2018)
Ultrabasique (UB)	PAND	Abruptic Ferralsol	40246
	TIE	Posic Ferralsol	20641
	PIND	Ferralic Cambisol	16082
Volcano-sédimentaire (VS)	SERP	Haplic Regosol	432.4
	PMMB	Leptic Cambisol	1669
	VERT	Haplic Vertisol	347.1
Calcaire (CA)	MUC	Gibbsic Cambisol	787.7
	WAN 1	Gibbsic Ferralsol	645.8
	WAN 2	Gibbsic Ferralsol	539.5

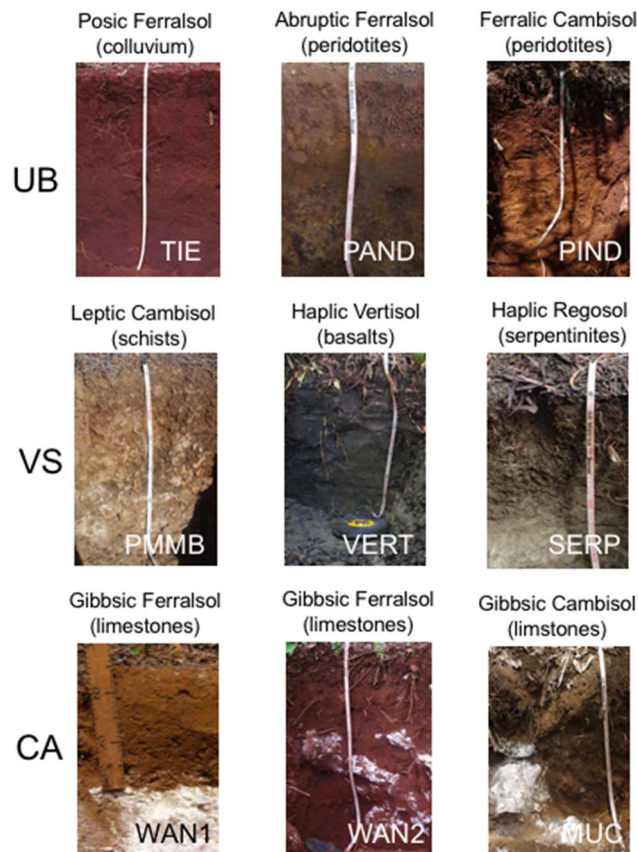


Figure 2 : Photographies des sols utilisés dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome

1.2. Echantillonnage sur bassin versant brûlé à l'île des Pins dans le cadre de la deuxième partie de la thèse

L'île des Pins (ou « Kwényi » en langue locale) est rattachée administrativement à la Province Sud de la Nouvelle-Calédonie. Cette île a une superficie de 152.3 km² pour une population de 2 037 habitants, selon le dernier recensement de 2019.

1.2.1. Contexte géologique

L'île des Pins est située à 110 km au Sud de Nouméa, dans le prolongement Sud-Est de la Nappe des péridotites (Guillon et al., 1986; Sevin et al., 2012, 2020) (**Figure 3**). Elle est composée d'un massif ultrabasique dit « Plateau » de 50 km² dont l'altitude oscille autour de 100 m, à l'exception du Pic Nga au Sud qui culmine à 262 m. Ce pic est principalement composé d'harzburgite très serpentinisée associée à quelques niveaux de dunités (**Figure 4**). Des gabbros pegmatoïdes et amphibolites sont présents à l'Ouest de ce mont.

L'altération des péridotites a mené à la formation de latérites d'une épaisseur de 10 à 15 mètres sur l'île (Guillon et al., 1986). Des blocs pluri-métriques de cuirasse sont notamment présents autour de dépressions topographiques au Nord/Est du massif. Ces dépressions dont la taille varie de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres, voire quelques centaines de mètres pour les plus larges, et la profondeur excède rarement quelques mètres sont appelées "dolines". Elles sont associées au caractère pseudo-karstique des péridotites (Jeanpert et al., 2016; Bargier et al., 2017). Leur formation est associée à la perte massive de masse subie par les péridotites lors de l'altération qui provoque une subsidence plus ou moins marquée, allant parfois jusqu'à un effondrement (Trescases, 1975; Jeanpert et al., 2016; Bargier et al., 2017).

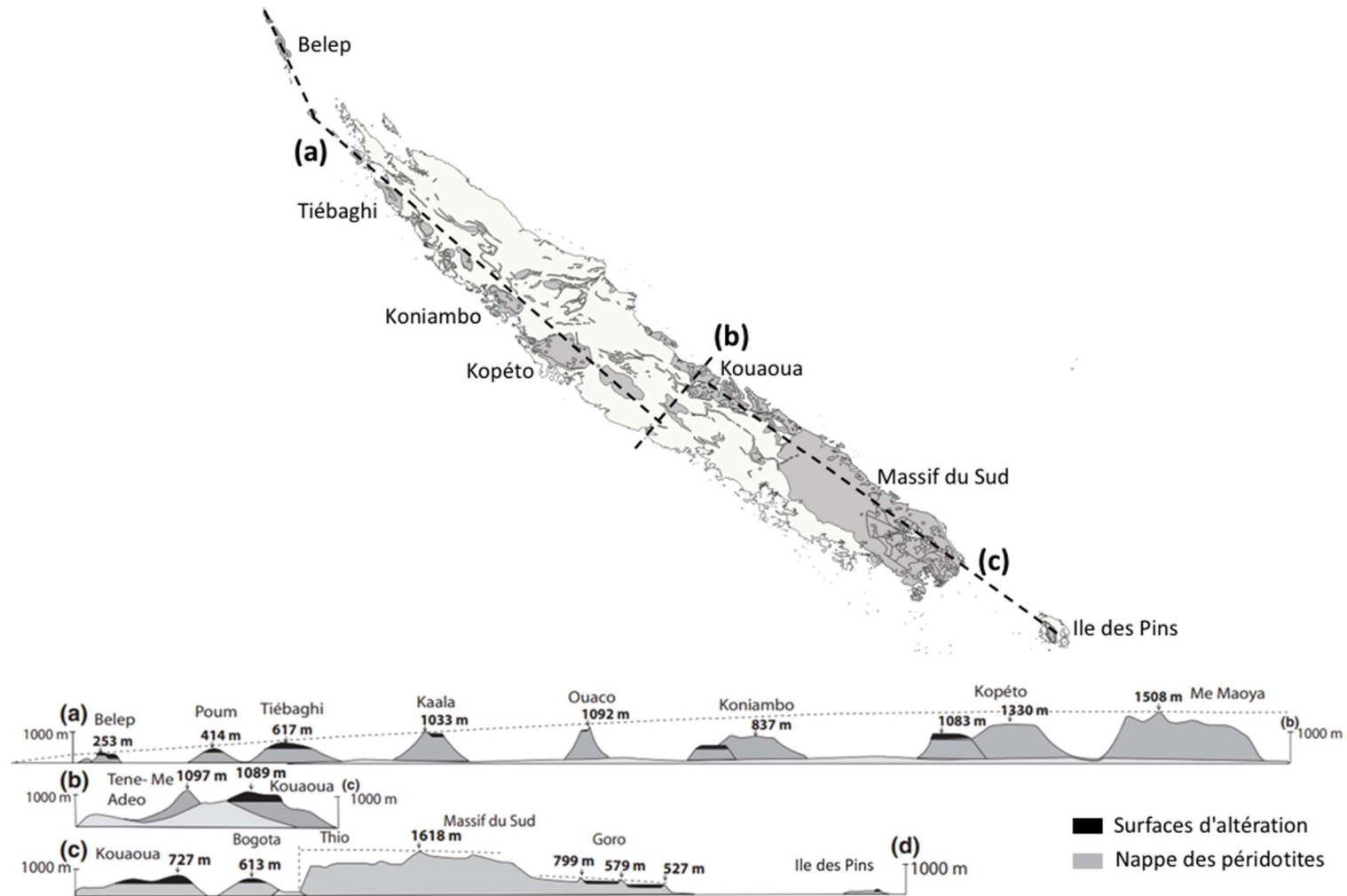


Figure 3 : Géologie et topographie simplifiées de la Nouvelle-Calédonie illustrant l'alignement Nord-Ouest / Sud-Est des massifs reliques de la nappe de péridotites depuis Belep jusqu'à l'Île des Pins. La topographie est présentée avec une exagération verticale de 10. D'après Sevin et al. (2012).

Des formations de pente à débris ferrugineux, ainsi que quelques affleurements de roche-mère, sont également présents sur le contour du massif ultrabasique. Enfin, ce dernier est ceinturé par une couronne de formation corallienne surélevée dont l'altitude varie autour de 15 mètres et qui représente environ 2/3 de la superficie de l'île. Des éolianites carbonatées sont également présentes sur la partie Ouest de cette couronne (**Figure 4**).

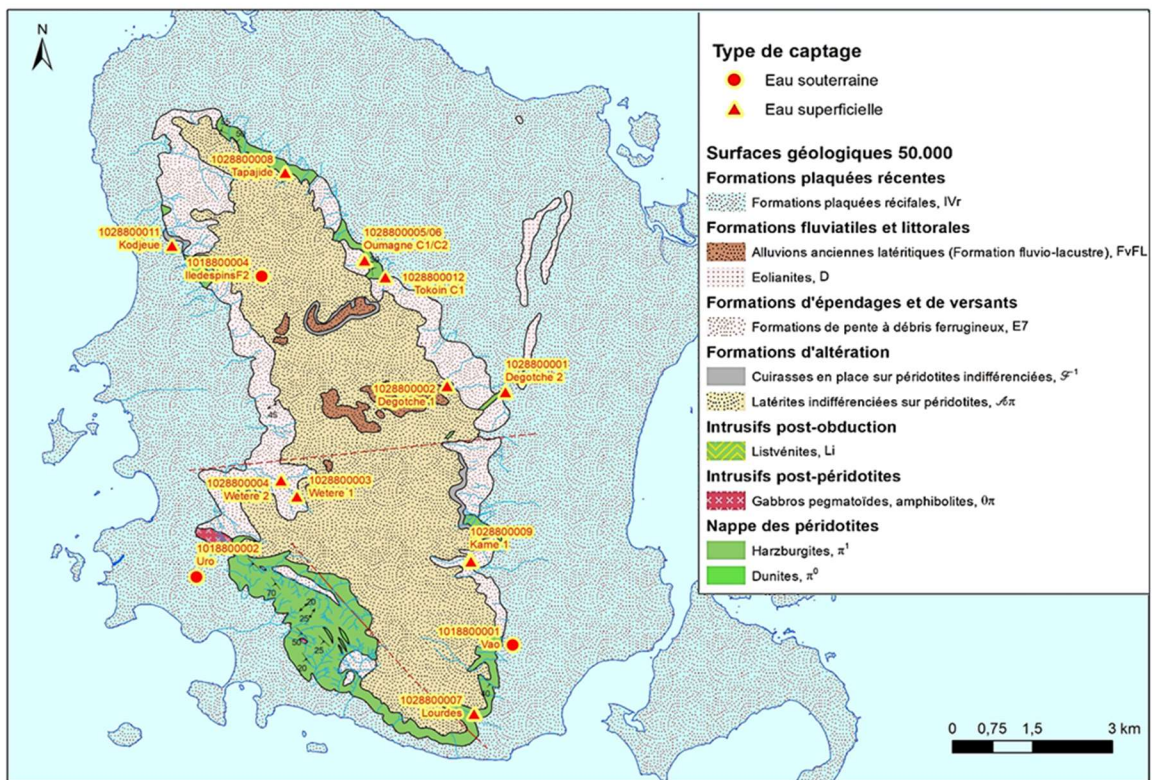


Figure 4 : Carte géologique de l'île des Pins (source : <https://dimenc.georep.nc>).

1.2.2. Contexte climatique

D'après les données de Météo France (<http://publitheque.meteo.fr/>), les températures mensuelles moyennes mesurées au niveau de la station de Moué à l'île des Pins ont varié entre 25.2 °C et 20°C au cours des quatre dernières années (**Figure 5**). Les températures minimales ont été enregistrées entre mai et octobre et les maximales entre novembre et avril. Les précipitations annuelles ont été de 865 mm en 2019, soit en contexte climatique El Niño,

mais elles ont ensuite presque triplées (i.e., 2157 mm) en 2022 en contexte climatique La Niña (**Figure 5**). De plus, la variabilité interannuelle des précipitations s'est également avérée exacerbée par La Niña, avec une amplitude de l'ordre de 300 mm entre le minimum mensuel de juin (i.e., 60 mm) et le maximum mensuel de février (i.e., 360 mm) pour l'année 2020, comparativement à une amplitude de l'ordre de 130 mm entre le minimum mensuel de novembre (i.e., 10 mm) et le maximum mensuel d'avril (i.e., 1400 mm) pour l'année 2019.

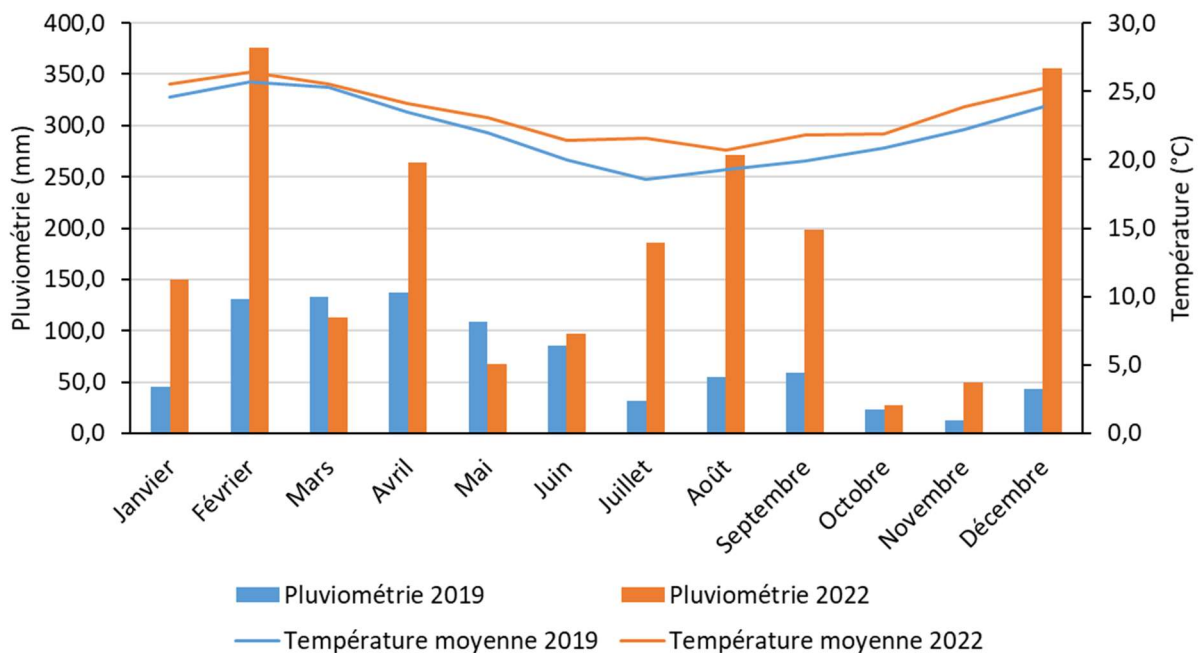


Figure 5 : Pluviométrie et température au niveau de la station de Moué à l'Île des Pins en 2019 (El Niño) et 2022 (La Niña).

1.2.3. Végétation

La végétation de l'Île des Pins est fortement contrôlée par la nature des sols et de la roche-mère sous-jacente. Sur le massif ultrabasique, elle était initialement composée de maquis minier, avec des espèces prédominantes telles que les Apocynacées (*Alyxia*, *Alstonia*) ou les Myrtacées (*Cloezia*, *Tristaniopsis*, *Xanthostemon*...) (Kohler, 1984; Jaffré et al., 2012). Cependant, l'implantation du *Pinus caribaea* dans des zones délimitées au Nord et au Sud de

l'île dans les années 1970 pour l'agroforesterie (Kohler, 1984) a provoqué une réduction importante du maquis minier. Au fil des années, la dispersion de cette espèce envahissante sélectionnée pour sa résistance aux cyclones, aux feux et aux sécheresses a permis au *Pinus caribaea* de coloniser de larges surfaces en dehors des zones initiales d'implantation (Hequet et al., 2009), remplaçant le maquis minier endémique sur tout le « Plateau » (**Figure 6**). Sur le massif corallien en bordure du plateau ultrabasique, la végétation est plutôt composée d'une strate arborescente de 15 à 20 m de haut, comprenant des espèces tels que l'*Intsia bijuga* (« koku ») ou le *Manilkara dissecta* (« buni »). Les zones littorales sont quant à elles colonisées par le pin colonnaire (*Araucaria columnaris*), une espèce emblématique de l'île qui lui vaut son nom d'île des Pins.

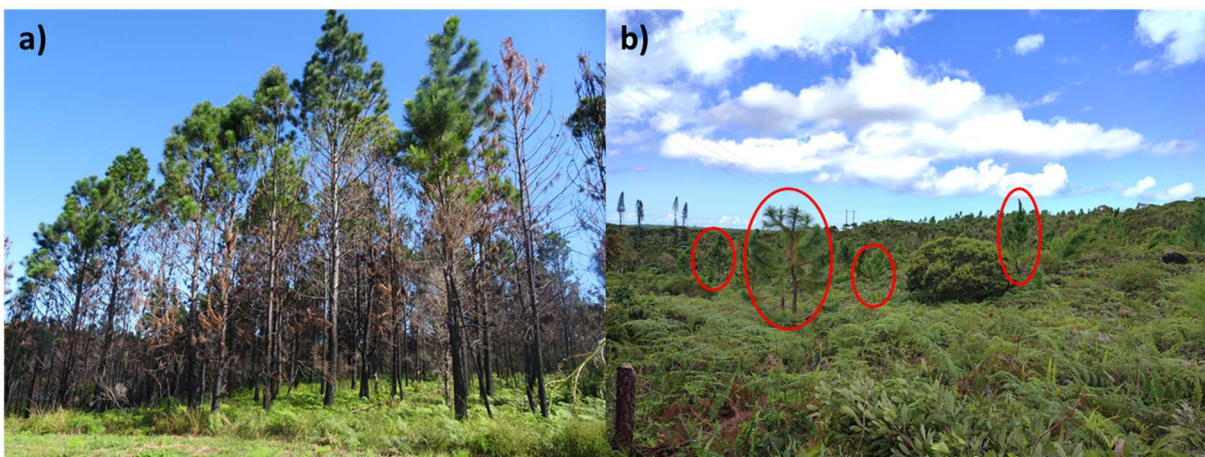


Figure 6 : a) Forêt de *Pinus caribaea* brûlés en 2019 ; b) Maquis minier avec quelques plants de *Pinus* (entourés en rouge).

1.2.4. Feux de forêt et apparition du nickel dans l'eau

Entre 2016 et 2019, l'île des Pins a fait face à de nombreux feux qui se sont principalement propagés dans les forêts de *Pinus caribaea* sur le plateau ultrabasique (<https://geoportail.oeil.nc/AlerteIncendies/>) (**Figure 7 et Figure 8**). Les départs de feux sur l'île sont généralement dus à un usage mal maîtrisé de l'écobuage. Cependant, il est important de

rappeler que les fortes et nombreuses sècheresses lors du contexte climatique El Niño et l'envahissement du plateau par *Pinus caribaea* ont probablement constitués des facteurs favorables à la propagation des feux.



Figure 7 : Les feux de forêt de *Pinus caribaea* à l'Ile des Pins en 2016 (source : Yannick Vakié).

Par ailleurs, le suivi de la qualité des eaux destinées à la consommation humaine réalisé par la Direction des Affaires Sanitaires et Sociales (DASS) et la Direction des Affaires Vétérinaires, Alimentaires et Rurales (DAVAR) a montré l'apparition de fortes concentrations en nickel (jusqu'à 6000 µg/L) au niveau de trois captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP) (Wetere, Tokoin et Tapajide) situés en bordure du massif ultrabasique après le passage des feux (Gentien, 2017)(**Figure 8**). Ces concentrations sont très largement supérieures aux seuils de potabilité pour le nickel fixés par l'OMS (i.e., 70 µg/L ; World Health Organization, 2022), la législation française (i.e., 20 µg/L ; Legifrance, 2007) et la législation calédonienne (i.e., 100 µg/L ; Journal officiel de la Nouvelle-Calédonie, 1979). Après un premier suivi des trois bassins versants concernés, cette partie de la thèse a été plus particulièrement focalisée sur le bassin versant de Tokoin du fait des concentrations extrêmes de nickel mesurées dans les eaux. Le cas des deux autres bassins versant est néanmoins discuté à la fin du présent manuscrit.

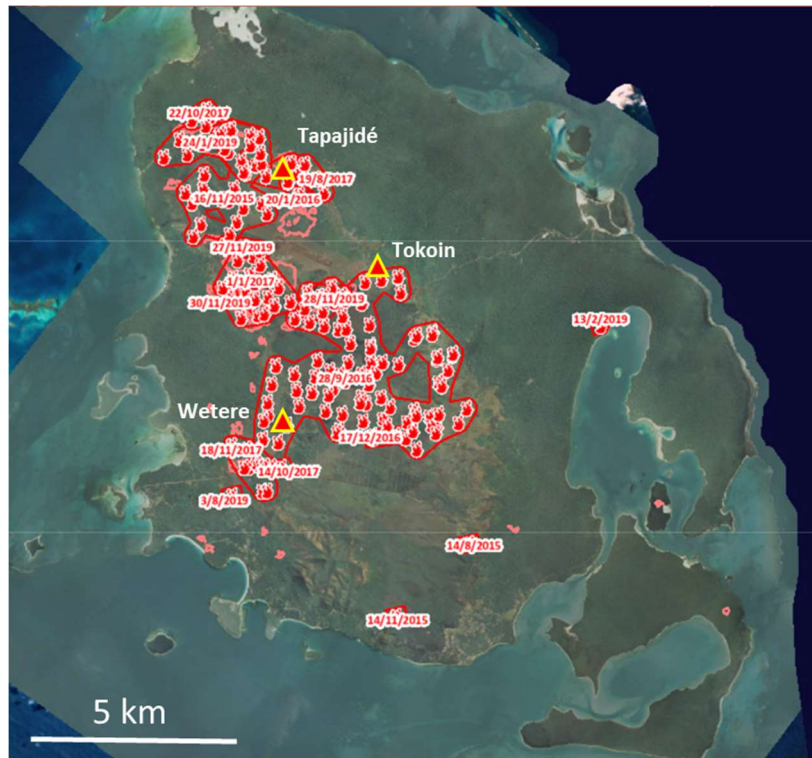


Figure 8 : Localisation des feux entre 2016 et 2019 ainsi que des trois captages AEP contaminés.

1.2.5. Bassin versant de Tokoin

Le bassin versant de Tokoin est situé au Nord-Est du plateau ultrabasique de l'île des Pins (**Figure 9**). Ce bassin versant est composé de plusieurs dolines (numérotées 0, 1, 2 et 3 sur la **Figure 9** et illustrées en **Figure 10**) de différentes surfaces (i.e., 5000, 70 000, 25 000 et 9000 m², respectivement) et d'avens (notés A et B sur la **Figure 9** et illustrés en **Figure 17**) de profondeurs variables (8 mètres et 1 mètre, respectivement).

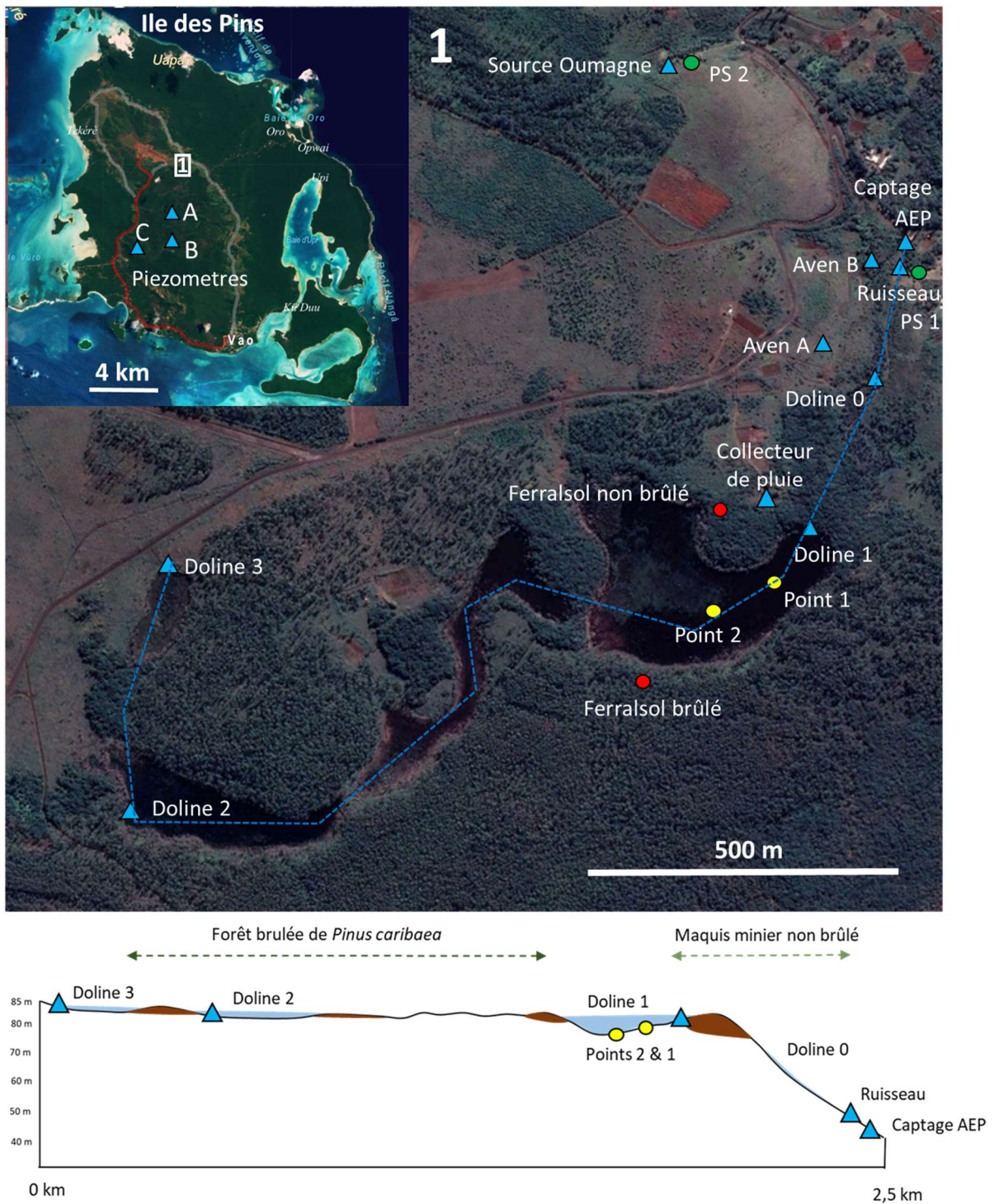


Figure 9 : Photographie aérienne et coupe du bassin versant de Tokoin. Les parties colorées en marron représentent les blocs de cuirasse pluri-métriques visibles.

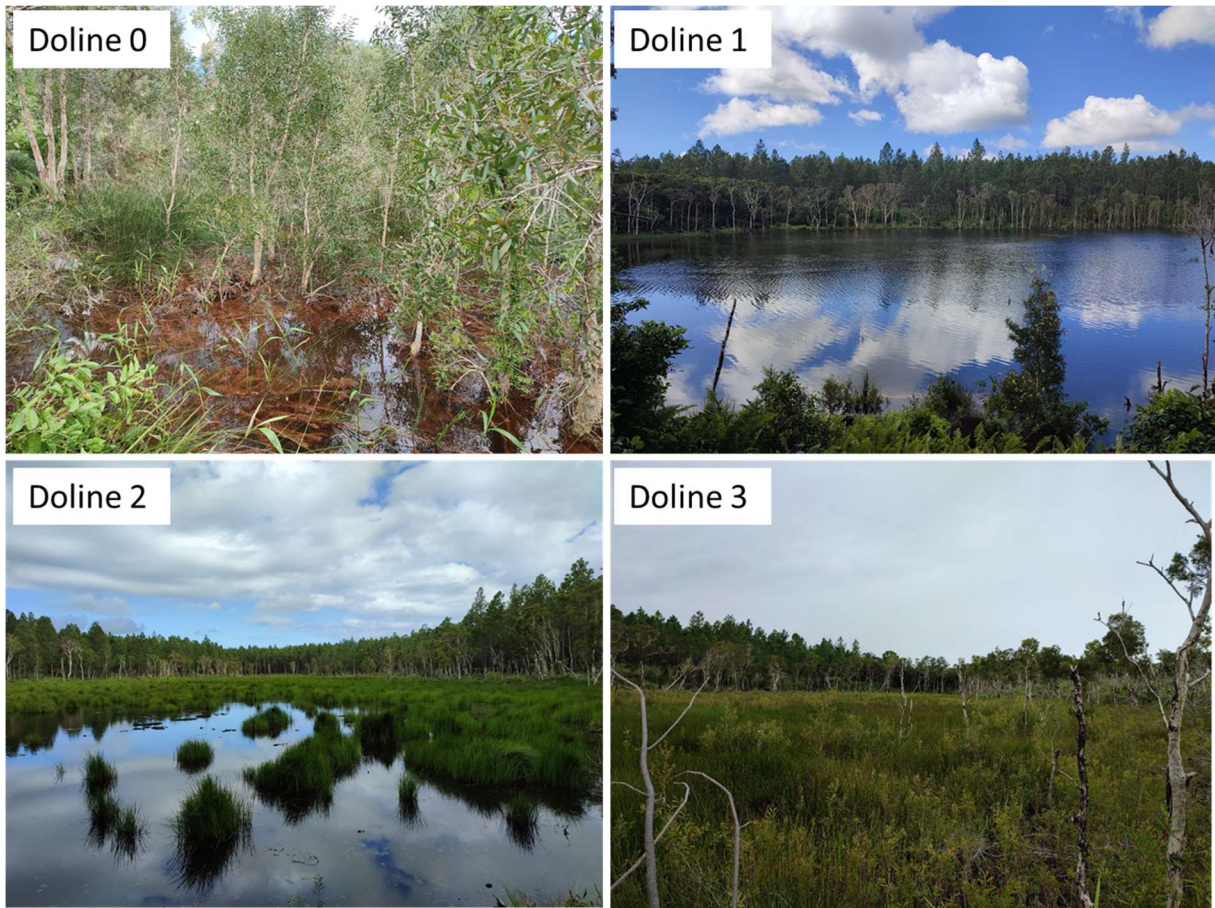


Figure 10 : Photographies des trois dolines du bassin versant de Tokoin.

Généralement bien alimentées en eau lors des épisodes pluvieux, les dolines s'assèchent en quelques semaines en l'absence de précipitations (**Figure 11**).



Figure 11 : Photographies illustrant les cycles remplissage / évaporation-vidange de la doline 1 du bassin versant de Tokoin en lien avec la variation mensuelle des conditions météorologiques (voir Figure 5).

Le captage AEP est alimenté en permanence par un ruisseau dont la source émerge à environ 70 mètres en amont, et par les avens lors de la saison humide (**Figure 12 et Figure 17**).

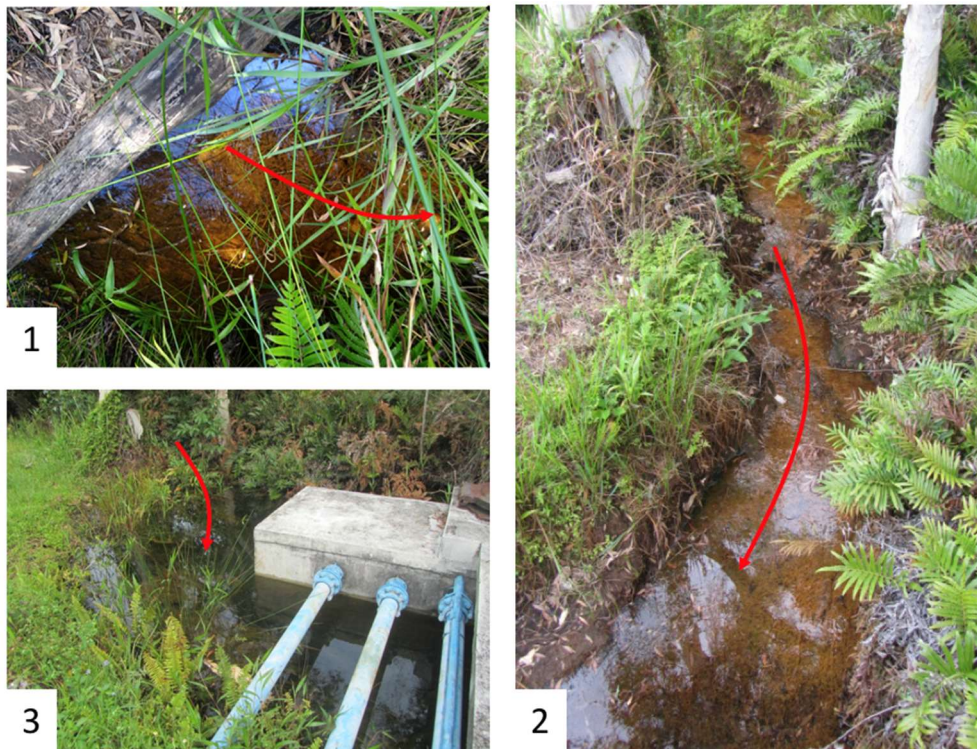


Figure 12 : La source du ruisseau (1) et son arrivée (2) juste avant le captage AEP de Tokoin (3).

A 200 mètres au Nord du captage de Tokoin, se trouve le captage d'Oumagne qui est une source suintant directement des péridotites à une altitude d'environ 50 mètres (**Figure 13**).



Figure 13 : Le captage d'Oumagne alimenté par l'eau qui suinte au travers de la péridotite.

Aucun piézomètre n'étant présent sur le bassin versant de Tokoin, et donc trois piézomètres (notés A, B et C sur l'encart de la **Figure 9**) situés au Sud du plateau ultrabasique ont été étudiés pour fournir des informations sur les eaux souterraines. Un collecteur d'eau de pluie a été placé à 85 mètres de la doline 1 (**Figure 9**).

Enfin, il est important de noter que les feux de forêt de novembre 2019 ont particulièrement ravagé la forêt de *Pinus caribaea* au niveau des dolines 1 et 2, mais également la végétation aquatique de ces dolines qui était initialement composée de joncs (**Figure 14**).



Figure 14 : La doline 1 du bassin versant de Tokoin avant (2011) et après (2020) les feux de la période 2016-2019 (source de la photographie 2011 : Mica Environnement, 2012).

1.2.6. Echantillonnage

a) Eaux

L'échantillonnage des eaux s'est déroulé sur deux années au travers de 6 missions de terrain (septembre 2020, novembre 2020, février 2021, avril 2021, janvier 2022 et mars 2022) (**Tableau 2**). Les coordonnées GPS des sites d'échantillonnage sont indiquées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Bilan des prélèvements durant les deux ans d'échantillonnage. X=prélevé, NP= Non prélevé, S=sec. Pour les piézomètres, l'ouvrage a été purgé 3 fois avant chaque prélèvement.

	Saison sèche		Saison humide				Coordonnées GPS
	09/20	11/20	02/21	04/21	01/22	03/22	
Captage Tokoin	X	X	X	X	X	X	22°35'26"S ; 167°28'12"E
Ruisseau	X	X	X	X	X	X	22°35'28"S ; 167°28'70"E
Aven B	S	S	S	NP	X	X	22°35'29"S ; 167°28'09"E
Aven A	S	S	S	X	X	X	22°35'32"S ; 167°28'08"E
Doline 0	NP	NP	NP	NP	X	X	22°35'34"S ; 167°28'10"E
Doline 1	X	S	X	X	X	X	22°35'43"S ; 167°28'07"E
Doline 2	S	S	X	X	X	X	22°35'58"S ; 167°27'25"E
Doline 3	S	S	X	X	X	X	22°35'45"S ; 167°27'28"E
Source Oumagne	NP	X	X	X	X	X	22°35'16"S ; 167°27'58"E
Piézomètre A	NP	NP	NP	X	NP	X	22°37'02"S ; 167°27'53"E
Piézomètre B	NP	X	NP	X	NP	X	22°37'36"S ; 167°27'55"E
Piézomètre C	NP	X	NP	NP	NP	NP	22°37'25"S ; 167°26'36"E
Pluie	NP	NP	X	X	NP	NP	22°35'40"S ; 167°28'04"E

Immédiatement après leur prélèvement, les échantillons d'eau ont été filtrés à travers une membrane en acétate de cellulose de porosité 0,22 µm, transvasés dans deux tubes Falcon® en polypropylène de 50 mL, puis stockés à 4°C en attendant les analyses de cations, d'anions et d'alcalinité. De plus, entre 500 mL et 2 L d'eau ont également été prélevés et filtrés pour les analyses des isotopes du soufre et du nickel. La quantité initiale filtrée sur le terrain a été adaptée à la concentration estimée pour chaque site de manière à avoir la certitude d'obtenir une concentration suffisante de nickel ou de soufre dans les solutions finales pour les analyses

isotopiques après purification en salle blanche. Les échantillons destinés à l'analyse des cations et des isotopes ont été acidifiés à 0.5 % avec de l'acide chlorhydrique (HCl) ultrapur. Lors de chaque campagne et pour chaque site d'échantillonnage, le pH et la conductivité ont été mesurés *in-situ* à l'aide d'une sonde multiparamétrique Hach® HQd Field Case préalablement calibrée avant chaque mission.

b) Sédiments, sols et péridotites serpentinisées

Les sédiments de la doline 1 ont été prélevés en quatre points pendant la saison sèche en novembre 2020 (**Figure 11** et **Figure 15**). Ces sédiments ont subi une pédogénèse et peuvent être apparenté à des Gleysols (WRB, 2014). La doline était totalement sèche et les traces des feux de brousse de l'année précédente étaient encore visibles (**Figure 15**). En fonction du point d'échantillonnage, entre trois et cinq niveaux/horizons de sédiments ont été prélevés (**Figure 15**). De retour au laboratoire, les échantillons de sédiments ont été lyophilisés pour conservation jusqu'à leur utilisation pour quantification des concentrations totales en divers éléments majeurs et traces et extractions chimiques. Deux sols (Ferralsols) ont également été échantillonnés à proximité de la doline 1. Le premier sol (22°35'50" S ; 167°27'55" E) était localisé dans une forêt de Pinus brûlée durant les feux ayant affecté la zone d'étude durant la période 2016-2019 (**Figure 16**). Le deuxième sol (22°35'41" S ; 167°28'02" E) était localisé dans la forêt native n'ayant pas été impactée par les feux durant la période 2016-2019 (**Figure 16**). Pour chaque sol, trois couches ont été prélevées (0-5 cm, 5-10 cm et 25-35 cm) afin de comparer l'impact des feux de forêt sur les premières dizaines de centimètres des sols (**Figure 16**). Les échantillons de sols collectés ont été séchés à l'air, puis conservés sans traitement particulier jusqu'à leur analyse.

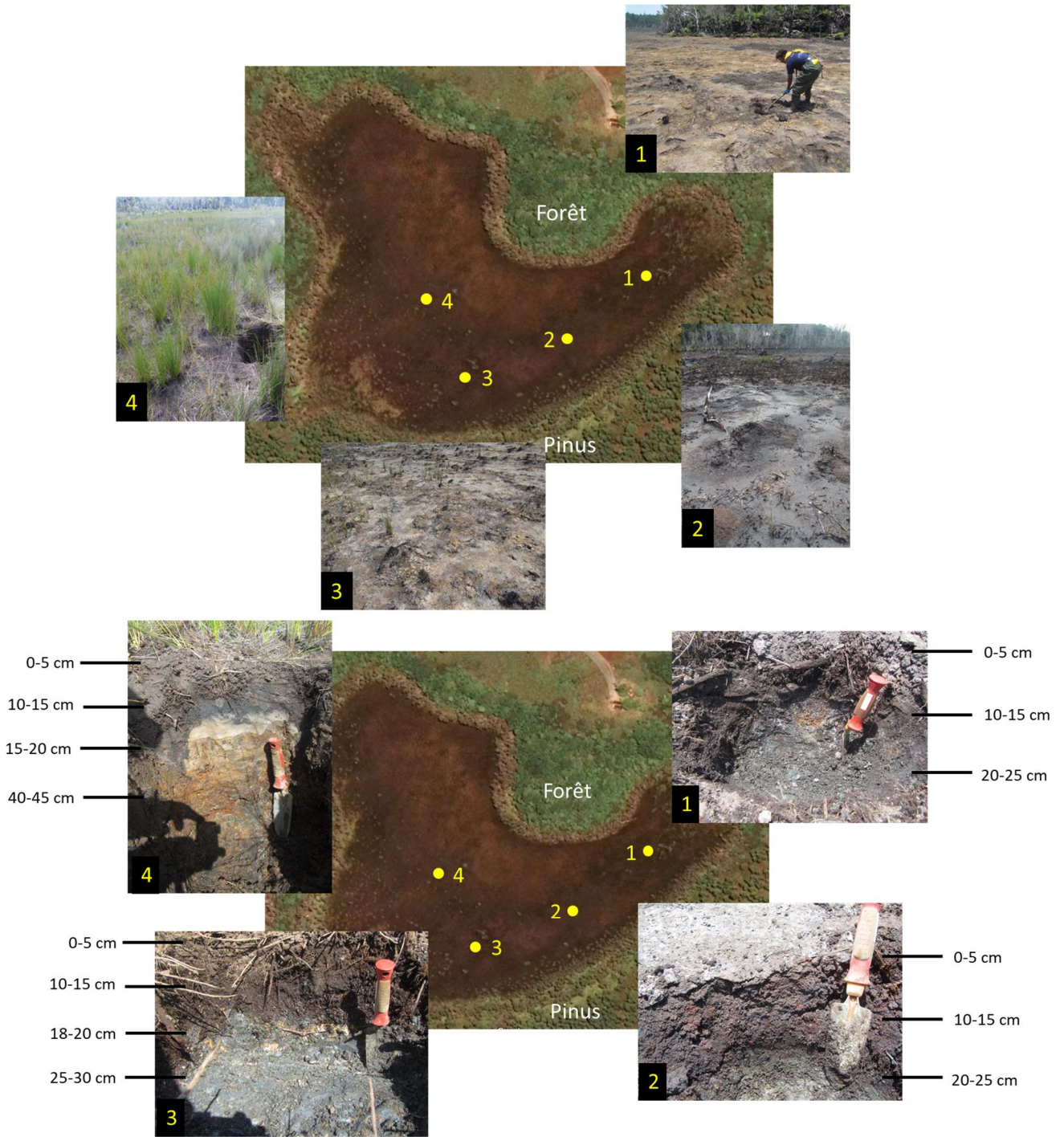


Figure 15 : Localisation des points d'échantillonnage des sédiments dans la doline 1 du bassin versant de Tokoin, avec photographies (haut) illustrant l'aspect de surface et (bas) détaillant les horizons échantillonnés.

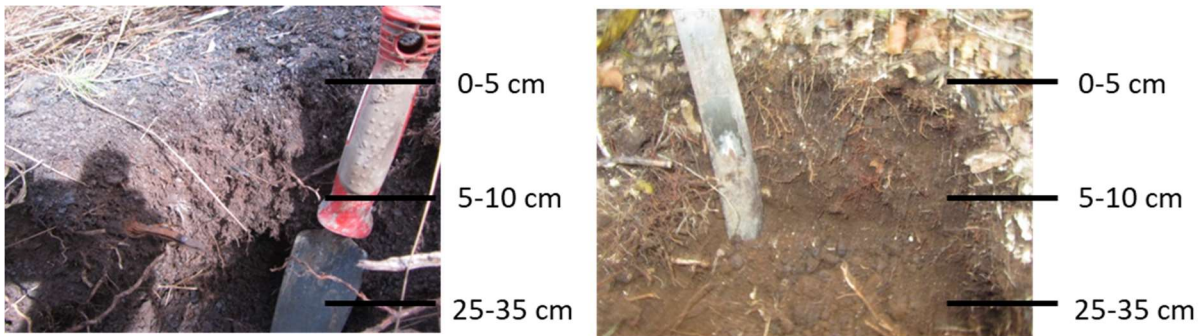


Figure 16 : Photographies détaillant les horizons échantillonnés dans le sol sous Pinus et sous forêt à proximité de la doline 1 du bassin versant de Tokoin.

En supplément de ces premiers échantillons de sédiments et sols, un profil d'altération localisé sur les flancs de l'aven A (un échantillon de cuirasse et deux échantillons de latérites (1 m et 3 m)) (**Figure 17**) et un échantillon de cuirasse ont été prélevés au voisinage de la doline 1. Enfin, deux échantillons de péridotite serpentinisée ont été prélevés à 500 m et 800 m de la doline 1 (PS1 : 22°35'27" S ; 167°28'12" E et PS2 : 22°35'16" S ; 167°28'00" E ; **Figure 9**). Un troisième échantillon de péridotite serpentinisée provenant d'un ancien forage (localisation non connue) a été donné par la Mairie de l'île des Pins.



Figure 17 : Photographies illustrant l'aven A et le profil d'altération associé à proximité de la doline 1 du bassin versant de Tokoin. La flèche rouge indique le sens d'écoulement de l'eau.

2. Méthodes d'études et d'analyses

2.1. Chauffage en laboratoire

L'effet du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome a été étudié exclusivement en laboratoire car aucun feu significatif sur bassin versant ultrabasique ne s'est déclaré lors de la période de la première partie de la thèse (2020-2021). Les échantillons de sol ont été tamisés à 2 mm et broyés afin d'optimiser leur réactivité. Les résultats obtenus doivent donc être considérés comme permettant d'appréhender la limite haute de la réactivité en conditions naturelles. Une aliquote de chacun des échantillons de sol a été chauffée à 200°C, 400°C et 600°C pendant 2 heures dans des creusets en céramique. Cette gamme de température correspond à celle attendue lors des feux sur les sites étudiés compte tenu de leur couvert végétal constitué de forêt sèche ou de maquis minier (DeBano et al., 1998; Neary et al., 1999; Bertschi et al., 2003; Ormeño et al., 2009). La quantité d'échantillon chauffée pour chaque sol était comprise entre 3 et 6 g, en fonction de la nécessité de disposer de répliques.

2.2. Extractions chimiques

La mobilité du chrome dans les sols chauffés en laboratoire et dans les sédiments et sols collectés dans et autour de la doline 1 du bassin versant de Tokoin a été évaluée par une extraction à l'aide d'une solution CaCl_2 0.01M. Cette solution est considérée comme représentative d'une solution de sol (Houba et al., 1990, 2000) et elle permet donc d'estimer la mobilité du chrome et/ou du nickel en conditions naturelles. L'extraction a été réalisée pendant 2 heures dans des tubes Falcon® de 15mL avec un apport solide/liquide de 1g/10mL et sous agitation constante. Un témoin ISE PER 2010-4 WEPAL et un blanc ont été ajoutés à

chaque série d'extraction pour les sédiments et sols collectés dans et autour de la doline 1 du bassin versant de Tokoin. Pour les échantillons de sédiments, une deuxième extraction a été réalisée avec de l'eau ultra pure dans le but d'évaluer la solubilité/stabilité des minéraux. Cette deuxième extraction a été réalisée selon le même protocole, mais pour une durée d'agitation de 1 heure. Après chaque extraction (CaCl_2 et eau ultra pure), les suspensions ont été centrifugées pendant 10 minutes à 3500 tours/minute et le surnageant a été filtré à travers une membrane en acétate de cellulose (porosité $0,45 \mu\text{m}$ pour les sols chauffés et $0,22 \mu\text{m}$ pour les sols et sédiments de la doline 1 du bassin versant de Tokoin). Les solutions filtrées ont ensuite été stockées à 4°C pour éviter toute évaporation en attendant leur analyse. Enfin, une aliquote du filtrat issu de l'extraction à l'eau ultra pure a également été séchée à 50°C en étuve afin de reproduire l'évaporation naturelle de l'eau de la doline.

2.3. Analyses élémentaires

2.3.1. Solides

Les concentrations totales en éléments majeurs et traces des solides préalablement broyés (Si, Mg, Ca, Na, K, P, Fe, Al, Mn, Ni, Cr, Co, Ti, Zn, S) ont été quantifiées par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) après fusion alcaline. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type Varian 730-ES (PerkinElmer®) au Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) de l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) à Nouméa (Nouvelle-Calédonie). Ce laboratoire est certifié ISO 9002 et membre du Global Soil Laboratory Network (GLOSOLAN; http://www.fao.org/global-soil-partnership/glo_solan/en/) du Food and Agriculture Organization of the United Nations (UN-FAO). La teneur en carbone organique (C_{org}) a été déterminée par la méthode d'oxydation au dichromate de potassium (méthode Walkley-Black, norme ISO 14235) et celle en azote

organique (N_{org}) a été quantifiée par la méthode de Kjeldahl. En parallèle de ces analyses chimiques, une première série de mesures de pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre VWR® après un temps d'équilibrage de 2 heures sur des suspensions de sols non chauffés réalisées dans de l'eau ultra pure avec un rapport solide/liquide de 1/5 (norme ISO 10390). Une deuxième série de mesures de pH a ensuite été réalisées sur les échantillons de sédiments et de sols de la doline 1 du bassin versant de Tokoin avec un rapport solide/solution de 2/5 et 1/1 pour des temps variant de 30 minutes d'incubation à 8 semaines selon le protocole décrit pour les Gleysols (Fitzpatrick et al., 2011; Isbell and National Committee on Soils and Terrain, 2016).

2.3.2. Eaux et solutions d'extraction

Les cations dissous (Ca, Mg, Na, K, P, Si, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, S) dans les eaux filtrées et dans les filtrats issus de la première série d'extractions réalisées avec la solution $CaCl_2$ 0,01M ont été quantifiés par ICP-OES avec un appareil de type Varian 730-ES (PerkinElmer®). L'alcalinité des eaux filtrées a été mesurée immédiatement après le terrain par titrage selon la norme ISO 9963-1 :1994(F) à l'aide d'un Titracteur SCHOTT® Titrolin easy. Les concentrations en chlorures, sulfates, nitrates, nitrites et silicates dans ces eaux filtrées ont été quantifiées par colorimétrie sur un analyseur automatisé SEAL Analytical®. Ces diverses analyses ont été réalisées au LAMA (IRD, Nouméa). En outre, la concentration en Cr(VI) dans les filtrats issus des extractions réalisées avec la solution $CaCl_2$ 0,01M a été quantifiée selon la méthode colorimétrique au diphénylcarbazine (DPC) (Bartlett, 1991). Ces dernières analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre Lambda750 (PerkinElmer®) au Laboratoire de Spectroscopie du Centre IRD de Nouméa (IRD, Nouméa, Nouvelle-Calédonie). Enfin, les concentrations en nickel et magnésium dans les filtrats issus de la deuxième série

d'extractions réalisées avec de l'eau ultra pure ont été quantifiées par spectrométrie d'absorption atomique de flamme AAS avec un appareil de type Varian, AA240FS (Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer) au Laboratoire Géosciences Paris Saclay (GEOPS) de l'Université Paris Saclay (UPS).

2.3.3. Analyse des données et modélisation géochimique

Les données ont été analysées grâce au logiciel Diagrammes du Laboratoire d'Hydrogéochimie d'Avignon. La spéciation du nickel et du soufre dans l'eau a été modélisée à l'aide du code Visual MINTEQ® 3.1. Cette modélisation a pris en compte un grand nombre de paramètres, tels que le pH, la température, Ca, Mg, Na, K, P, Si, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, Cl⁻, SO₄²⁻, les concentrations de NO_x et de SiO₂ et l'alcalinité. Le système a été considéré comme ouvert à l'atmosphère avec une pression atmosphérique de CO₂ fixée à 400 ppmv.

2.4. Analyses isotopiques du nickel et du soufre

L'utilisation des isotopes des ETM (dits « non traditionnels ») permet de tracer leurs sources, mais également les processus biogéochimiques tels que l'adsorption, la précipitation, le changement de degré d'oxydation ou encore les interactions avec les plantes ou les micro-organismes qui contrôlent leur comportement au sein de la Zone Critique (Wiederhold, 2015; Komárek et al., 2022; Quantin and Guinoiseau, 2022). Dans le cas du nickel, plusieurs études ont permis de caractériser des signatures isotopiques ($\delta^{60}\text{Ni}$) contrastées et variables au sein des différents compartiments de la Zone Critique tels que les sols (Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015; Zelano et al., 2018; Paul et al., 2021), les plantes (Deng et al., 2014; Estrade et al., 2015; Zelano et al., 2020; Ratié et al., 2019; Paul et al., 2021) ou encore les cours d'eau (Cameron and Vance, 2014; Revels et al., 2021). De plus, les mesures du fractionnement isotopique du nickel lié à la complexation par des acides organiques (Zelano et al., 2018), la

sorption sur des oxyhydroxydes de fer (Wasylenki et al., 2015; Wang and Wasylenki, 2017; Gueguen et al., 2018) et de manganèse (Sorensen et al., 2020) ou au cours de l'incorporation dans les sulfures (Parigi et al., 2022b, 2022a) laissent envisager une utilisation potentielle de ce paramètre pour identifier les différents processus qui contrôlent le cycle biogéochimique de cet ETM au sein de la Zone Critique.

L'isotopie du nickel est donc rapidement apparue comme un outil potentiellement intéressant pour tenter d'identifier la source de la contamination du captage AEP de l'Île des Pins, mais également pour tenter de révéler les processus physico-chimiques à l'origine de cette contamination. Dans ce cadre, le couplage de la géochimie isotopique du nickel avec la géochimie des isotopes « traditionnels », et notamment le soufre, est également apparu comme particulièrement pertinent du fait du fractionnement important des isotopes de cet élément lors des processus d'oxydo-réduction (Canfield, 2001; Calmels et al., 2007; Burke et al., 2018) et de l'association du nickel avec des minéraux sulfurés et sulfatés rapidement mise en évidence. C'est ainsi que les mesures isotopiques du nickel ont été réalisées sur les divers échantillons solides et liquides collectés au sein du bassin versant de Tokoin, alors que les mesures isotopiques du soufre n'ont été réalisées que sur les échantillons liquides.

2.4.1. Digestion des échantillons solides

La digestion des échantillons est similaire à celle décrite dans Ratié et al., 2018. Les échantillons ont dans un premier temps été finement broyés. Ensuite, environ 100 mg d'échantillons ont été dissous dans 5 mL d'acide fluorhydrique (HF) ultrapur dans des récipients en téflon, puis les solutions d'attaque ont été évaporées à 150°C. Les résidus ont été à leur tour dissous dans 5 mL d'un mélange constitué de 1,25 mL d'acide nitrique (HNO₃) tri-distillé et 3,75 mL d'acide chlorhydrique (HCl) tri-distillé puis les solutions d'attaque ont été

évaporées à 150°C. Suite à cette première étape, un à trois cycles d'attaque-évaporation avec une solution HNO₃ tri-distillé ont été effectués. Les résidus ont ensuite été dissous dans une solution HNO₃ tri-distillé à 0.5 M pour le dosage des concentrations totales en nickel par AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS - Université Paris Saclay).

2.4.2. Purification chimique du nickel et du soufre

La purification chimique du nickel en salle blanche a suivi le protocole en deux étapes décrit par Estrade et al., 2015 et adapté de Gueguen et al., 2013. Pour chaque série, un blanc et deux à trois standards ont été utilisés (Nod-P-1, Nod-A-1 et SRM 986). Dans un premier temps, les échantillons (eau ou solution d'attaque des solides) sont évaporés pour obtenir 2 µg de nickel naturel dans des récipients en téflon. Ensuite, 2,3 µg du double-spike ⁶¹Ni et ⁶²Ni fourni par le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de l'Université de Nancy sont ajoutés à l'échantillon avant la purification pour évaluer la performance de la séparation. Pour la première étape de purification, les colonnes de chromatographie par échange ionique sont remplies avec 2 mL de résine anionique AG1-X8 (BioRad 100-200 mesh). Le fer, le zinc, le cobalt et le cuivre sont retenus par cette résine, alors que le nickel reste dans la solution (Moynier et al., 2007) dans une solution HCl 6 M. Pour la deuxième étape de purification, les colonnes de chromatographie par échange ionique sont remplies avec 0,5 mL d'une résine composée de polyméthacrylate contenant une molécule de diméthylglyoxime (DMG). Le pH de la solution à analyser est ensuite stabilisé autour de 9-10 à l'aide d'un tampon constitué d'une solution de citrate d'ammonium 0.2 M et de NH₃ 25 % car le DMG s'associe au Ni²⁺ à pH 8-9 pour former un complexe Ni-DMG insoluble. La solution à analyser est passée deux fois pour maximiser la formation du complexe Ni-DMG. Après cette étape, la colonne est

lavée avec une solution HNO_3 tri-distillé à 3M pour récupérer le complexe Ni-DMG dans un récipient en téflon. Après évaporation, le DMG est finalement dissous avec une solution HNO_3 -HCl concentrée tri-distillée et la concentration en nickel est contrôlée par AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS - Université Paris Saclay).

Concernant la purification pour le soufre, le protocole utilisé est décrit dans Paris et al., 2014. A chaque série, un blanc et un standard d'eau de mer du CRPG ont été utilisés. Tout d'abord, l'échantillon est évaporé à 150°C dans un récipient en téflon pour obtenir 100 nmol de soufre, puis il est mis en solution dans de l'eau ultrapure. Les colonnes chromatographiques d'échange ionique sont ensuite remplies avec 0,8 mL (volume humide) de résine anionique AG1-X8 (Bio-Rad). Le soufre contenu dans la solution se fixe sur la résine. La colonne est lavée 3 fois à l'eau ultrapure afin d'enlever les cations et le soufre est ensuite élué et récupéré dans un récipient en téflon après lavage de la résine à l'aide d'une solution HNO_3 à 0,45 M. L'échantillon purifié est finalement évaporé à 150°C , puis dilué dans une solution HNO_3 5% et NaOH avant les mesures afin d'avoir les mêmes concentrations que la solution de Na_2SO_4 utilisée pour le bracketing lors de la mesure.

2.4.3. Mesures isotopiques

Les rapports isotopiques du nickel et du soufre ont été mesurés au CRPG (Nancy, France) par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif en mode multi-collection (MC-ICP-MS) à l'aide d'un appareil de type Neptune Plus (Thermo Scientific). Pour le nickel, les échantillons et les standards sont introduits avec un système d'introduction par désolvation de type Apex HF. La composition isotopique du nickel est mesurée selon la méthode de l'encadrement ("bracketing") des analyses avec un standard afin de corriger du biais instrumental. Dans le cadre de cette thèse, c'est le standard NIST-986 qui a été utilisé et les

résultats sont exprimés sous forme de notation $\delta^{60}\text{Ni}$ (équation 1). Dans le cadre des deux sessions analytiques réalisées durant la thèse, la reproductibilité analytique à long terme du standard NIST SRM 986 était de $\pm 0,06\text{‰}$ (2 s.d., n=43). La reproductibilité externe a été contrôlée en mesurant les matériaux de référence Nod-A-1 et Nod-P-1 six fois et trois fois respectivement entre deux sessions. Ces références ont été utilisées par Cameron et al., 2009; Gall et al., 2013; Gueguen et al., 2013; Ratié et al., 2015. Pour Nod-A-1, les valeurs sont de $1,13 \pm 0,06 \text{‰}$ (2 s.d., n=4) pour la première session et de $1,17 \pm 0,12 \text{‰}$ (2 s.d., n=2) pour la seconde session. Pour Nod-P-1, les valeurs sont de $0,43 \pm 0,05\text{‰}$ (2 s.d., n=3). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature.

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left(\frac{{}^{60/58}\text{Ni}_{\text{ech}}}{{}^{60/58}\text{Ni}_{\text{NIST986}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ in } (\text{‰}) \quad (1)$$

Pour le soufre, une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) provenant du CRPG a été utilisée comme solution standard similairement à Paris et al., 2014 et Sim et al., 2017 pour l'encadrement des mesures expérimentales et les résultats sont exprimés sous forme de notation $\delta^{34}\text{S}$ (équation 2). La reproductibilité externe des analyses a été contrôlée en mesurant un étalon d'eau de mer ($21,04 \pm 0,20 \text{‰}$, 2s.d. n=3). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature (Paris et al., 2013).

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{{}^{34/32}\text{S}_{\text{ech}}}{{}^{34/32}\text{S}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ in } (\text{‰}) \quad (2)$$

2.5. Analyses minéralogiques

2.5.1. Diffractions des rayons X (DRX)

Les échantillons analysés ont été préalablement broyés. L'analyse par diffraction des rayons X des sédiments de la doline, des échantillons de cuirasses, de latérites et de péridotites serpentinisées collectés à l'île des Pins, ainsi que celle des sols non chauffés

collectés, a été réalisée à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) de Sorbonne Université (Paris, France). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) configuré dans la géométrie de Bragg-Brentano et équipé d'une anti-cathode Co et d'un détecteur X'celerator. Chaque échantillon a été analysé pendant 4 heures sur la plage $5-120^{\circ}2\theta$ (pas de $0,04^{\circ}2\theta$) en mode spinner à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Les échantillons de sols chauffés ont été analysés à l'Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) de l'Université de la Nouvelle-Calédonie (Nouméa, Nouvelle-Calédonie) à l'aide d'un diffractomètre AERIS (Malvern Panalytical®) configuré dans la géométrie de Bragg-Brentano et équipé d'une anti-cathode Co et d'un détecteur PIXcel3D. Chaque analyse a duré 25 min en mode spinner à une tension de 40 kV et une intensité de 15 mA. Enfin, les échantillons de Ferralsol de l'Île des Pins ont été analysés à Geosciences Paris Saclay (GEOPS ; Université Paris Saclay, Orsay, France) avec un diffractomètre X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) configuré dans la géométrie Bragg-Brentano et équipé d'une anti-cathode en Cu. Chaque échantillon a été analysé pendant 4 heures sur la plage $5-80^{\circ}2\theta$ (pas de $0,017^{\circ}2\theta$) en mode spinner à une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA.

2.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations et analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type EVO MA-10 (Zeiss®) équipé d'un détecteur XFlash 410 à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Le système de détection par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) Bruker Quanta 200 125 eV a permis d'obtenir la composition semi-quantitative des phases identifiées. Les analyses ont été réalisées à une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Préalablement à ces observations et analyses, les échantillons ont été

inclus dans une résine, puis polis. Les péridotites serpentinisées ont été observées et analysées sous forme de lames minces à l'aide d'un appareil de type Phenom ProX Desktop (Thermo Fisher Scientific®) au laboratoire GEOPS (Université Paris-Saclay). Ces observations et analyses ont été réalisées à une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Les observations et analyses par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type JEM – ARM 200F Cold FEG (JEOL®) à l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine (Nancy, France). Ces observations et analyses ont été réalisées à un courant de 10 nA et une tension d'accélération des électrons de 20 keV. Les échantillons ont été préalablement mis en suspension dans une solution d'éthanol dont une goutte a ensuite été déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone, puis évaporée.

2.5.3. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est utilisée depuis trois décennies en sciences environnementales pour évaluer la spéciation des ETM au sein de la Zone Critique (Brown and Sturchio, 2002; Manceau et al., 2002). Le principe repose sur le suivi de l'évolution du coefficient d'absorption des rayons X par un échantillon en fonction de l'énergie des rayons X incidents (**Figure 18**). Le résultat d'une expérience se présente sous la forme d'un spectre d'absorption des rayons X sur lequel deux régions peuvent principalement être distinguées. La région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) correspond à l'absorption des rayons X par l'échantillon au voisinage du seuil d'absorption, soit entre 50 eV avant et 200 eV après ce seuil. Cette région permet notamment d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation de l'élément étudié. La région EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) correspond à l'absorption des rayons X par l'échantillon à une énergie supérieure du seuil d'absorption de quelques dizaines d'eV à plusieurs centaines d'eV. Cette région permet d'obtenir des informations sur l'environnement atomique de l'élément étudié (nombre et nature des

atomes voisins, distance par rapport à l'atome central qui est l'élément étudié). Enfin, on peut également noter l'existence d'une région avant le seuil d'absorption, appelée région du pré-seuil, dans laquelle certains spectres présentent un ou des pics d'intensité plus ou moins forte. Cette région permet d'obtenir des informations sur la symétrie du site structural de l'élément étudié, mais également sur son degré d'oxydation.

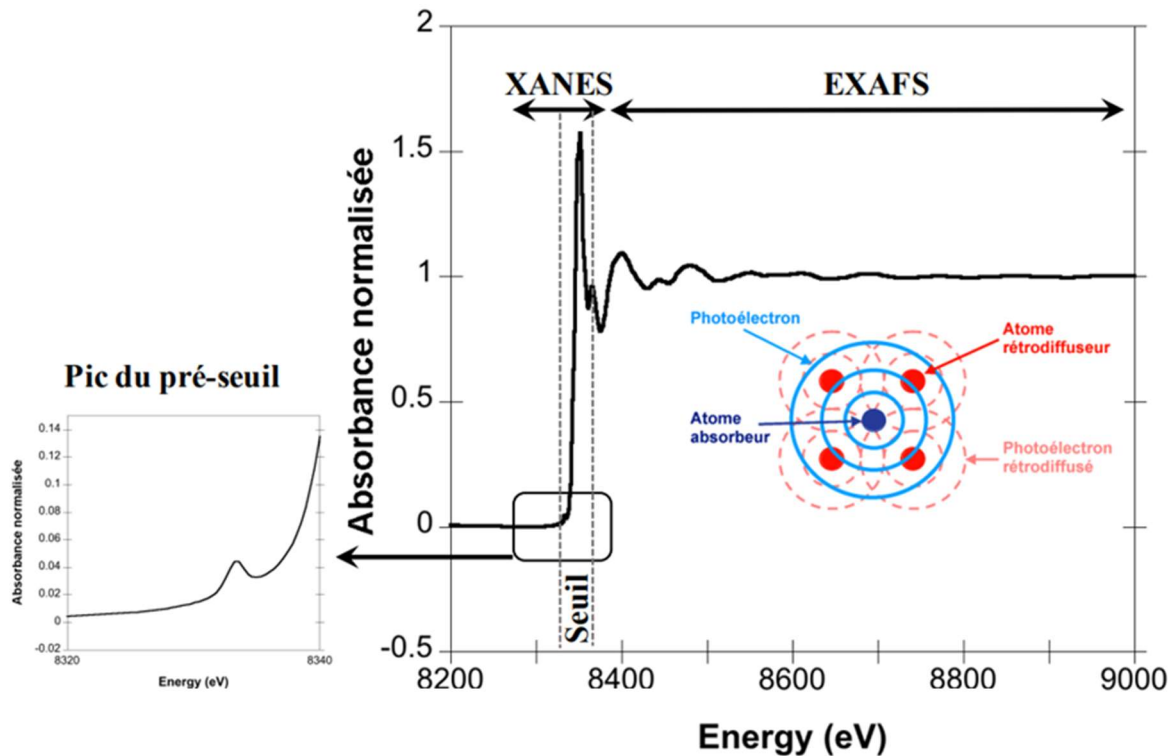


Figure 18 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du nickel pour une serpentinite riche en nickel (Merrot, 2019).

a) *Chrome*

La spectroscopie XANES a largement été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation du chrome (Peterson et al., 1996; Fandeur et al., 2009b; Garnier et al., 2013). En effet, l'analyse du pré-seuil permet de quantifier les pourcentages relatifs de Cr(III) et de Cr(VI) dans l'échantillon étudié. Cette approche nécessite d'extraire préalablement les pics du pré-seuil

et de comparer les données ainsi traitées avec celles de composés modèles dans lesquels les pourcentages relatifs de Cr(III) et Cr(VI) sont connus (**Figure 19**).

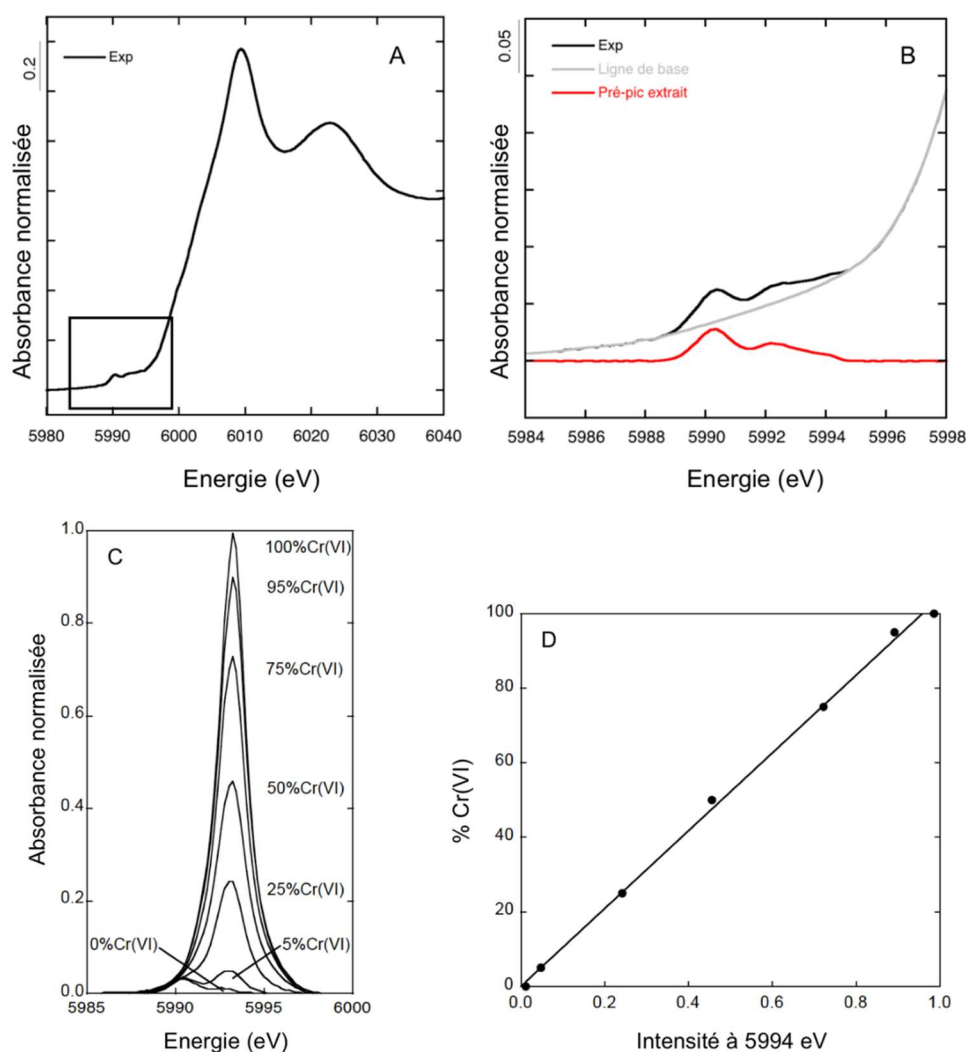


Figure 19 : Exemple d'un spectre XANES au seuil K du chrome (A) et de la procédure d'extraction des pré-pics à 5990 eV et 5993 eV (B). Une fois les pré-pics extraits, leur intensité est comparée à celle des pré-pics dans des composés modèles dans lesquels les concentrations en Cr(III) et Cr(VI) sont connues (C et D)(Fandeur et al., 2009b).

Dans le cadre de la thèse, les données XANES au seuil K du chrome ont été collectées sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). Après avoir été finement broyés, les échantillons ont été pressés sous forme de pastille de 7 mm de diamètre. Pour les échantillons faiblement concentrés en matière organique, de la cellulose a été

ajoutée afin d'améliorer la tenue de la pastille. Les données XANES ont été enregistrées en mode fluorescence (détecteur Canberra 30 éléments) à 20-25 K (cryostat à hélium liquide) sur une gamme d'énergie 5985-6000 eV. L'énergie du faisceau incident de rayons X a été calibrée en mesurant le spectre XANES d'une feuille de chrome métal et en fixant la position du premier maximum de sa dérivée première à 5989 eV. Pour chaque échantillon, entre 2 et 6 spectres ont été nécessaires pour obtenir un rapport signal/bruit acceptable. Les données ont été moyennées à l'aide du logiciel ATHENA (Ravel and Newville, 2005). L'analyse quantitative des spectres expérimentaux a été réalisée par une procédure d'ajustement au moindres carrés par combinaison linéaire (LC-LSF). Cette procédure a été appliquée avec le logiciel ATHENA sur la dérivée première des données expérimentales en utilisant des composés modèles déjà décrits dans la littérature (Fandeur et al., 2009b, 2009a; Merrot et al., 2021) (**Figure 19** et **Figure 20**).

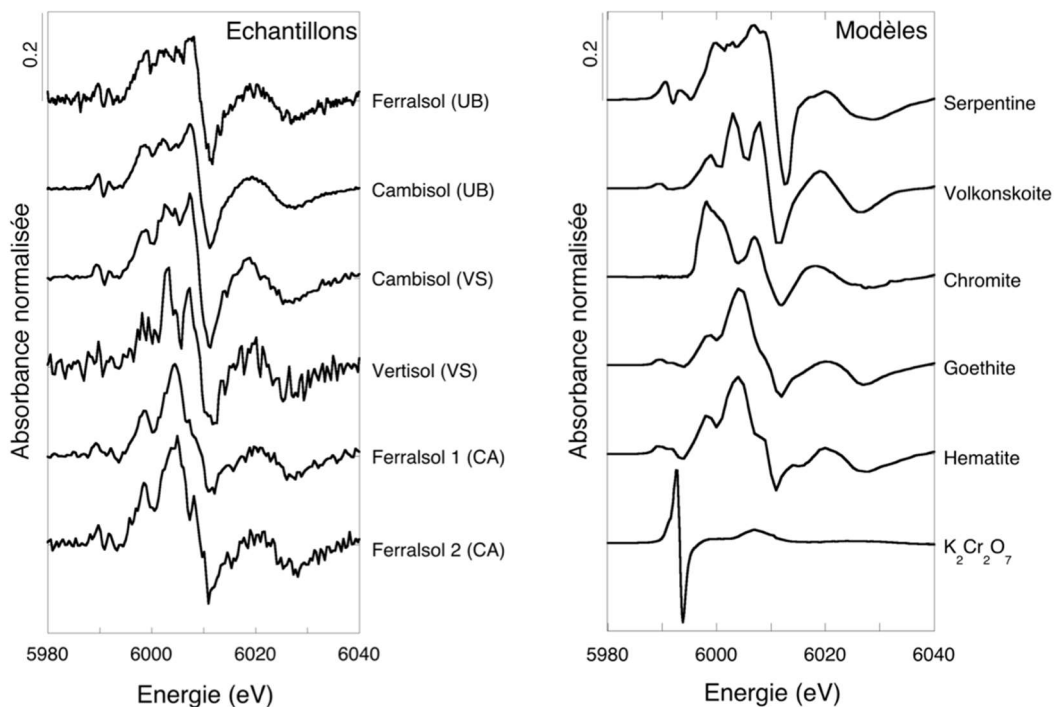


Figure 20 : Dérivées premières des spectres XANES au seuil K du chrome des échantillons de sols non chauffés étudiés dans le cadre de la première partie de la thèse (gauche) et des composés modèles utilisés lors de la procédure d'ajustement aux moindres carrés par combinaison linéaire (droite).

En parallèle de cette procédure d'ajustement, le rapport Cr(VI)/Cr(VI)+Cr(III) dans les sols étudiés a également été quantifié sur la base des intensités relatives des pics à 5990 eV et 5994 eV dans la région du pré-seuil qui correspondent respectivement au Cr(III) et au Cr(VI) (Fandeur et al., 2009b).

b) Nickel

Les spectres EXAFS au seuil K du nickel ont été collectés sur la ligne de faisceau BM16 FAME-UHD d synchrotron ESRF (Grenoble, France). Comme pour les analyses XANES au seuil K du chrome, les échantillons finement broyées et homogénéisées sans cellulose ont été pressés sous forme de pastilles de 5 mm de diamètre. Les données ont été collectées à 20-25 K (cryostat à hélium liquide) sur une gamme d'énergie 8300-8900 eV. Les échantillons ont été analysés en mode fluorescence (détecteur Canberra 100 éléments) alors que les composés modèles ont été analysés en mode transmission (voir ci-dessous). L'énergie du faisceau incident de rayons X a été calibrée en mesurant le spectre XANES d'une feuille de nickel métal et en fixant la position du premier maximum de sa dérivée première à 8333 eV. Pour chaque échantillon, entre 6 et 12 spectres ont été nécessaires pour obtenir des données avec un rapport signal/bruit acceptable. Les données ont été moyennées à l'aide du logiciel ATHENA (Ravel and Newville, 2005). L'analyse quantitative des spectres EXAFS au seuil K du nickel a été réalisée par la même procédure d'ajustement au moindres carrés par combinaison linéaire que celle utilisée pour les spectres XANES au seuil K du chrome. Pour cette procédure, les spectres du nickel dans des oxyhydroxydes de fer (goethite, hématite), des silicates (olivine, serpentine, talc) et des sulfures (pyrite, mackinawite), ainsi que ceux de nickel adsorbé sur la birnessite et complexé à des ligands organiques (citrate) déjà décrits dans la littérature (Dublet et al., 2012, 2014; Noël et al., 2015, 2017) ont été utilisés (**Figure 21**).

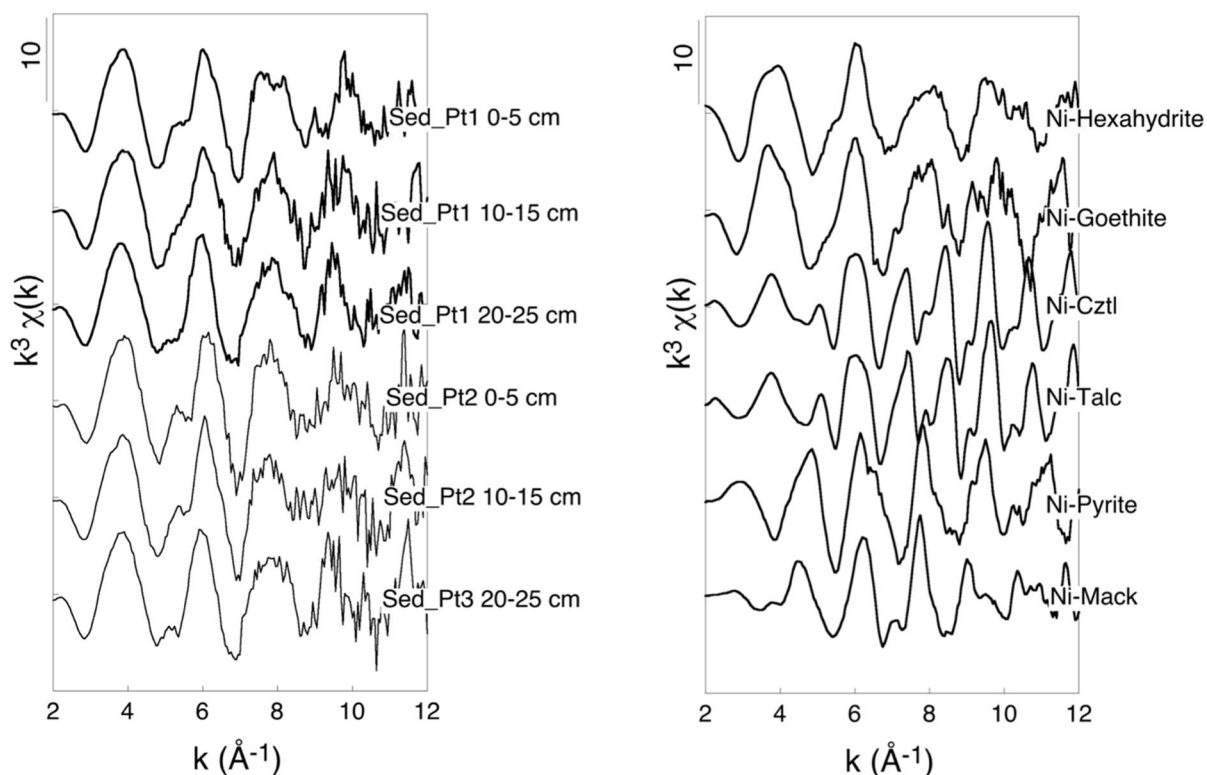


Figure 21 : Exemples de spectres EXAFS au seuil K du nickel des échantillons de sédiments de la doline 1 du bassin versant de Tokoin (Ile des Pins) étudiés dans le cadre de la deuxième partie de la thèse (gauche) et des composés modèles utilisés lors de la procédure d'ajustement aux moindres carrés par combinaison linéaire (droite).

L'analyse des données a été réalisée avec le logiciel ATHENA (Ravel and Newville, 2005). Afin d'estimer le nombre de composés modèles nécessaires à l'ajustement des spectres expérimentaux, une analyse en composantes principales (ACP) a préalablement été réalisée (Wasserman et al., 1999). Les composés modèles appropriés ont ensuite été sélectionnés à l'aide de l'analyse par Target Transform. Cette analyse a été conduite sur une large gamme de spectres de nickel dans des oxyhydroxydes de fer (goethite, hématite), des silicates (olivine, serpentine, talc, montmorillonite), des carbonates (calcite, sidérite) et des sulfures (pyrite, mackinawite, NiS), mais également adsorbé sur la birnessite et complexé à des ligands organiques (citrate), déjà décrits dans la littérature (Dublet et al., 2012, 2014; Noël et al., 2015, 2017). En outre, un nouveau composé modèle, de l'hexahydrate enrichie en nickel, a été

spécifiquement synthétisé et analysé au seuil K du nickel pour cette thèse (voir paragraphe suivant). La spéciation du nickel a ensuite été déterminée par ajustement au moindres carrés par combinaison linéaire (LC-LSF) des spectres expérimentaux à l'aide des spectres des composés modèles sélectionnées.

c) Synthèse de l'hexahydrate substitué en nickel

L'hexahydrate substitué en nickel, $\text{MgNiSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, utilisée comme composé modèle dans le cadre de ce travail correspond à un mélange constitué de 85 % d'une solution $\text{MgSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ et 15 % d'une solution $\text{NiSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$. La solution MgSO_4 à 0,5 M a été préparée en dissolvant 1,237 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ dans 10 mL d'eau distillée. La solution NiSO_4 à 0,5 M a été préparée en deux étapes. Tout d'abord, 594 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ont été dissous dans 5 mL d'eau distillée. Après agitation pendant 15 minutes, 2,5 mL de NaOH 1 M ont été ajoutés pour provoquer la précipitation de NiSO_4 . L'agitation a été poursuivie pendant 15 minutes, puis la suspension a été centrifugée à 9000 tours/minute pendant 5 minutes pour collecter le solide. Le solide a ensuite été lavé à l'eau ultra pure avant d'être de nouveau collecté par centrifugation. Ce lavage a été répété trois fois pour éliminer l'excès de NaCl . Dans une deuxième étape, 5 mL de H_2SO_4 0.5 M ont été ajoutés pour dissoudre le précipité et obtenir la solution NiSO_4 0,5 M. Pour finir, 0,3 mL de cette solution NiSO_4 0,5 M ont été mélangés à 1,7 mL de solution MgSO_4 0,5 M préalablement préparée. La solution finale a été agitée pendant 30 minutes, puis le solide formé a été collecté par centrifugation à 9000 tours/minute pendant 5 minutes. Le solide a ensuite été lavé à l'eau ultra pure avant d'être de nouveau collecté par centrifugation. Ce lavage a été répété trois fois, puis le solide a été séché à 60°C dans une étuve. Le solide ainsi synthétisé a été analysé par DRX pour confirmer qu'il s'agissait bien d'hexahydrate substitué en nickel, $(\text{Mg}_{0.85} \text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

Chapitre III

Influence du chauffage sur la spéciation
et la mobilité du chrome dans les sols
tropicaux : Une étude prospective en
Nouvelle-Calédonie

Le chrome est majoritairement présent dans les sols sous sa forme réduite Cr(III), mais peut représenter un danger pour l'environnement et la santé humaine sous sa forme oxydée Cr(VI) (Costa, 2003; Kapoor et al., 2022). Dans les sols de Nouvelle-Calédonie, 40 à 75 % du chrome total du sol est associé aux oxyhydroxydes de fer, principalement incorporé dans leurs structures (Becquer et al., 2006; Fandeur et al., 2009). Des études récentes ont mis en lumière un mécanisme d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) lors du chauffage en laboratoire des Fe-oxyhydroxydes dopés au Cr(III) (Burton et al., 2019a, 2019b). De plus, l'étude de Thery et al., 2023 a révélé une influence significative du chauffage sur l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), suivie d'une mobilité accrue du Cr(VI) dans les sols sur substrats ultrabasiques pouvant ainsi représenter un risque de contamination des eaux. Le **Chapitre III** présente les résultats d'une étude visant à comparer l'influence du chauffage sur la spéciation, caractérisée par absorption des rayons X, et la mobilité du chrome dans divers sols prélevés sous différents substrats (ultrabasique, volcano-sédimentaire et calcaire) de Nouvelle-Calédonie. Le couplage d'extractions chimiques et de mesures en absorption des rayons X sur synchrotron permet d'évaluer les processus minéralogiques et cristallogiques susceptibles de contrôler la réactivité du chrome dans les sols pouvant *in fine* mener à une contamination en chrome (VI) des captages AEP après un feu.

Heating effect on chromium speciation and mobility in tropical soils: A prospective study in New Caledonia

Gaël Thery¹, Farid Juillot^{2,3}, Guillaume Morin³, Damien Calmels¹, Quentin Bollaert³, Gautier Landrot⁴, Michael Meyer⁵, Thomas Quiniou⁵, Magali David², Philippe Jourand⁶, Marc Ducouso⁶, Emmanuel Fritsch^{2,3}, Cécile Quantin¹

¹ *Geosciences Paris-Saclay, GEOPS, UMR CNRS 8148, Université Paris Saclay, 91405 Orsay Cedex, France*

² *Institut de Recherche pour le Développement, IRD, ERL 206 IMPMC, 98848 Noumea Cedex, New Caledonia*

³ *Institut de Mineralogie, de Physique des matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, MNHN, IRD, 75005 Paris, Cedex 05, France*

⁴ *Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France*

⁵ *Institut des Sciences Exactes et Appliquées, ISEA, EA, Université de la Nouvelle-Calédonie, Noumea, New Caledonia*

⁶ *Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes (LSTM), Université Montpellier, UMR IRD 040, UMR CIRAD 082, Campus International de Baillarguet, Montpellier, France*

To be submitted in Science of The Total Environment

1. Introduction

Each year, approximately 650 million ha of forest are burned and 30 % of the continental surface are concerned by wildfires (Giglio et al., 2010; Chuvieco et al., 2018). During the last decade, the world faced record-breaking giant fires as observed in Australia and California, a trend that is expected to increase in the forthcoming decades due to climate change anomalies such as drought and heat waves (Sharples et al., 2016; Palinkas, 2020; van Oldenborgh et al., 2021). In addition to their large environmental and ecological impacts, wildfires are now regarded for their potential threat to human health (Xu et al., 2020). This relies on related air pollution due to carbon monoxide, ozone, and particulate matter release, as well as water pollution due to enhanced erosion of burned watersheds (Biswas et al., 2007; Burke et al., 2010; Johnston et al., 2011; Kristensen et al., 2014; Burton et al., 2016; Odigie et al., 2016; Abraham et al., 2017). This latter impact is related to the high temperature generated by wildfires that usually ranges between 250°C and 700-800°C, but can go over 1000°C depending on the oxygen availability and fuel biomass (DeBano et al., 1998; Bertschi et al., 2003; Ormeño et al., 2009; Saura-Mas et al., 2010). The heat generated can propagate towards several tens of centimeters in the soil, transforming or destroying organic matter, as well as Fe-Mn-Al (hydr)oxides and phyllosilicates (Grogan et al., 2003; Kavouras et al., 2012; Ketterings et al., 2000; Terefe et al., 2008; Ulery et al., 1996). In addition to weakening soil physical stability, these transformation/destruction can also change the speciation of potentially toxic elements (PTEs) that are associated with these soil components, leading to enhanced mobility towards the soil solution (Labaz et al., 2011; Smith et al., 2011; Burton et al., 2016; Abraham et al., 2017; Terzano et al., 2021).

One notable PTE is chromium, which is naturally present in soils mostly as trivalent Cr (III) but can represent an environmental and/or health issue when occurring as hexavalent Cr (VI) (Costa, 2003; Kapoor et al., 2022). A known natural pathway for Cr(VI) in soils is Cr(III) oxidation by Mn-oxides (Eary and Rai, 1987; Rai et al., 1989; Fendorf and Zasoski, 1992; Fendorf et al., 1992; Manceau et al., 1992; Fendorf, 1995; Kim et al., 2002). This reaction has been proposed to explain the occurrence of Cr(VI) in Mn-rich parts of ultramafic regoliths worldwide (Oze et al., 2004, 2007; Garnier et al., 2013; Delina et al., 2020; Botsou et al., 2022). However, recent studies also reported Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon laboratory-controlled heating of Cr(III)-doped Fe-oxyhydroxide (Burton et al., 2019a; 2019b). Besides, Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon controlled heating was also demonstrated for different types of Ferralsols (Burton et al., 2019b; They et al., 2023). In these latter studies, Cr(VI) was considered to arise from chromium mainly occurring as Cr(III)-substituted goethite (Becquer et al., 2003, 2006; Fandeur et al., 2009a). However, in addition to oxidation of geogenic Cr(III), fire-induced heating of the soil can also oxidize Cr(III) from other sources. As an illustration, a recent study reported some occurrence of Cr(VI) as CaCrO_4 in heated agricultural soils contaminated with Cr-rich compost from tannery sludges in Italy (Rascio et al., 2022). Interestingly, this Cr(VI) mineral species has previously been reported in Cr-containing sludges heated in presence of CaO (Mao et al., 2015) and in synthetic alkaline Ca, Na and K salts (Verbinnen et al., 2013). These results thus suggest that the fraction of Cr(VI) identified as CaCrO_4 in the heated sludge-contaminated soils likely resulted from the oxidation of Cr(III) arising from the alkaline sludge rather than from geogenic Cr(III). Finally, according to another study on veld grass *Hyperthelia dissoluta* in South Africa, Cr(VI) in burned soils can also arise from the ashes that are produced upon aboveground biomass burning during wildfires (Panichev et al., 2008). According to these authors, such a Cr(III) oxidation to Cr(VI) in the

aboveground biomass would be favored by the alkaline characteristics of the ashes (Bodí et al., 2014; Pereira et al., 2015).

All these considerations suggest a significant effect of wildfires on Cr(III) oxidation to Cr(VI) in soils, with a possible influence on chromium mobility. This latter issue was recently addressed in a study focused on Cr-rich Ferralsols developed upon ultramafic rocks in New Caledonia (They et al., 2023). This French overseas territory is a good representative of tropical ecosystems especially threatened by wildfires, since it is concerned by this environmental forcing every year during the dried season (September-November) with an estimated burned area of 30,000 ha (i.e. 3 % of the whole territory surface; Dumas et al., 2013). These wildfires are mainly caused by humans, for instance for slash-and-burn practice, but they are also triggered by the El Niño Southern Oscillation (ENSO), which is known to reinforce the effects of drought (Barbero et al., 2011; Toussaint, 2020). The study by They et al. (2023) revealed a significant influence of soil heating on Cr(III) oxidation to Cr(VI), followed by an enhanced Cr(VI) mobility. Moreover, it also emphasized a possible risk of wildfires-induced freshwater Cr(VI) pollution at ultramafic catchments, depending on the concentration of suspended particulate matter (SPM) issued from burned Cr-rich Ferralsols in the related waterways. Since surface water represent the major water resource for the inhabitants of New Caledonia, this study pointed to the need for a larger evaluation of the wildfires-induced risk of freshwater Cr(VI) pollution at other catchments composed of Cr-bearing soils like Cambisols and Vertisols. Beyond the single case of New Caledonia, such an extended evaluation would also contribute to better evaluating the risk of wildfires-induced freshwater Cr(VI) pollution at Cr-bearing pedological settings worldwide.

In the present study, we have started to address this issue by extending our investigation on the influence of soil heating on chromium mobility to Cambisols and Vertisols holding various amounts of this PTE in New Caledonia (Becquer et al., 2006, 2003; Fandeur et al., 2009; Houles et al., 2018; Isnard et al., 2016; Vincent et al., 2018). In addition, we have also followed the changes in chromium speciation (including redox) induced by laboratory-controlled heating of these soils, as well as of the Ferralsols previously studied (They et al., 2023), in order to get further insights on the actual mechanisms likely driving Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon soil heating. The results obtained allowed to evidence the contrasted sensitivity of Cr-rich Ferralsols, Cambisols and Vertisols from New Caledonia relative to Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon heating during a wildfire. Besides, they also allowed to emphasize a major control of chromium speciation and pH on the magnitude of Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon soil heating, suggesting that these two parameters might represent the major drivers of chromium reactivity and mobility in burned soils.

2. Materials and Methods

2.1. Study site and samples

New Caledonia is an Oceanian archipelago located about 3,200 km east of Australia and 2,400 km north of New Zealand. It is made up of a main island (“Grande Terre”), four islands along the East coast called the “Loyalty Islands”, one island in the south called “Isle of Pines”, and several small islands in the North called “Belep archipelago” (**Figure 1**). Thanks to its geological history, New Caledonia displays a large diversity of soils including Ferralsols, Acrisols, Cambisols, Vertisols, Leptosols and Regosols (**Figure 1**; Fritsch, 2012). In this study, nine surface soils (0-15 cm depth) spread across the archipelago were sampled (**Figures 1, SI-1 and SI-2**) with the aim to capture the diversity of these soils in terms of chemistry and

mineralogy (Houles et al., 2018; Vincent et al., 2018). The selected soils can be divided into three categories: Cambisols, Regosols and Vertisols developed on volcano-sedimentary rocks (hereafter called volcano-sedimentary soils or VS soils), Ferralsols and Cambisols developed on ultramafic rocks (hereafter called ultramafic soils or UM soils), and Al-rich Ferralsols developed on coral reef formation (hereafter called calcareous soils or CA soils) (**Figure SI-1 and SI-2; Table SI-1**).

Among these soils, Ferralsols are the most enriched in chromium and other PTE such as nickel, cobalt and manganese, particularly when they have developed on ultramafic rocks (*i.e.* peridotites; Becquer et al., 2003, 2006, Houles et al., 2018; Vincent et al., 2018). Soils developed on volcano-sedimentary settings such as basalts, diorites, micashists, cherts and flysches are less enriched in chromium and other PTE, although they can still show significant concentration. Finally, soils developed on coral reef formations are usually less enriched in chromium and other PTE. According to the data clustered by the Environmental Observatory of New Caledonia (<https://geoportail.oeil.nc/AlerteIncendies/>), the sampling sites have not been affected by wildfires during the 5 years that preceded sampling in 2013.

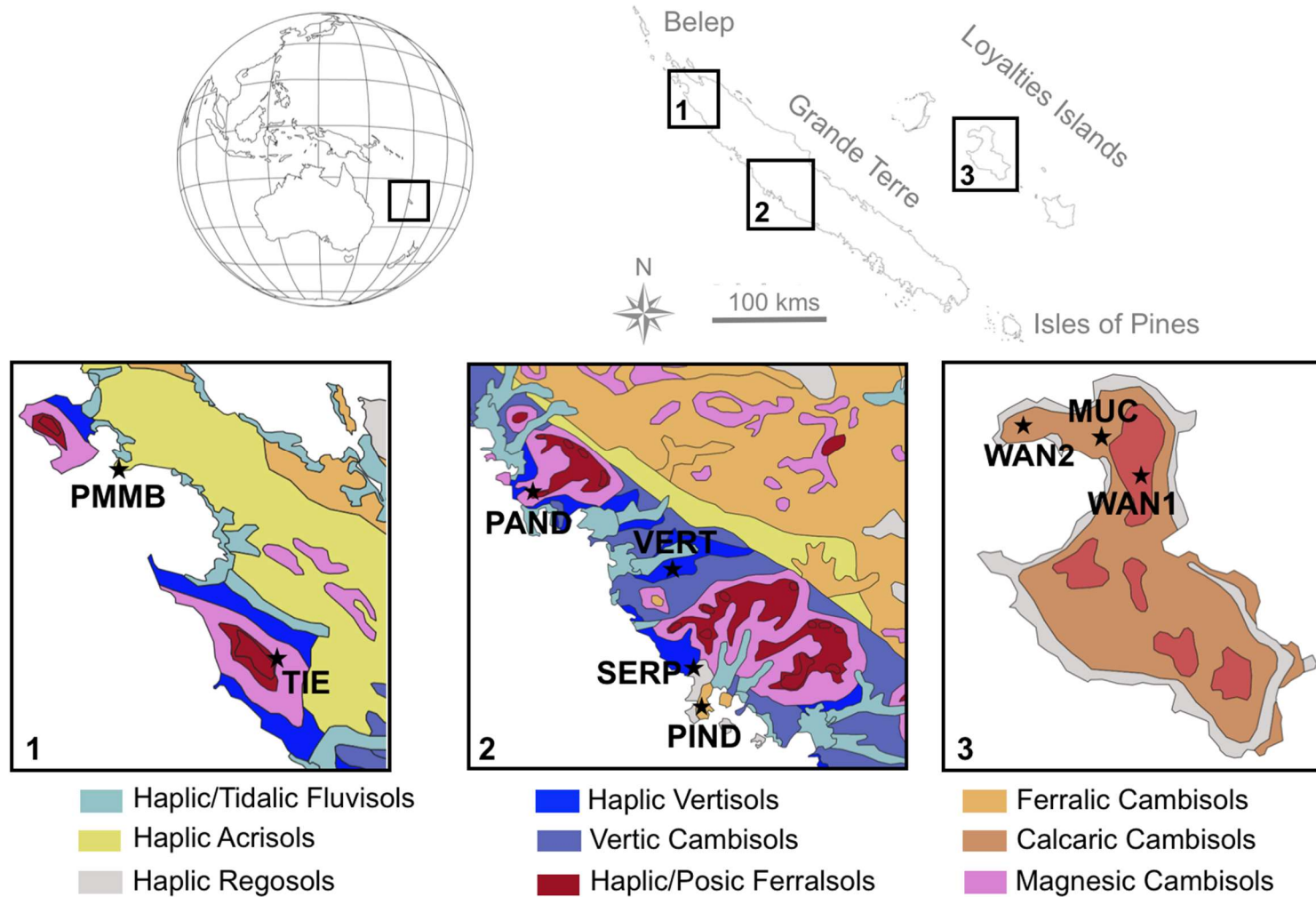


Figure 1 : Composite maps showing the location of New Caledonia at the global scale and the location of the nine studied soils at the local scale superimposed on the pedological map of New Caledonia (after Fritsch et al., 2012).

2.2. Soil preparation and thermal treatment

Soil samples were sieved to 2 mm and mechanically ground in an agate mortar. By increasing the reactivity of the studied soils, grinding is expected to provide an estimate of the maximum effect of heating on Cr(III) oxidation to Cr(VI) and enhanced chromium mobility. This effect was simulated in the laboratory by heating a fraction of the soil samples at 200°C, 400°C, and 600°C. Such a range of temperature is the one expected during wildfires at the sampled sites where the major type of vegetation was scrubland with limited fuelling biomass (Gomez et al., 2015). For each temperature, depending on the need for replicates, between 3g and 6g of soil were loaded in ceramic crucibles that were introduced in a pre-heated muffle furnace for 2 hours. After that heating time, the crucibles were removed from the furnace and leaved in a sand bed for air cooling.

2.3. Chemical and mineralogical analyses

Total concentrations of major and trace elements (Si, Mg, Ca, Na, K, P, Fe, Al, Mn, Ni, Cr, Co) were assessed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) after alkaline fusion. Analyses were performed with a Varian 730-ES (PerkinElmer®) at the ISO 9002 certified Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of the Institut de Recherche pour le Développement (IRD) in Noumea (New Caledonia). The organic carbon content (C_{org}) was determined with the potassium dichromate oxidation method (standard ISO 14235). The pH was measured using a VWR® pH meter after a 2-hour equilibration time on unheated soil suspensions made in ultra-pure water with a solid/liquid ratio of 1:5 (ISO 10390 standard). The mineralogical composition of the samples, before and after heating, was assessed by X-ray diffraction (XRD). Non-heated soil samples were analysed at Institut de Mineralogy, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMP) of Sorbonne University

(Paris, France) with an X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Co anti-cathode and an X'celerator detector. Each sample was analysed for 60 min in the spinner mode at a tension of 40 kV and intensity of 30 mA. Heated soil samples were analysed at Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) of the University of New Caledonia (Noumea, New Caledonia) with an AERIS (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Co anti-cathode and a PIXcel3D detector. Each sample was analysed for 25 min in the spinner mode at a tension of 40 kV and intensity of 15 mA.

2.4. Chemical extractions

Chromium mobility upon soil heating was assessed with a 0.01 M CaCl₂ solution, which is expected to mimic the soil solution (Houba et al., 2000). This extraction was performed in 15mL Falcon® tubes in a batch mode at a 1g/10mL solid/liquid ratio and with constant stirring for 2 hours. After each extraction, the tubes were centrifuged for 10 minutes at 3500 rpm and the supernatant was filtered through a 0.45 µm membrane. Filtered solutions were then stored at 4°C to prevent any evaporation before chemical analysis. Both total chromium and Cr(VI) concentrations were quantified in the filtered CaCl₂ extracts. Total chromium concentration was quantified by ICP-OES at LAMA (Nouméa, New Caledonia), while Cr(VI) concentration was quantified according to the diphenyl carbazide (DPC) colorimetric method (Bartlett, 1991) using a Lambda750 (PerkinElmer®) spectrophotometer at the Laboratoire de Spectroscopie de Noumea (IRD, Noumea, New Caledonia).

2.5. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy

Chromium speciation was characterized by XANES spectroscopy on a subset of six soils (*i.e.*, TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2), either non-heated or heated at 200, 400 and

600°C. Chromium K-edge bulk XANES data were collected at the SAMBA beamline (SOLEIL synchrotron, France) on samples prepared as self-supported films of powders resulting from finely hand-ground and homogenized pure samples or samples slightly diluted in cellulose. Data collection was performed in fluorescence mode at 25 K using a liquid He cryostat on the 5985-6000 eV range. For each spectrum, the energy of the incoming X-ray beam was calibrated by measuring the XANES spectrum of a Cr metal foil and setting the position of the first maximum of its first derivative to 5989 eV. For each sample, between 2 and 6 scans were needed to obtain data with an acceptable signal/noise ratio. Bulk data were merged, and further smoothed when necessary, using the ATHENA software. Quantitative analysis of Cr K-edge XANES spectra was done through a Linear Combination-Least Squares Fitting (LC-LSF) procedure performed with the ATHENA software on the first derivative of experimental data. In addition to this LC-LSF fitting procedure, the Cr(VI)/Cr(VI)+Cr(III) ratio in the studied soils was also quantified on the basis of the relative intensities of the pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV that are respectively related to Cr(III) and Cr(VI) (Huggins et al., 1999; Fandeur et al., 2009b). According to Huggins et al. (1999), the accuracy of this approach can be estimated to $\pm 3-5\%$.

3. Results and discussion

3.1. Chemical characteristics of the studied soils

Chromium concentration in the studied soils decreased from an average value close to 18,000 mg/kg in UM soils (*i.e.*, Ferralsols developed on ultramafic rocks) to an average value around 600-700 mg/kg in VS soils (*i.e.*, Cambisols and Vertisols developed on volcano-sedimentary rocks) and CA soils (*i.e.*, Al-rich Ferralsols developed on calcareous rocks; **Table 1**). One of the VS soils (*i.e.*, PMMB) showed a significant higher chromium concentration close

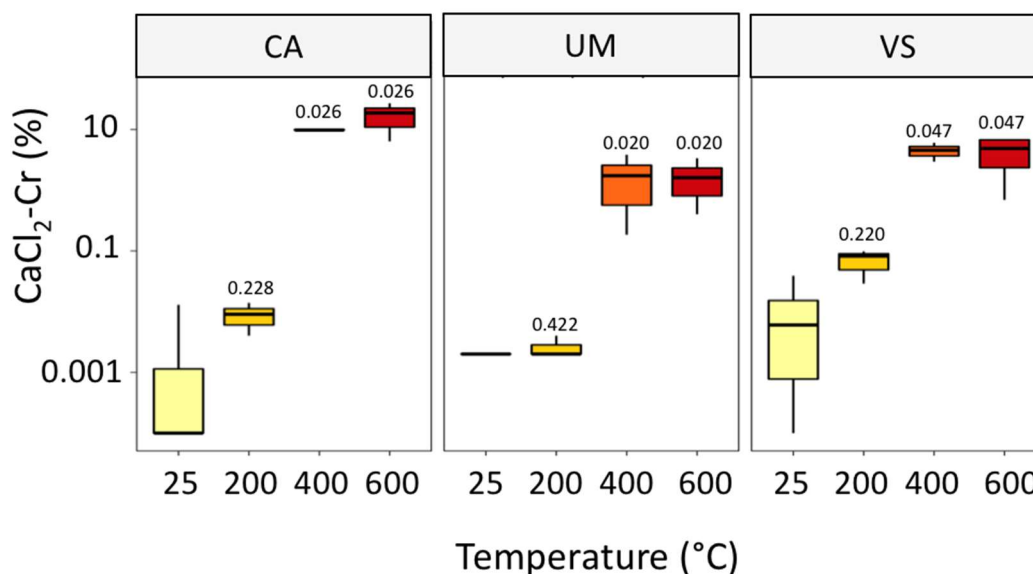
to 1500 mg/kg. Despite much lower values, this concentration pattern was similar for nickel and cobalt. By contrast, it was slightly different for manganese and iron whose average concentration in CA soils (*i.e.*, close to 4700 mg/kg and 14 wt%, respectively) was higher than in VS soils (*i.e.*, close to 1000 mg/kg and 7.5 wt%, respectively). However, the highest average manganese and iron concentration was still found in UM soils (*i.e.*, close to 10,000 mg/kg and 37 wt%, respectively). A different pattern was also observed for silicon whose average concentration was the highest in VS soils (*i.e.*, close to 25 wt%) compared to UM and CA soils (*i.e.*, close to 6 wt% and below 2 wt%, respectively). This variability was also found for magnesium whose average concentration was the highest in VS soils (*i.e.*, up to 3.9 wt%) compared to CA and UM soils (*i.e.*, below 2.4 wt% and 1.1 wt%, respectively). An additional important chemical characteristic of the studied soils was that average calcium and phosphorous concentrations were higher in CA soils (*i.e.*, close to 3.5 wt% and 9000 mg/kg, respectively) compared to VS soils (*i.e.*, below 2 wt% and around 160 mg/kg, respectively) and UM soils (*i.e.*, below 0.5 wt% and around 150 mg/kg, respectively). Aluminium concentration showed a similar pattern with the highest average value in CA soils (*i.e.*, close to 19 wt%) compared to VS and UM soils (*i.e.*, close to 6.5 wt% and 4.5 wt%, respectively). Finally, this pattern was also observed for organic carbon whose average concentration was the highest in CA soils (*i.e.*, close to 10 g/kg) compared to VS and UM soils (*i.e.*, close to 6 g/kg and 3 g/kg, respectively).

Table 1 : Chemical composition of the 0-10 cm horizons of the 9 studied soils. Concentration for Fe, Al, Si, Ca and Mg are given in wt%, while those for Cr, Mn, Ni, Co, Zn, P are given in mg/kg and those for Corg are given in g/kg.

Type	Soil	pH	(wt%)					(mg/kg)					Corg (g/kg)	
			Fe	Al	Si	Ca	Mg	Cr	Mn	Ni	Co	Zn		P
UM	TIE	5.47	50.5	4.40	1.73	0.02	0.22	16,082	17,210	2622	713.8	248.4	133.2	1.6
	PIND	6.87	25.0	5.03	14.4	0.57	1.05	20,641	4823	5107	408.1	93.3	158.1	6.8
	PAND	6.5	40.8	1.67	6.05	0.01	0.97	40,246	7054	4658	1201	318.7	107.3	0.9
VS	PMMB	6.22	5.91	5.42	28.5	0.11	3.94	1669	935.9	1669	112.5	65.6	122.5	3.5
	VERT	5.31	8.84	7.56	22.6	0.64	0.77	347.1	1084	46.9	50.3	187.8	195.7	6.9
	SERP	6.52	6.11	7.80	20.1	2.07	2.94	432.4	1292	188.1	55.1	121.2	287.9	8.4
CA	WAN1	7.65	13.6	19.9	0.75	5.25	2.24	645.8	3739	51.8	61.4	16.8	8969	7.9
	WAN2	6.77	14.9	18.9	3.13	1.45	0.28	539.5	5720	35.7	61.1	59.2	9789	13.3
	MUC	6.85	15.2	17.8	1.17	1.18	0.34	787.7	3376	58.2	53.9	64.8	6818	7.2

3.2. Heating effect on chromium mobility in the studied soils

Chemical extractions with a 0.01 M CaCl₂ solution allowed to assess the effect of thermal treatment on chromium mobility in the studied soils. The results obtained indicated a very low chromium mobility (*i.e.*, below 0.1 % of total chromium) in all non-heated soils and in all soils heated at 200°C (**Figure 2; Table SI-2**). By contrast, the soils heated at 400 or 600°C showed much larger chromium mobility. The highest fraction of mobile chromium ranged between 15 and 25% of total chromium in CA soils heated at 600°C, while it ranged between 10 and 15% of total chromium in the same soils heated at 400°C. This fraction ranged between 5 and 10% of total chromium in VS soils heated at 400 and 600°C and it was below 3% of total chromium in UM soils heated at 400 and 600°C.



• **Figure 2 : Boxplots of the fraction of mobile chromium (i.e., CaCl₂-extracted) in the studied soils. Each boxplot represents the values for 3 soils. The numbers above each boxplot correspond to the p-value of a Wilcoxon comparison test on mean values with respect to the non-heated soils (i.e., temperature = 25°C).**

These results indicated thus a marked increase of chromium mobility after heating the studied soils from 400°C. This trend was in agreement with the results of a previous study that reported an enhanced chromium exchangeability from 400°C in a Ferralsol-type soil (Burton et al., 2019a). Since exchangeable chromium was found to correspond to Cr(VI) in this latter study, such an occurrence of Cr(VI) was also checked in our CaCl₂-extracts. The results obtained indicated a very good correlation between the total fraction of CaCl₂-extracted chromium and that of CaCl₂-extracted Cr(VI) (i.e., $R^2 = 0.88$; **Figure 3; Table SI-2**), which confirmed that mobile chromium in heated soils from New Caledonia actually corresponded to Cr(VI). Moreover, the above-mentioned study on a heated Ferralsol-type soil (Burton et al., 2019a) assessed chromium exchangeability with a 0.01M KH₂PO₄ solution (Bartlett, 1991), which is not fully representative of the soil solution. By contrast, our study assessed chromium mobility with a 0.01M CaCl₂ solution, which is considered more representative of the soil solution (Houba et al., 2000). Considering that the studied soils are representative of the local

pedological diversity, the enhanced chromium mobility observed after heating these soils from 400°C emphasizes thus the high potential of Cr(VI) release upon wildfires across most of the landscapes of New Caledonia. In this regard, this study complements well a previous one that already highlighted the risk of wildfire-induced freshwater Cr(VI) pollution at ultramafic catchments in New Caledonia (They et al., 2023).

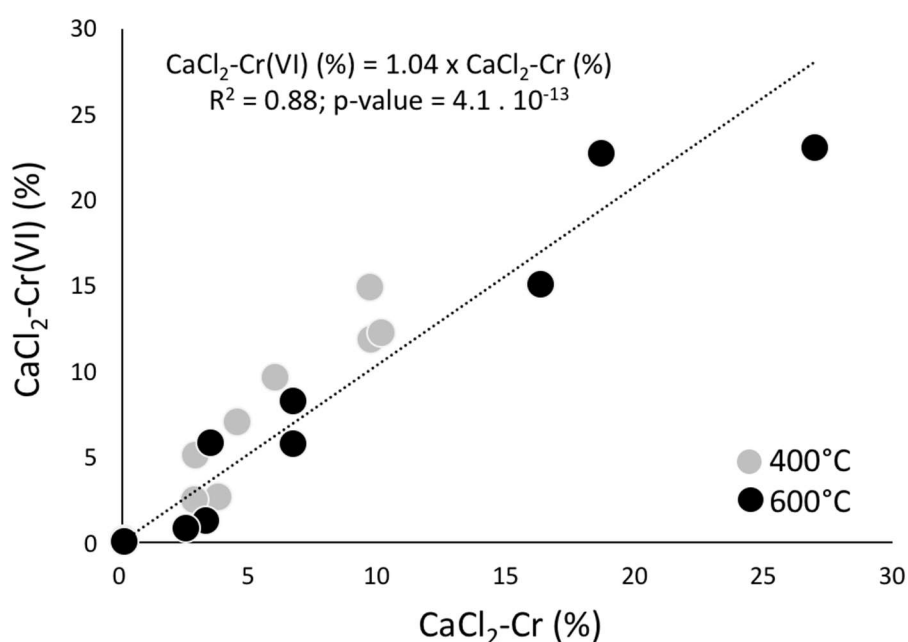


Figure 3: Correlation between total chromium and Cr(VI) in the CaCl₂ extracts. Standard deviations are within the dots size.

3.3. Mineralogical transformation of the studied soils upon heating

In addition to enhancing chromium mobility, heating the studied soils also induced significant changes in their mineralogical composition. In non-heated UM soils, the main Fe-oxyhydroxides identified was hematite α -Fe₂O₃ in TIE and goethite α -FeOOH in PIND and PAND (**Table 2; Figure SI-3**). This mineralogical composition is typical of Ferralsols developed on ultramafic rocks (Becquer et al., 2006; 2003; Fandeur et al., 2009). These soils also

contained minor amounts of magnetite Fe_3O_4 . Moreover, quartz SiO_2 and phyllosilicates such as talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ and smectite/vermiculite $(Na,Ca)(Mg,Fe,Al)_3(Si,Al,Mg)_4O_{10}(OH)_4.nH_2O$ were also detected in low amounts in PAND and PIND. In non-heated CA soils, the most abundant mineral species was boehmite $\gamma-AlOOH$, together with ankerite $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$ in WAN1 (**Table 2; Figure SI-3**). Other Al-bearing mineral species such as kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ and gibbsite $Al(OH)_3$ were also detected, but in lower amounts. Non-heated CA soils also contained minor amounts of goethite, hematite and maghemite Fe_2O_3 . Finally, non-heated VS soils mainly contained silicates, with quartz SiO_2 and plagioclases (albite $NaAlSi_3O_8$ / anorthite $CaAl_2Si_2O_8$) as the major mineral species in PMMB and VERT, and pyroxenes (enstatite $Mg_2Si_2O_6$ / ferrosilite $Fe_2Si_2O_6$) as the major mineral species in SERP (**Table 2; Figure SI-3**). These soils also contained significant amounts of phyllosilicates, with smectite/vermiculite in VERT and SERP, and talc and chlorite $(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ in PMMB.

Table 2 : Mineralogical composition of the samples (Ak=ankerite, Bh=boehmite, Ch=chlorite, Gt=goethite, Gi=gibbsite, Hm=hematite, Kl=kaolinite, Ma=magnetite, Mh=maghemite, Pg=plagioclases (albite/anorthite), Px=pyroxenes (enstatite/ferrosilite), Sm=Smectite, Sm-d=deshydrated smectite, Sr=serpentine, Sp=spinel, Ta=Talc)

Type	Soil	25°C	200°C	400°C	600°C
UM	TIE	Gt, Hm, Ma	Gt, Hm, Ma	Hm, Ma	Hm, Ma
	PIND	Qz, Gt, Ta, Sr,	Qz, Gt, Ta, Sr	Qz, Hm, Ta, Sr	Qz, Hm, Ta, Sr
	PAND	Gt, Hm, Qz, Sm, Py, Ta	Gt, Hm, Qz, Sm, Py, Ta	Hm, Qz, Sm-d, Py, Ta,	Hm, Qz, Sm-d, Py, Ta
VS	PMMB	Qz, Ch, Ta, Kl	Qz, Ch, Ta, Kl	Qz, Ch, Ta, Kl	Qz, Ch, Ta
	VERT	Qz, Sm, Pg	Qz, Sm, Pg	Qz, Sm-d, Pg	Qz, Sm-d, Pg
	SERP	Sm, Px, Qz, Sr	Sm, Px, Qz, Sr	Sm-d, Px, Qz, Sr	Sm-d, Px, Qz, Sr
CA	WAN1	Bh, Ak, Gt, Gi, Hm	Bh, Ak, Gt, Gi, Hm	Ak, Mh, Hm	Ak, Mh, Hm
	WAN2	Bh, Gi, Hm, Gt, Qz, Kl	Bh, Gi, Hm, Gt, Qz, Kl	Hm, Mh, Qz	Hm, Mh, Qz
	MUC	Bh, Gi, Gt, Hm	Bh, Gi, Gt, Hm	Hm, Mh	Hm, Mh

Upon heating from 200 to 600°C, XRD powder patterns of the soils that initially contained goethite (*i.e.*, TIE, PIND, PAND, WAN1, WAN2 and MUC) showed a progressive decrease of the peaks related to this mineral species and a concomitant increase of those related to hematite (**Table 2; Figure SI-3**). This well-known thermal transformation of goethite to hematite is usually marked by the disappearance of the XRD peaks related to goethite from 300°C due to the transformation of this mineral species into proto-hematite (Cornell and Schwertmann, 2003; Quintana et al., 2007). Although this latter mineral species was not identified on XRD powder patterns of heated soils, the XRD peaks related to goethite have completely disappeared after heating at 600°C (**Table 2; Figure SI-3**). In the presence of organic matter, goethite has also been shown to partially or fully transform into maghemite (Fe_3O_4) rather than hematite (Ketterings et al., 2000; Grogan et al., 2003; Perrier et al., 2006c; Eggleton and Taylor, 2008b; Terefe et al., 2008). The low amounts of maghemite detected from 400°C in some of the CA soils (**Table 2; Figure SI-3**) suggested that this transformation could have occurred in these soils where the total organic carbon concentration was significant (**Table 1**). By contrast, no maghemite could be detected in the other heated soils that globally showed a lower total organic carbon concentration (**Table 1**). Finally, the XRD peaks related to boehmite and gibbsite in CA soils disappeared from 400°C, while relatively broad diffraction peaks corresponding to a poorly crystallized phase appeared (**Table 2; Figure SI-3**). This evolution was in agreement with the known transformation of boehmite to alumina (Al_2O_3), which is expected to be fully achieved only around 800°C and is characterized by the formation of a poorly crystallized intermediate Al_2O_3 spinel phase around 400°C (De Souza Santos et al., 1996; Wang et al., 2006a).

The XRD patterns of the soils that initially contained phyllosilicates (*i.e.*, PIND, PAND, PMMB, VERT and WAN2) also showed some changes with heating. The XRD peaks related to

serpentine decreased from 400°C (**Table 2; Figure SI-3**). This thermal evolution is in agreement with previous studies that reported a first dehydroxylation step around 450°C, and then a full transformation to forsterite (Mg_2SiO_4) and enstatite (MgSiO_3) around 800°C (Cattaneo et al., 2003; Perrillat et al., 2005; Viti and Hirose, 2009; Gualtieri et al., 2012; Trittschack et al., 2012). A similar evolution was observed for the XRD peaks related to kaolinite in WAN2 (Table 2; Figure SI-3), in agreement with the known dehydration and transformation of this mineral species into meta-kaolinite around 400°C (Ptacek et al., 2010; 2011). The large XRD peak observed at low angle in some of the UM soils (PIND and PAND) and VS soils (VERT and SERP) and related to smectite disappeared from 400°C (**Table 2; Figure SI-3**). Actually, this peak shifted towards higher angle upon heating, a well-known behavior for this mineral species whose dehydration caused by heating reduces the characteristic $(0,0,l)$ interlayer distance from 14 Å to 9.4 Å (Brindley and Ali, 1950; Greene-Kelly, 1953). This effect of heating can sometimes result in the appearance of intermediate peaks from 400°C (Gavin and Chevrier, 2010), a phenomenon not observed in the studied soils. By contrast, talc that could be detected in non-heated PAND (UM soil) and PMMB (VS soil) showed a good thermal stability during heating, in agreement with other studies that reported a stability up to 800°C (Ketterings et al., 2000). Finally, other silicates (*i.e.*, quartz, pyroxenes and plagioclases) did not evolve upon soil heating, in agreement with the P-T stability diagrams of these mineral species (Gasparik, 2014; Stalder et al., 2001; Ulmer & Stalder, 2001; Swamy et al., 1994).

3.4. Heat-induced changes of chromium speciation in the studied soils

Linear combination least-square fitting (LC-LSF) analysis of the first-derivative of Cr K-edge XANES data collected on a subset of six soils (*i.e.*, TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) allowed to identify chromite, goethite and clay minerals as the major Cr-bearing mineral

species before heating (**Figures 4 and SI-4; Table SI-3**). The relative contribution of these mineral species to chromium speciation varied from one soil type to the other. The contribution of chromite to chromium speciation was the highest around 50% in UM soils, while it was close to 35% in one of the VS soils (PMMB) and around 5% in the other (VERT) and in CA soils. The contribution of goethite to chromium speciation was the highest between 70 and 80 % in CA soils, while it ranged between 20 and 30% in the other soils. Finally, the contribution of clay minerals to chromium speciation was the highest around 70 % in one of the VS soils (VERT), while it was close to 35 % in the other (PMMB), around 20-25% in UM soils and in one of the CA soils (WAN2) and 15% in the other (WAN1). The results obtained on UM and CA soils were in agreement with those from previous studies that reported chromite and goethite as the major Cr-bearing mineral species in Ferralsols from New Caledonia, Brazil, Sri Lanka, China or Greece (Oze et al., 2004, 2007; Becquer et al., 2006; Fandeur et al., 2009a; Botsou et al., 2022). In the same way, the results obtained on VS soils were in agreement with those from previous studies that emphasized the significant contribution of silicates to chromium speciation in Cambisols and Leptosols from USA, France, Poland and Italy (Kaupenjohann and Wilcke, 1995; Soubrand-Colin et al., 2007; Caillaud et al., 2009; Rascio et al., 2022).

LC-LSF analysis of the first-derivative of the Cr K-edge XANES data collected on the subset of six soils heated at 200, 400 and 600°C allowed to emphasize the heat-induced changes in chromium speciation (**Figures 4 and SI-4; Table SI-3**). A first result of this analysis was that chromium speciation in the soils heated at 200°C did not change significantly from that in the non-heated soils. By contrast, heating the studied soils at 400°C or 600°C LC-LSF induced significant changes in chromium speciation. After heating at these temperatures, the contribution of hematite to chromium speciation ranged between 20 and 35% in CA and VS

soils, while it was close to 15% in UM soils. The contribution of chromite to chromium speciation ranged between 40 and 60% in these two latter soils and in one of the VS soils (PMMB), while it ranged between 10 and 25% in the other VS soil (VERT) and in CA soils. Finally, the contribution of clay minerals to chromium speciation was the highest between 40 and 55% in one of the VS soils (VERT), while it ranged between 20 and 35% in the other soils.

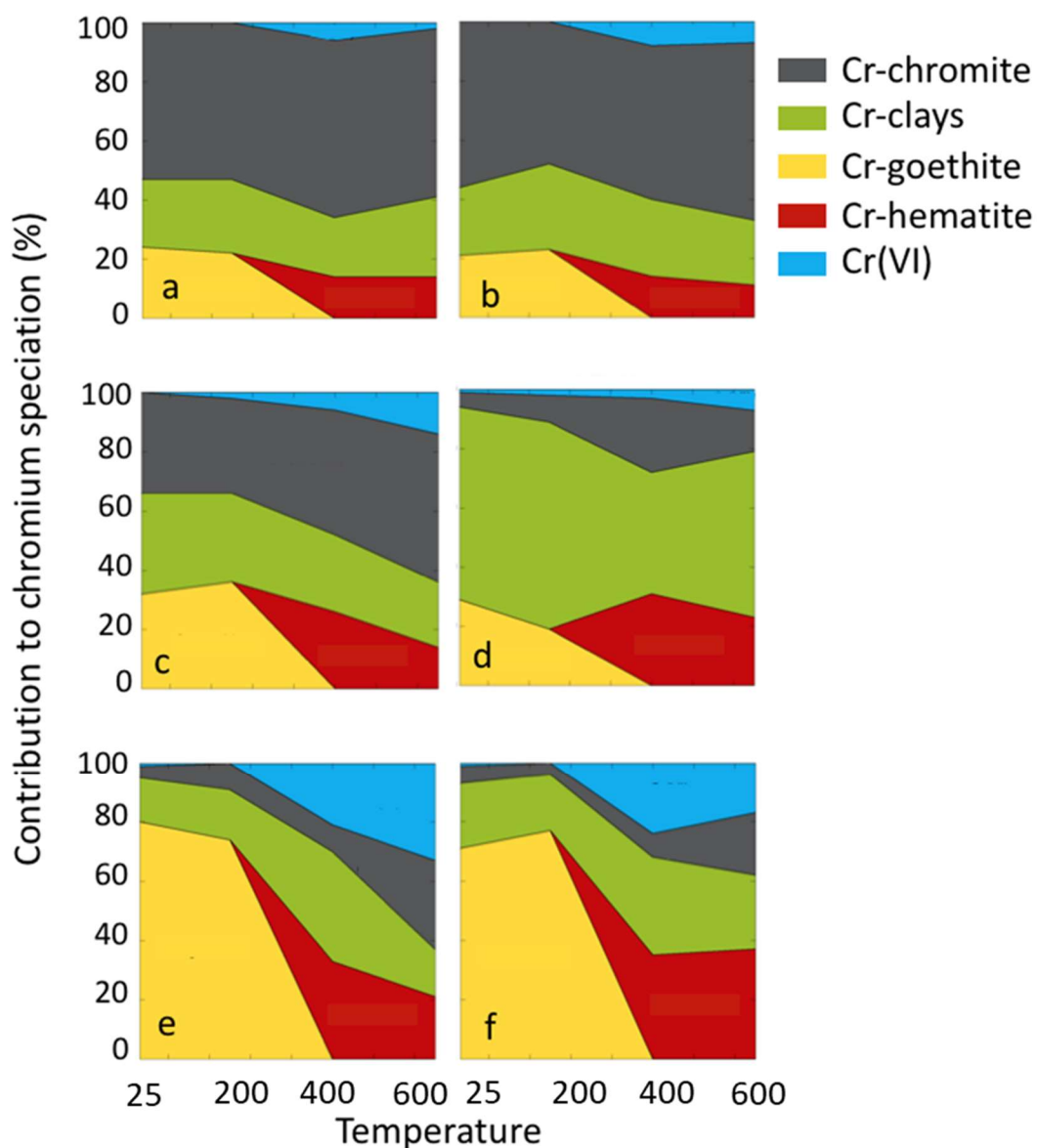


Figure 4 : Temperature-dependence speciation of chromium retrieved from the LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra collected on the subset of six soils before (25°C) and after heating at 200, 400 and 600°C. a : Posic Ferralsol (TIE), b : Ferralic Cambisol (PIND), c : Leptic Cambisol (PMMB), d : Haplic Vertisol (VERT), e : Gibbsic Ferralsol (WAN1), f : Gibbsic Ferralsol (WAN2).

These results thus indicated a shift of chromium speciation from Cr-bearing goethite to Cr-bearing hematite as the major heat-induced change in the studied soils (**Figure 4; Table SI-3**). Such a shift is not surprising regarding the known thermal transformation of goethite into hematite (Cornell and Schwertmann, 2003; Quintana et al., 2007) and the known capacity of Cr(III) to structurally incorporate in hematite (Sileo et al., 2007). In addition to this shift of chromium speciation from Cr-bearing goethite to Cr-bearing hematite, LC-LSF analysis of the first-derivative of Cr K-edge XANES data also suggested an enhanced contribution of chromite to chromium speciation with increasing heating temperature in CA soils. This latter point could indicate a possible partial transformation of Cr-bearing goethite to chromite upon heating of these soils, in agreement with the recently proposed formation of chromite upon heating at 500°C in a Cr-impacted agricultural soil from Italy (Rascio et al., 2022).

3.5. Confirmed heat-induced Cr(III) oxidation to Cr(VI) across various soil types

One important result of the LC-LSF analysis of the first-derivative of Cr K-edge XANES data was the lack of detection of Cr(VI) in the non-heated soils and in the soils heated at 200°C, while this chromium species could be detected in variable amounts in all the soils heated at 400 or 600°C (**Figure 4; Table SI-3**). After heating at 400°C, the highest fraction of Cr(VI) ranged between 20 and 25% in CA soils, while it ranged between 5 and 10% in UM soils and in one of the VS soils (PMMB) and was below 5% in the other VS soil (VERT). After heating at 600°C, the highest fraction of Cr(VI) was close to 35% in one of the CA soils (WAN1), while it was close to 15% in the other (WAN2) and in one of the VS soils (PMMB) and close to 5% in the other VS soil (VERT) and in UM soils. These fractions of Cr(VI) quantified by LC-LSF analysis of the first-derivative of Cr K-edge XANES data were further confirmed by detailed analysis of the pre-

edge region of these data. These latter data showed an increasing intensity of the pre-edge peak related to Cr(VI) (*i.e.*, 5994 eV) compared to that related to Cr(III) (*i.e.*, 5990 eV) between the non-heated and the heated soils (**Figure 5**). Comparison with synthetic mixtures of Cr^{III}₂O₃ and Cr^{VI}O₃ indicated a fraction of Cr(VI) below 2% in all the non-heated soils and below 5% in all the soils heated at 200°C (**Figure 5; Table SI-4**). By contrast, this fraction was close to 5% in the UM soils (TIE and PIND) heated at 400°C and 600°C, while it increased from 5% to 15% in the VS soils (PMMB and VERT) heated at 400 and 600°C and from 15 to 20% in the CA soils (WAN1 and WAN2) heated at 400 and 600°C. Comparison of the fraction of Cr(VI) quantified by these two approaches yielded a very good correlation (*i.e.*, $R^2 = 0.89$; $p\text{-value} = 2.8 \cdot 10^{-15}$; **Figure SI-5; Tables SI-3 and SI-4**).

These results indicated thus a Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon heating in all the studied soils, with a marked effect from 400°C. This trend confirmed the findings of our previous study, which already emphasized Cr(III) oxidation to Cr(VI) in Ferralsols developed on ultramafic settings in New Caledonia (They et al., 2023). Such a temperature-induced Cr(III) oxidation to Cr(VI) was also previously highlighted in a Ferralsol-type soil from Australia heated from 200 to 800°C (Burton et al., 2019a). Interestingly, the highest fraction of Cr(VI) measured in this soil was close to 30%, a value similar to that measured in one of our Ferralsols (WAN1) heated at 600°C. However, our study yielded further insights on the importance of the heat-induced Cr(III) oxidation to Cr(VI) since it showed that this reaction is not limited to Ferralsols but can also concern Cambisols, Vertisols and Regosols. The occurrence of Cr(VI) in burned soils might thus be more ubiquitous than currently considered worldwide. This latter point raises the question of the potential threat of wildfires to freshwater systems at the global scale since the fractions of Cr(VI) quantified in the heated soils were also found to correlate with those in

CaCl₂ extracts (*i.e.*, $R^2 = 0.75$; $p\text{-value} = 1.7 \cdot 10^{-6}$; **Figure SI-6**), emphasizing the high mobility of Cr(VI) in heated soils.

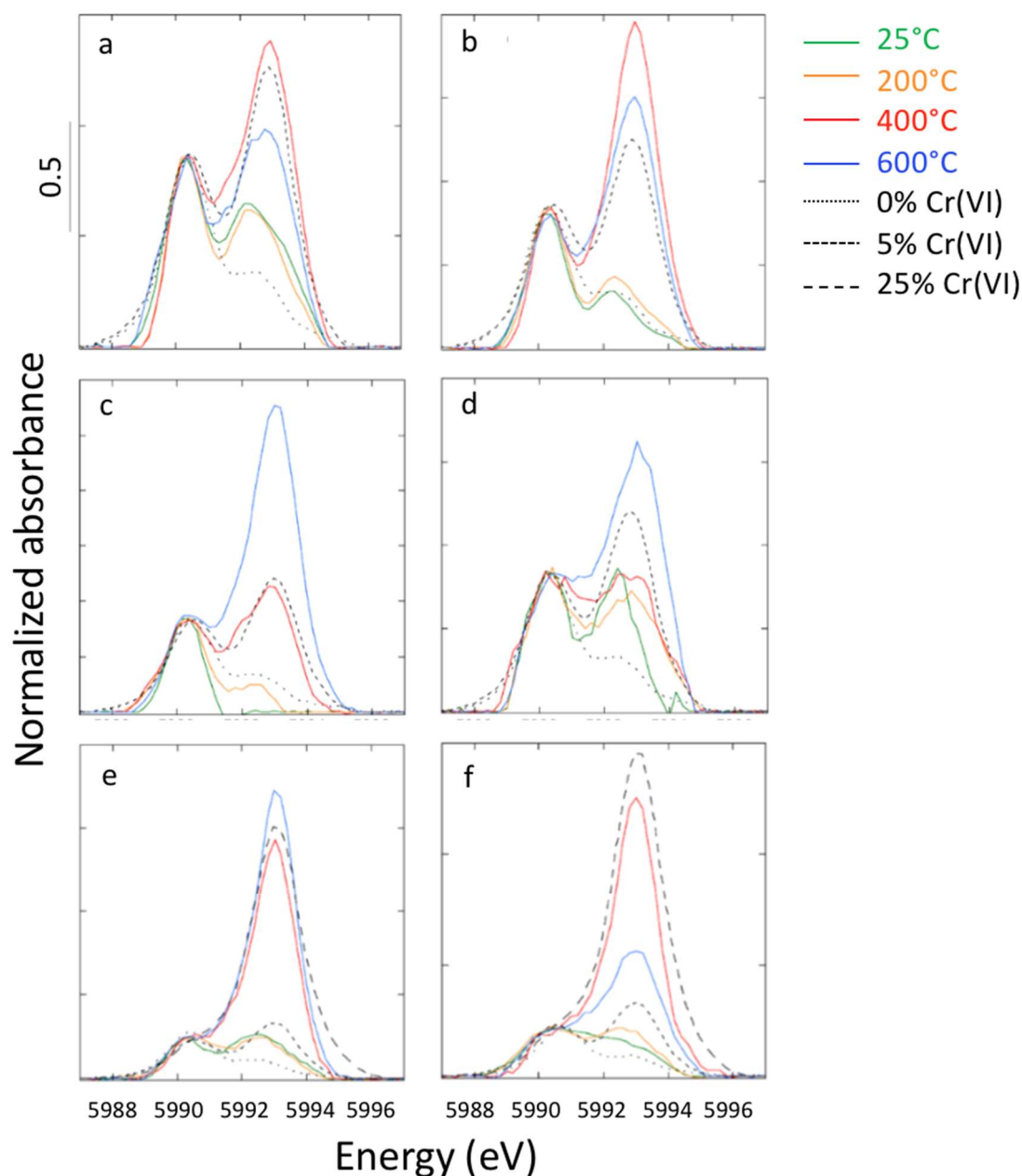


Figure 5 : Pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on the Cr K-edge XANES spectra collected on the subset of six soils before (25°C) and after heating at 200, 400 and 600°C. a : Posic Ferralsol (TIE), b : Ferralic Cambisol (PIND), c : Leptic Cambisol (PMMB), d : Haplic Vertisol (VERT), e : Gibbsic Ferralsol (WAN1), f : Gibbsic Ferralsol (WAN2). The pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on the Cr K-edge XANES spectra collected on synthetic mixtures of Cr^{III}₂O₃ and Cr^{VI}O₃ containing 0, 5 and 25 % Cr(VI) are also shown for comparison (see Fandeur et al., 2009 for detailed information on these model compounds).

3.6. Goethite/hematite thermal transformation as the major driver of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils

The above-mentioned ubiquitous character of Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon soil heating might be related to the common contribution of Cr(III)-bearing Fe-(hydr)oxides to chromium speciation in soils (Becquer et al., 2003, 2006; Fandeur et al., 2009a; Garnier et al., 2013; Botsou et al., 2022). Indeed, previous studies reported up to 65% and 95% Cr(III) oxidation from Cr(III)-substituted amorphous Fe-oxyhydroxides, goethite, hematite or ferrihydrite heated at 400°C and 600°C, respectively (Burton et al., 2019a, 2019b). By contrast, the highest fraction of Cr(VI) measured in our study ranged from 20 to 35% in CA soils heated at 400 and 600°C. However, our Cr K-edge XANES data also indicated that the soils showing the highest fraction of Cr(VI) also contained the largest fraction of Cr(III) hosted by goethite (*i.e.*, between 70 and 80 % of total Cr) before heating. In addition, XAS data collected on these soils also showed the largest difference between the fraction of Cr(III) hosted by goethite before heating and that of Cr(III) hosted by hematite after heating at 400 or 600°C. This latter comparison suggested that the goethite/hematite thermal transformation could have been a major driver of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils. In order to test this hypothesis, the fraction of free Cr(III) that would have been available to be oxidized to Cr(VI) upon soil heating was estimated by comparing the difference between the fraction of Cr(III) hosted by goethite in the non-heated soils and that hosted by hematite in the soils heated at 400 or 600°C (Equation 1).

$$Cr(III)_{free} = [(Cr(III)_{goethite}^{non-heated} - Cr(III)_{hematite}^{400^{\circ}C \text{ or } 600^{\circ}C}) / (Cr(III)_{goethite}^{non-heated})] \times 100 \quad (1)$$

Further comparison of this fraction of free Cr(III) with the XAS-derived fraction of Cr(VI) in the soils heated at 400 and 600°C yielded a good correlation (*i.e.*, $R^2 = 0.76$; $p\text{-value} = 2.2 \cdot 10^{-7}$; **Figure 6**), which confirmed that the fraction of Cr(VI) formed in the soils heated at 400 and 600°C depended on the fraction of free Cr(III). Since this latter fraction corresponded actually to the fraction of Cr(III) that did not shift from goethite to hematite upon soil heating, these results support our hypothesis that the goethite/hematite thermal transformation was a major driver of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils.

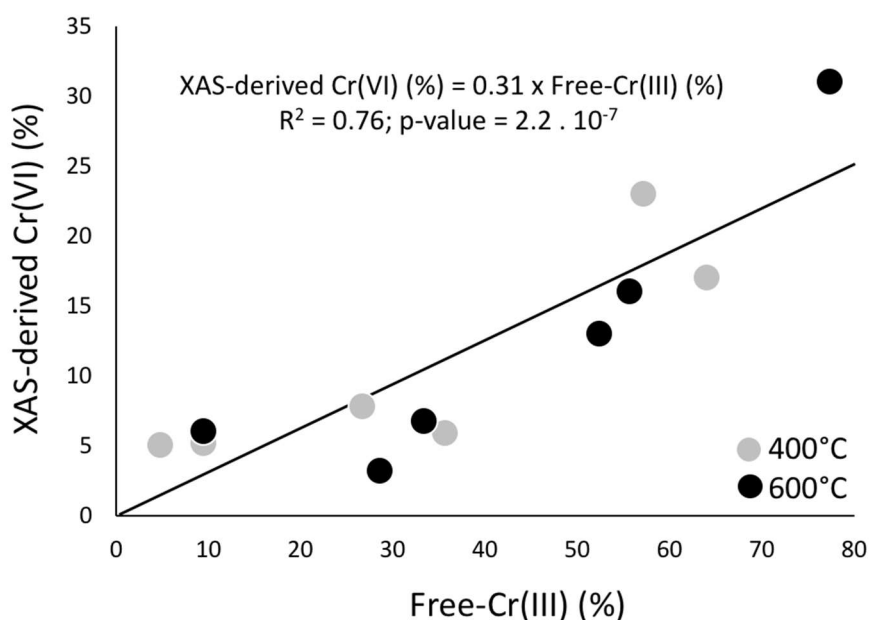


Figure 6 : Correlation between the XAS-derived fraction of Cr(VI) and the fraction of free-Cr(III) (*i.e.*, the fraction of Cr(III) that did not shift from goethite to hematite upon soil heating, as defined by Equation 1) in the soils heated at 400 and 600°C.

3.7. Soil organic matter and pH as possible additional drivers of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils

In soils, the Cr(III)/Cr(VI) ratio results from an equilibrium between oxidative and reductive reactions. A fraction of Cr(VI) formed from Cr(III) oxidation during soil heating could thus be reduced back to Cr(III) upon reductive reactions. Although Fe(II)-bearing minerals could play

a major role in specific soil conditions (Fendorf, 1995; Buerge and Hug, 1997; Li et al., 2016; Bibi et al., 2018; Bishop et al., 2019; Lv et al., 2019; Joe-Wong et al., 2021), the major driver of reductive reactions in soils is organic matter (Richard and Bourg, 1991; Fendorf, 1995; Xiao et al., 2012; Aldmour et al., 2019). This parameter could thus counter-balance Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils. However, if active, this effect would likely depend on the temperature since organic matter is known to thermally decompose gradually, with a first organic labile fraction that is mineralized between 200 and 300°C, a second more stable organic fraction that is mineralized between 300 and 450°C and a last organo-clay fraction that is mineralized between 450 and 550°C (Plante et al., 2009). In the soils heated at 200°C, organic matter is thus expected to have not been significantly altered. Although the formation of Cr(VI) appeared to be limited because of a lack of goethite/hematite thermal transformation at this temperature, it could thus potentially have reduced back to Cr(III) any fraction of Cr(VI) that would have been formed upon heating. In this regard, the low amounts of Cr(VI) measured in the soils heated at 200°C could be partly explained by such a backward reduction of Cr(VI) by organic matter after thermal oxidation of free Cr(III) (*i.e.*, the fraction of Cr(III) that did not shift from goethite to hematite upon soil heating). This hypothesis has already been proposed to explain the lack of Cr(VI) detection in a Ferroalsol-type soil heated at 200°C (Burton et al., 2018a). By contrast, the possible reductive effect of organic matter on Cr(VI) formed from oxidation of Cr(III) above 400°C is less obvious because this soil component is expected to have been significantly mineralized at this temperature. The large increase of Cr(III) oxidation to Cr(VI) observed from heating the studied soils at 400°C could thus be partly explained by a lack of backward reduction of Cr(VI) by organic matter after thermal oxidation of free Cr(III). This lack of counter-balancing reductive effect of organic matter could also partly explain the fractions of Cr(VI) quantified in the soils heated at 600°C.

Despite this possible contribution of organic matter to the fraction of Cr(VI) formed upon soil heating, no clear correlation could be obtained between these two parameters. By contrast, a quite good correlation (*i.e.*, $R^2 = 0.52$; $p\text{-value} = 8.4 \cdot 10^{-3}$; **Figure 7**) was observed between the XAS-derived fraction of Cr(VI) in the soils heated at 400 and 600°C and the pH measured in the corresponding non-burned soils. This latter result suggests that increasing pH could have favoured Cr(VI) formation in heated soils. At a first order, this hypothesis could appear not fully supported by previous studies that reported inhibited Cr(III) oxidation by Mn-oxides at pH above 5-6 (Fendorf and Zasoski, 1992; Fendorf, 1995; Kim et al., 2002; Feng et al., 2006). However, these studies were not performed in real soil conditions and enhanced Cr(III) oxidation by Mn-oxides in soils incubated at pH 6 compared to pH 4 was reported (Feng et al., 2006; Reijonen and Hartikainen, 2016). In addition, soil pH has also been shown to influence the oxidizing capacity of Mn-oxides by driving their Mn(IV)/Mn(III) ratio (Negra et al., 2005). Finally, the proposed enhanced Cr(VI) formation at higher pH in the heated soils would also be supported by the decrease in the kinetic of Cr(VI) reduction for increasing pH reported from laboratory controlled incubation experiments (Yang et al., 2022). Although less obvious than the fraction of Cr(III) that did not shift from goethite to hematite upon soil heating, these considerations suggest that pH could also have contributed to the formation of Cr(VI) in the heated soils investigated in this study.

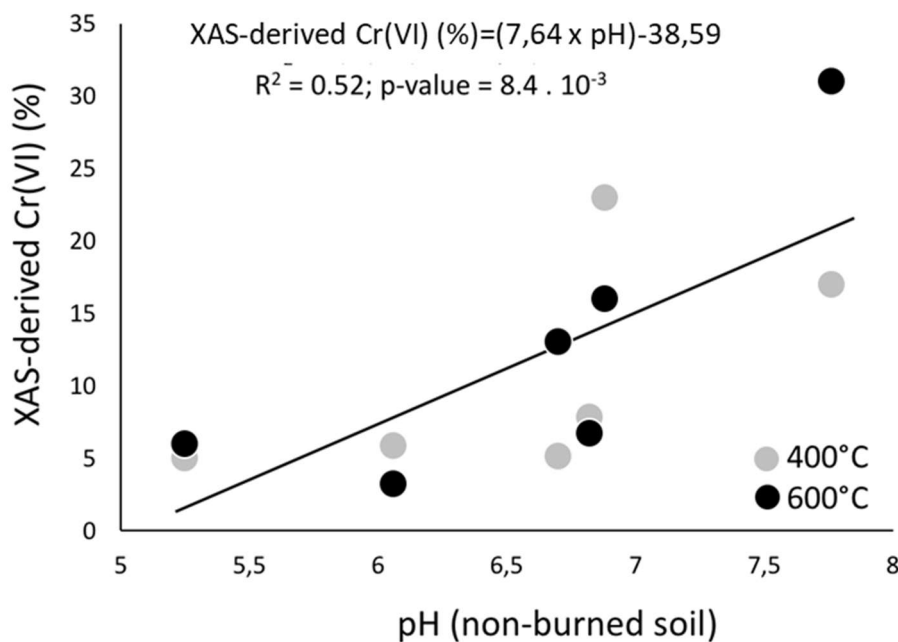


Figure 7 : Correlation between the XAS-derived fraction of Cr(VI) in the soils heated at 400 and 600°C and the pH measured in the corresponding non-burned soils.

4. Conclusion

The results of this study indicate that Cr(VI) can be formed from oxidation of Cr(III) from 400°C in a set of Ferralsols, Cambisols, Vertisols and Regosols from New Caledonia showing contrasted chemical and mineralogical characteristics. Besides our previous study that was limited to Ferralsols developed on ultramafic rocks (They et al., 2023), these results suggest that this reaction might be more ubiquitous than currently considered. From a mechanistic point of view, our results emphasize the influence of chromium speciation on the magnitude of Cr(III) oxidation to Cr(VI) upon soil heating. In this regard, the fraction of Cr(III) initially hosted in goethite in the non-heated soils and not incorporated in hematite after the thermal transformation of goethite to hematite appears as a major driver of Cr(III) oxidation to Cr(VI) in heated soils. This reaction appears to be enhanced with increasing pH. By contrast, organic matter can counter-balance the heat-induced Cr(III) oxidation by reducing Cr(VI). However,

this latter effect can only be expected on a limited temperature range since this soil component begins to thermally decompose from 250-300°C. From an environmental point of view, an important result of this study is the confirmation that most of Cr(VI) in heated soils is highly mobile (*i.e.*, extractable with a 0.01M CaCl₂ solution that mimic the soil solution). Since the soils investigated in this study encompass a large part of the pedological diversity from New Caledonia, our results thus suggest that the risk of wildfire-induced freshwater Cr(VI) pollution in this French overseas territory might concern a large set of drinking water catchments. This latter point should be further investigated. Beyond the single case of New Caledonia, such investigation should be engaged at the global scale in order to better assess the potential consequences of wildfires on the quality of freshwater systems worldwide.

5. Acknowledgements

This work was supported by funding from the Centre National de Recherche Technologique sur le nickel et son environnement under the *CHRONICK* project (grant CNRT CSF 7PS2017). Soil samples collection was done under the *ADASPIR* project funded by the Agence Nationale de la Recherche (grant ANR-12-ADAP-0017-01-03). The authors are indebted to Vincent Robert, Leocadie Jamet, Anne Desnues, Stephanie Berne and Felise Liufau for ICP-OES measurements at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of Institut de Recherche pour le Developpement (IRD) Noumea (New Caledonia).

Supplementary information

Table SI-1. Location, description and classification of the nine studied soils

Category	Site name	Location and GPS coordinates	Soil description WRB classification
Ultramafic (UM)	TIE	Colluvium bottom UM regolith (Tiebaghi) S 20°28'19.20"; E 164°15'35.16" (alt 69 m)	Red pisolithic soil Posic Ferralsol
	PAND	Colluvium bottom UM regolith (Koniambo) S 21° 01' 58.80" E164° 46' 40.97" (alt 31 m)	Red-brown soil Abruptic Ferralsol
	PIND	West coast, Pindaï peninsula, East Nepoui S 21° 19' 55.45" E164° 58' 19.24" (alt 65 m)	Orange-brown soil Ferralic Cambisol
Volcano-sedimentary (VS)	PMMB	West coast, Golone peninsula, Poum Malabou S 20° 17' 32.56"; E 164° 05' 22.60" (alt 48 m)	Brown gravel-rich soil Leptic Cambisol (magnesian)
	VERT	West coast, Pouembout S 21° 07' 59.59"; E 164° 54' 55.64" (alt 16 m)	Black clayey soil Haplic Vertisol
	SERP	West coast, Pouembout S 21° 10' 27.74"; E 164° 52' 40.47" (alt 75 m)	Brown clayey soil Haplic Regosol (magnesian)
Calcareous (CA)	WAN1	Atoll's central plateau, Wanaham (Lifou) S 20° 44' 43.56"; E 167° 13' 17.88" (alt 31 m)	Orange-brown soil Gibbsic Ferralsol (magnesian)
	WAN2	Atoll's central plateau, Wanek (Lifou). S 20° 44' 49.33"; E 167° 05' 00.86" (alt 41 m)	Red-brown soil Gibbsic Ferralsol (humic)
	MUC	Atoll's central plateau, Muaweng (Lifou). S 20° 44' 57.54"; E 167° 09' 09.34" (alt 40 m)	Brown soil Gibbsic Cambisol

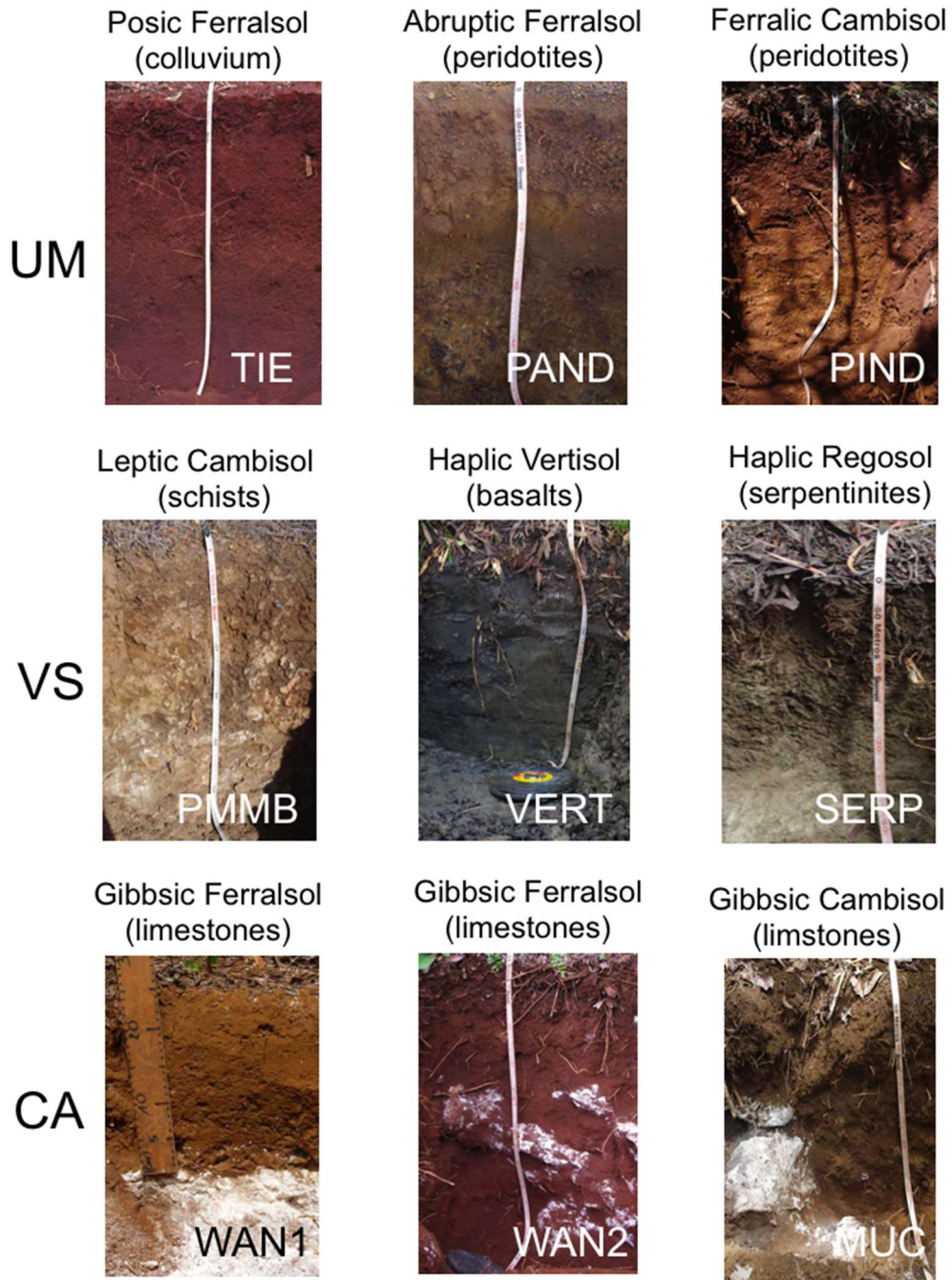


Figure SI-1. Pictures of the nine studied soils.

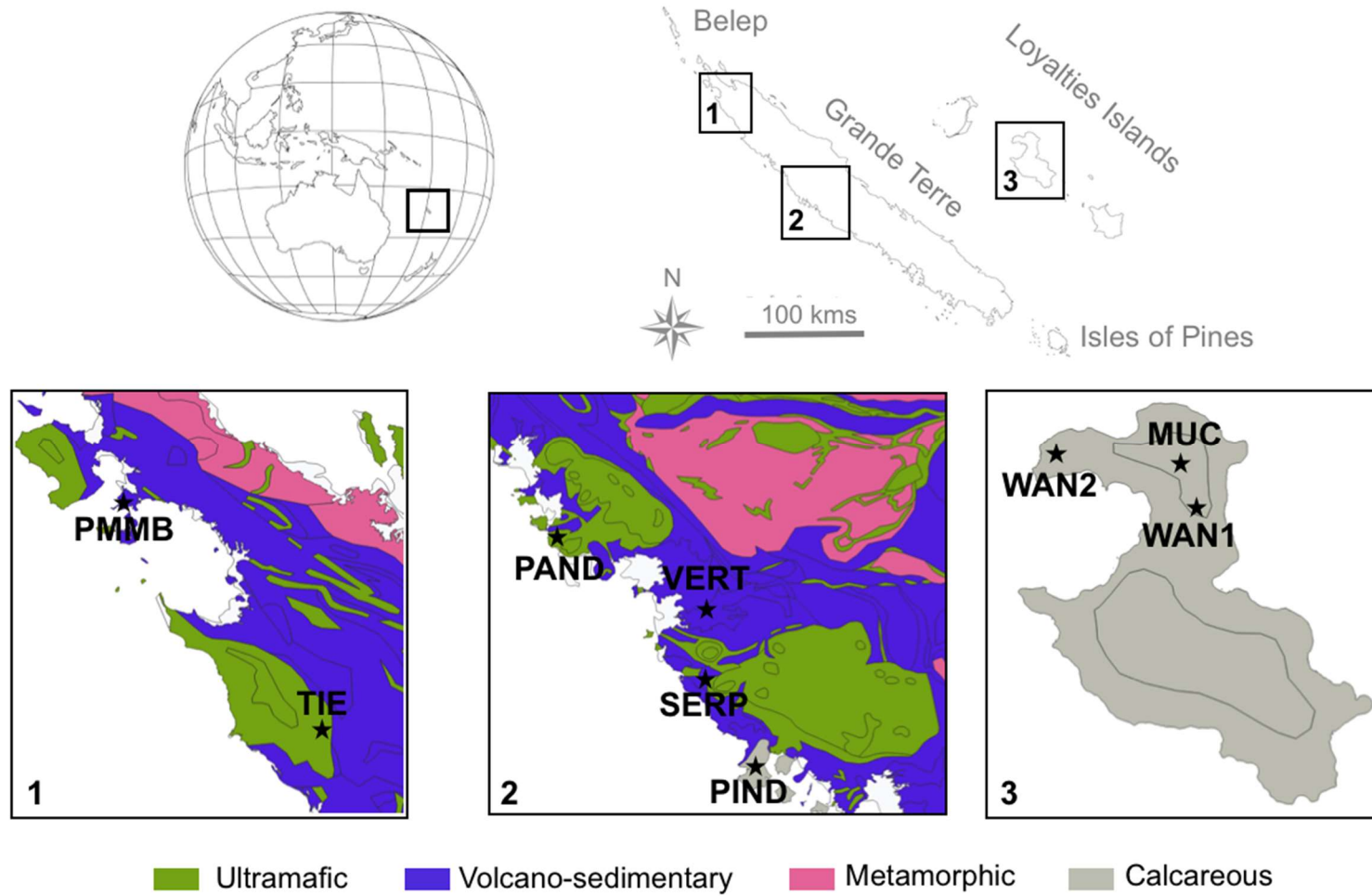


Figure SI-2. Composite maps showing the location of New Caledonia at the global scale and the location of the nine studied soils at the local scale superimposed on the simplified geological map of New Caledonia (after Maurizot et al., 2012).

Table SI-2. Fractions of total Cr quantified by ICP-OES and Cr(VI) quantified by the diphenyl carbazide colorimetric method (Bartlett, 1991) in the CaCl₂ extracts from the nine studied soils (*i.e.*, TIE, PIND, PAND, PMMB, VERT, SERP, WAN1, WAN2 and MUC), before (25°C) and after heating at 200, 400 and 600°C.

1.

Type	Soil	Total Cr (%)				Cr(VI) (%)			
		25°C	200°C	400°C	600°C	25°C	200°C	400°C	600°C
UM	TIE	0.0	0.0	0.2	0.2	nd ⁽¹⁾	nd	0.2	0.1
	PIND	0.0	0.0	3.8	3.4	nd	nd	2.7	1.4
	PAND	0.0	0.0	2.9	2.6	nd	nd	2.5	1.3
VS	PMMB	0.0	0.0	6.1	6.8	nd	nd	9.7	5.8
	VERT	0.0	0.1	4.6	6.8	nd	nd	7.1	7.3
	SERP	0.0	0.1	2.9	3.5	nd	nd	5.1	4.8
CA	WAN1	0.0	0.0	9.7	27.0	nd	nd	14.9	23.1
	WAN2	0.0	0.0	10.2	18.7	nd	nd	12.3	22.7
	MUC	0.0	0.0	9.8	16.4	nd	nd	11.8	15.1

⁽¹⁾ Not determined (total Cr concentration below the detection limit of the method; Bartlett, 1991).

Chapitre III

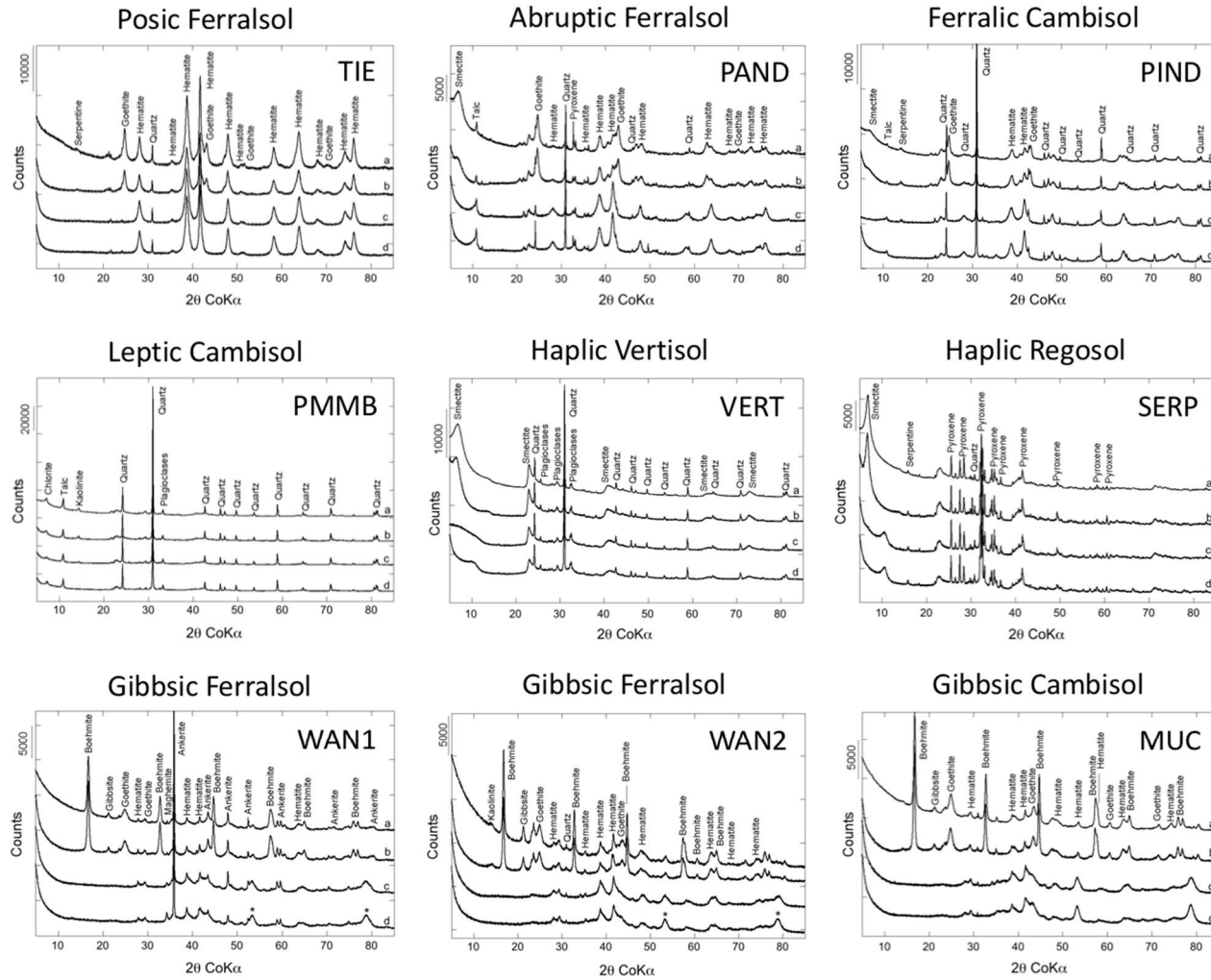


Figure SI-3. Powder XRD patterns of the nine studied soils before (a) and after heating at 200°C (b), 400°C (c) and 600°C (d).

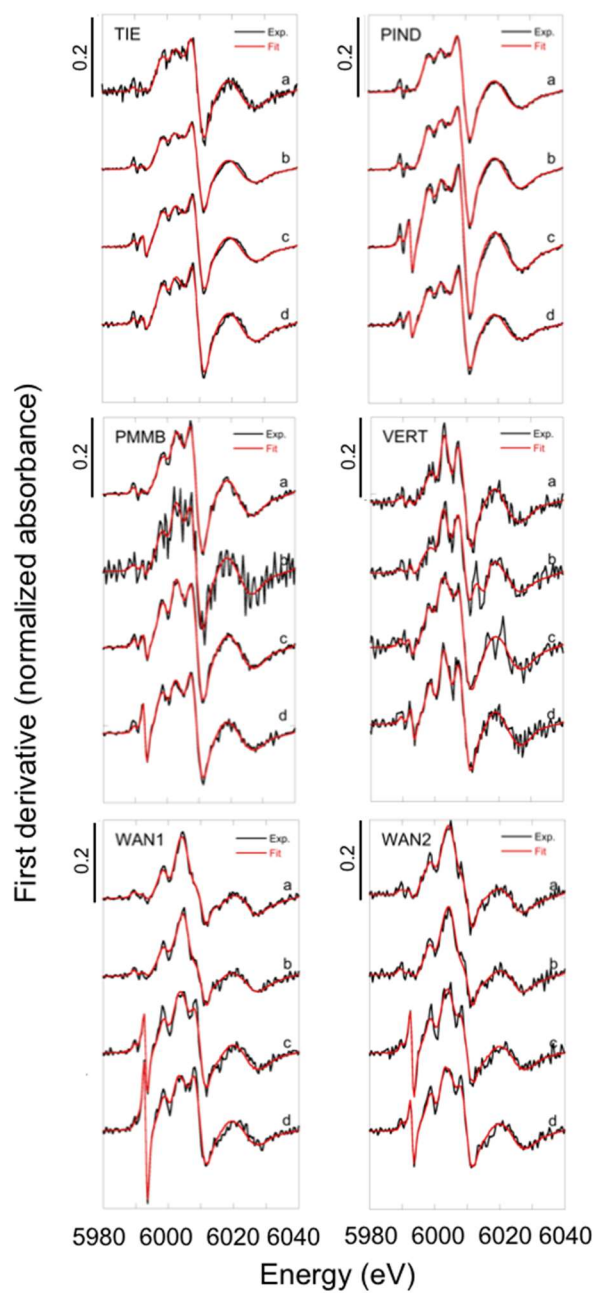


Figure SI-4. Experimental (black) and LC-LSF analysis (red) of the first-derivative of Cr K-edge XANES spectra collected on the subset of six soils (*i.e.*, TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) before (a) and after heating at 200°C (b), 400°C (c) and 600°C (d).

Table SI-3. Relative contribution of chromite Cr-bearing goethite, Cr-bearing hematite, Cr-bearing clay minerals and Cr^{VI}O₃ to chromium speciation in the subset of six soils (*i.e.*, TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) as quantified by LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra.

Type	Soil	Chromite	Goethite	Hematite	Clays	Cr(VI)
UM	TIE 25	53	24	00	23	00
	TIE 200	53	22	00	23	02
	TIE 400	60	00	14	20	06
	TIE 600	57	00	14	26	03
	PIND 25	56	21	00	23	00
	PIND 200	47	23	00	29	01
	PIND 400	52	00	14	26	08
	PIND 600	60	00	11	22	07
VS	PMMB 25	34	32	00	34	00
	PMMB 200	32	36	00	31	01
	PMMB 400	42	00	26	27	05
	PMMB 600	50	00	14	23	13
	VERT 25	05	29	00	66	00
	VERT 200	09	19	00	69	03
	VERT 400	25	00	31	39	05
	VERT 600	14	00	23	57	06
CA	WAN1 25	04	80	00	16	00
	WAN1 200	08	74	00	15	03
	WAN1400	12	00	33	38	17
	WAN1 600	15	00	21	33	31
	WAN2 25	06	71	00	23	00
	WAN2 200	04	77	00	18	01
	WAN2 400	09	00	36	32	23
	WAN2 600	21	00	37	26	16

Table SI-4. Fraction of Cr(VI) quantified in the subset of six soils (i.e., TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) either by LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra or relative intensities of the pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on Cr K-edge XANES spectra.

Type	Soil	Cr(VI) (%) LC-LSF approach				Cr(VI) (%) Pre-edge approach			
		25°C	200°C	400°C	600°C	25°C	200°C	400°C	600°C
UM	TIE	0.0	2.0	6.0	3.0	2.0	2.0	5.5	3.5
	PIND	0.0	1.0	8.0	7.0	0.0	0.0	9.5	6.5
VS	PMMB	0.0	1.0	5.0	13.0	0.0	0.0	5	14.5
	VERT	0.0	3.0	5.0	6.0	3.5	3.5	3.5	7.0
CA	WAN1	0.0	3.0	17.0	31.0	3.5	3.5	24.5	27.0
	WAN2	0.0	1.0	23.0	16.0	2.0	2.5	23.5	9.5

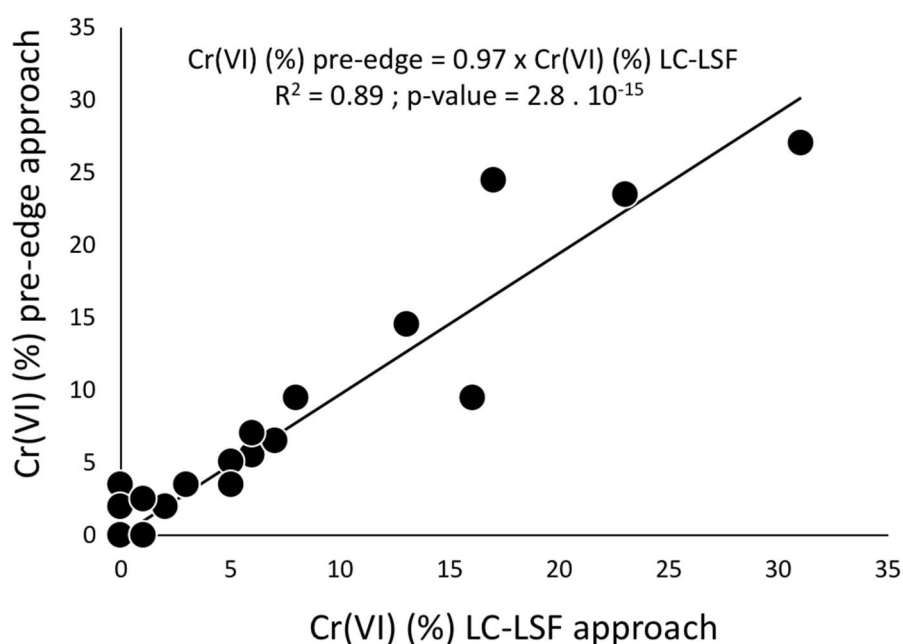


Figure SI-5. Correlation between the fraction of Cr(VI) quantified in the subset of six soils (i.e., TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) either by LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra or relative intensity of the pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on Cr K-edge XANES spectra.

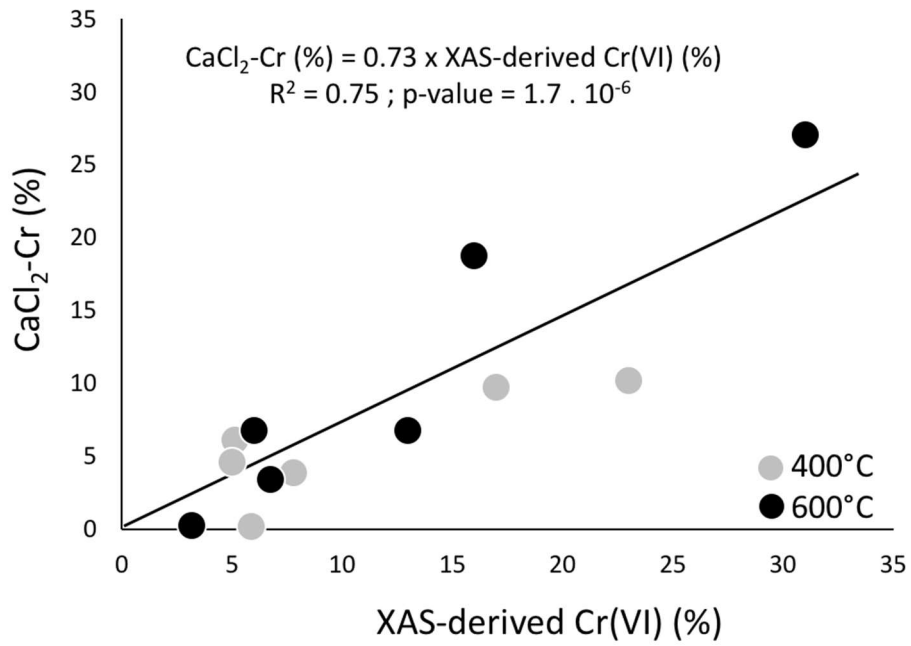


Figure SI-6. Correlation between the fraction of Cr(VI) quantified in the subset of six soils (*i.e.*, TIE, PIND, PMMB, VERT, WAN1 and WAN2) by LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra and in the CaCl₂ extracts by the diphenyl carbazide colorimetric method (Bartlett, 1991).

Chapitre IV

Contamination en nickel d'un captage
d'eau potable en raison de la formation
de sols sulfatés acides après un épisode
de feu en Nouvelle-Calédonie

Des concentrations en nickel largement supérieures à la norme de l'OMS fixée à 70 µg/L sont apparues au niveau d'un captage d'Alimentation en Eau Potable (AEP) à l'île des Pins au Sud de l'archipel après le passage des feux (Gentien, 2017). En 2019, des feux se sont propagés dans les forêts de *Pinus Caribaea* situées sur Ferralsols et ont également brûlé la végétation et les sédiments d'une doline en amont du captage AEP. Ces zones humides sont fréquemment rencontrées dans les bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie mais leur fonctionnement géochimique est encore mal compris malgré l'existence de quelques études antérieures (Trescases, 1975; Jeanpert et al., 2016; Bargier et al., 2017). Le **Chapitre IV** est une approche holistique qui repose sur l'étude des processus géochimiques et minéralogiques entraînant un changement de spéciation solide et une forte mobilisation du nickel dans les sédiments de la doline à la suite du passage des feux, expliquant ainsi l'apparition de cette contamination dans le continuum doline-creek-captage AEP.

Nickel contamination of drinking water catchment due to the formation of acid sulphate soils after a wildfire in New Caledonia

Gaël Thery¹, Cécile Quantin¹, Damien Calmels¹, Julie Jeanpert², Guillaume Morin³, Emmanuelle Montarges-Pelletier⁴, Elora Bourbon³, Isabelle Kieffer⁵, Pierre Genthon^{6,7}, Farid Juillot^{3,6}

¹ *Geosciences Paris-Saclay (GEOPS), Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8148, Orsay, France*

² *Service Géologique de Nouvelle-Calédonie (SGNC), Noumea, New Caledonia*

³ *Institut de Mineralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, MNHN, ERL IRD 206, Paris, France*

⁴ *Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), CNRS, Vandœuvre-les-Nancy, France*

⁵ *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), The European Synchrotron, Grenoble, France*

⁶ *Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Noumea, New Caledonia*

⁷ *HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, UMR 050, Montpellier, France*

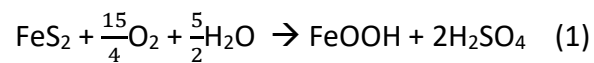
1. Introduction

Every year, more than 30 % of the continental area is threatened by wildfires and 650 million ha of forest burn (Giglio et al., 2010; Chuvieco et al., 2018). These events are highly influenced by natural climatic variability such as El Niño/Southern Oscillation, but their occurrence and intensity are increasing with climate change (Cai et al., 2012, 2014; Trenberth et al., 2014; Goss et al., 2020; Cui et al., 2023). During a wildfire, the temperature can range from 450°C to 700-800°C, with local peaks above 1400°C depending on oxygen and biomass availability (DeBano et al., 1998; Bertschi et al., 2003; Ormeño et al., 2009; Saura-Mas et al., 2010). The heat can propagate downwards over several tens of centimeters in the soil and transform or destroy organic matter, as well as mineral species such as Fe-Mn-Al (hydr)oxides and phyllosilicates (Ulery et al., 1996; Ketterings et al., 2000; Grogan et al., 2003; Perrier et al., 2006b; Terefe et al., 2008; Kavouras et al., 2012). Since these soil components are the main hosts for trace metals, wildfires are considered to cause enhanced trace metals release in freshwater systems (Smith et al., 2011; Bladon et al., 2014; Burton et al., 2016; Abraham et al., 2017).

This potential effect of wildfires on trace metals release in water bodies can be especially marked in geological settings that are naturally enriched in trace metals, such as ultramafic landscapes (They et al., 2023). Among these landscapes, New Caledonia is an archipelago in the Southwest Pacific that is confronted to wildfires every year, with an estimated burned area of 50,000 ha per year (i.e. 3 % of the territory). The occurrence of these wildfires increases in September-December during the transition from the dry-cool season to the wet-warm season, and it is amplified during El Niño meteorological conditions due to rainfall anomalies (Barbero et al., 2011; Dumas et al., 2013; Moron et al., 2013). Wildfires in

New Caledonia frequently disseminate in scrubland across Ferralsols developed on peridotites (Jaffré et al., 1997, 1998; Fritsch, 2012; Curt et al., 2015; Gomez et al., 2015). In these soils, nickel and chromium occur at very high concentrations (up to 10,000 and 40,000 mg/kg, respectively) and the major Cr- and Ni-hosting mineral species are iron (hydr)oxides such as chromite, goethite and hematite (Becquer et al., 2006; Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012; Houles et al., 2018; Vincent et al., 2018). Upon erosion, these mineral species can accumulate in dolines, which are characteristic features of pseudo-karstic geological settings frequently observed in the southern part of New Caledonia (Trescases, 1975; Jeanpert et al., 2016; Bargier et al., 2017; Jeanpert, 2017). As an illustration, a previous study reported average chromium and nickel concentrations of 29977 ± 14116 mg/kg and 364 ± 243 mg/kg, respectively, in the sediments of four dolines in this ultramafic landscape (Bargier et al., 2017). Besides their significant chromium and nickel contents in agreement with the surrounding lateritic cover, the sediments of these dolines also contained significant amounts of sulphur (i.e., average concentration of 3460 ± 1744 mg/kg) that could indicate potential sulfidic accumulation at depth. However, some studies have highlighted the risk of Acid Sulphate Soils (ASS) formation in case of wildfires in such sulfidic wetland settings (Horwitz and Sommer 2005; Fitzpatrick et al., 2014; Blake et al., 2021). Acid Sulphate Soils are sulfidic soils or sediments that acidified after partial or complete oxidation of pyrite (FeS_2) (Equation 1), the most common sulphide mineral species in their anoxic horizons (Dent et al., 1995; Fitzpatrick et al., 2008, 2009, 2017b; Mosley et al., 2014b, 2014a; Leyden et al., 2016; Karimian et al., 2018). Although mainly related to marine waters in coastal areas, AAS can also develop in inland water bodies (i.e., streams, ponds, shallow lakes) with a possible acidification leading to a strong acidification of the soil/sediment solution that can further extend to nearby freshwater systems (Fitzpatrick et al., 2011; Mosley et al., 2014b, 2014a; Karimian et al., 2017;

Blake et al., 2021). Because of this acidity, mineral species in ASS are can be dissolved and their associated major and trace elements are released in the soil/sediment solution where they can further combine to precipitate new minerals such as iron oxyhydroxysulphates like jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) or schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), as well as salts like gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), upon water evaporation during prolonged drought. Due to their high solubility some of those minerals, as well as their related major and trace elements, can be further involved in dissolution/precipitation cycles upon alternative wet and dry conditions (Mosley et al., 2014; Leyden et al., 2016; Karimian et al., 2017).



These observations raise the question of the potential impact of wildfires on ASS formation in the Ni-rich dolines that are widespread in the lateritic ultramafic landscapes of southern New Caledonia, with a special concern on the possible induced nickel contamination of related freshwater systems. The aim of the present study was to contribute to this topic by assessing the nickel contamination at a drinking water catchment at Ile des Pins, an island in the southern part of the archipelago, where nickel concentrations were found to exceed the World Health Organization guideline for drinking water quality (WHO-GDWQ) of 70 $\mu\text{g/L}$ after a drought and wildfire sequence that partly burned a forest of *Pinus Caribaea* and the vegetation of a doline upstream. To reach our objective, we have first characterized the chemistry, mineralogy and crystal-chemistry of the sediments at the burned doline and in the surrounding burned and unburned soils. We have then tried to trace the origin of dissolved nickel across the studied ultramafic wetland landscape in order to further identify the geochemical processes that are likely responsible for the enhanced nickel concentration measured at this drinking water catchment.

2. Materials and methods

2.1. Study site

New Caledonia is a French archipelago in South Pacific located approximately 3,200 km East of Australia and 2,400 km North of New Zealand. The archipelago is made of a main island called “Grande Terre”, four Loyalty islands (Ouvéa, Lifou, Tiga, Maré), the Belep archipelago, the Ile des Pins and several small inhabited islets. The present study focused on the Ile des Pins, which is a South-East extension of the Peridotite Nappe on “Grande Terre” (Guillon et al., 1986; Sevin et al., 2020). The island is made of a serpentinized harzburgite core surrounded by an uplifted coral reef and covered by lateritic materials of ca. 10 to 15 meters in thickness (Guillon et al., 1986). The studied ultramafic wetland landscape is located in the North-East of the island. It is made of several dolines (**Figure 1**), which drain to a drinking water catchment (DWC) through a 150-200 m long creek (**Figure 1**). Between 2002 and 2019, the *Pinus Caribaea* species has colonized the studied wetland landscape and has totally replaced the native endemic vegetation made of *Acacia spirorbis* and *Melaleuca quinquenervia* (Kohler, 1984) in the southern part of the largest doline (**Figure S1** and **Figure S2**). In 2019, the Ile des Pins faced a severe drought due to El Nino climatic conditions and 90 % of the studied wetland landscape burned (**Figure S1**). According to the data clustered by the Environmental Observatory of New Caledonia (OEIL) (<https://geoportail.oeil.nc/AlerteIncendies/>) and field observations (**Figure S2** and **Figure S3**), wildfires spread in the *Pinus caribaea* forest and across the largest doline, while the native forest remained mostly preserved (**Figure S3**). The spring of Oumagne, supposedly supplied by groundwater and located about 500 meters away from the studied DWC, was used as a reference for non-impacted water (**Figure 1**).

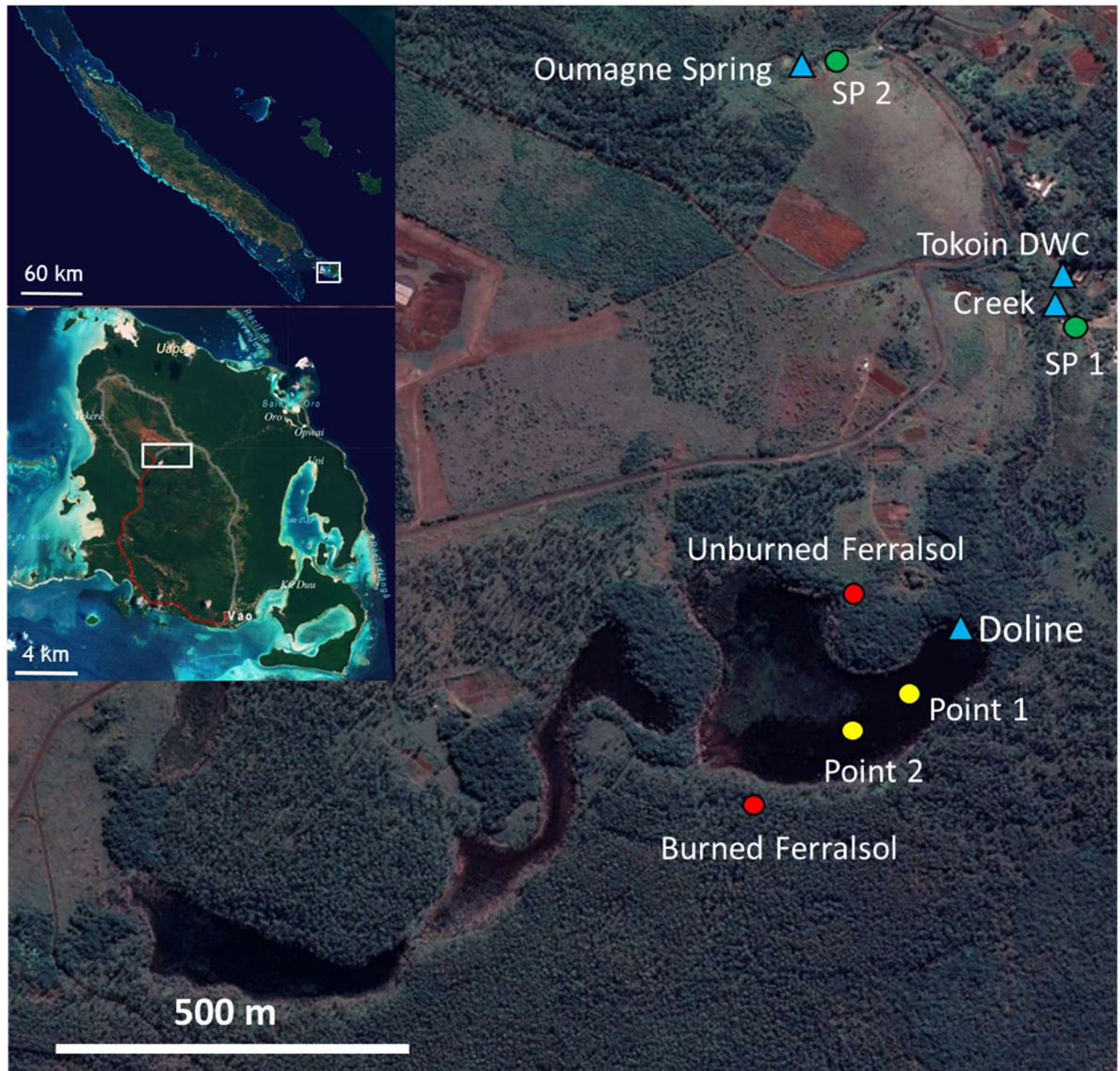


Figure 1 : Location of the Tokoin watersheds (source : <https://georep.nc/>). Dots and triangles correspond to soil/sediment and water samples, respectively. SP1 and SP2 are the two sampled serpentinized peridotites.

2.2. Solid samples

2.2.1. Sampling and preparation

The sediments collected in the doline were sampled during the dry season in November 2020. These sediments have undergone pedogenesis and can be considered as Gleysols (WRB, 2014). At this time, the doline was totally dry and evidences of the bushfire that occurred a year before were still visible (**Figure S3**). Three sediment layers were collected at each sampling point (0-5 cm, 10-15 cm, 20-25 cm). Sediment samples were then freeze-

dried and sieved to 2 mm. Two Ferralsols were also sampled nearby the doline, one in the burned Pinus forest and the other in the unburned original forest (**Figure 1**). For each soil, two horizons were collected (0-5 cm and 25-35 cm) to emphasize the potential impact of wildfire in depth. Finally, two samples of serpentinized peridotites (SP1 and SP2) were collected 500 m and 800 m away from the studied to serve as a reference for the local ultramafic bedrock (**Figure 1**).

2.2.2. Chemical analyses and selective extractions

The concentration of major and trace elements (Ca, Mg, Na, K, P, Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, S) was quantified by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) with a Varian 730-ES (PerkinElmer®) after alkali fusion. Total organic carbon (C_{org}) and nitrogen (N_{org}) contents were determined following the Walkley-Black and Kjeldahl methods, respectively. All these analyses were performed on the finely ground <2 mm fraction of the samples at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of the Institut de Recherche pour le Développement (IRD) at Noumea (New Caledonia).

In a first set of measurements, the pH of the studied Gleysols and Ferralsols was measured in deionized water with a solid/solution ratio of 2/5 using a VWR® pH-meter after an equilibration time of 30 minutes. In a second set of measurements, the pH of the sediment was measured with a solid/solution ratio of 1/1 after an equilibration time of 30 minutes and 8 weeks to classify the different horizons of the Gleysols according to previous studies (Fitzpatrick et al., 2011; Isbell and National Committee on Soils and Terrain, 2016).

Non-specifically adsorbed cations were extracted from the studied soil and sediment samples with a 0.01 M $CaCl_2$ solution that is expected to mimic the ionic strength of the soil solution after a rain event (Houba et al., 1990, 2000). These extractions were performed at a

solid/solution ratio of 1/10 and after an equilibration time of 2 hours upon constant stirring. To further evaluate the solubility/stability of the mineral species in the surface layers of the studied sediments, a second extraction was performed at a solid/solution ratio of 1/10 during 1 hour upon constant stirring. After each extraction, the solution was centrifuged 30 minutes at 5,000 g and filtered through a 0.22 μm cellulose acetate membrane. Major and trace elements concentrations in the filtered CaCl_2 extracts were quantified by ICP-OES at LAMA. In addition, Ni and Mg concentrations in the filtered water extracts were quantified by Atomic Absorption Spectrometry with a Varian AA240FS Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer at Geoscience Paris Saclay (GEOPS - Université Paris Saclay – Saclay - France). Finally, an aliquot of the filtered water extract was gently evaporated at 50°C in an open-air furnace in order to mimic the natural process of water evaporation at the studied doline.

2.2.3. Mineralogical analysis

Mineralogical characterization of the ground sediments and serpentinized peridotite aliquots was performed by X-ray diffraction (XRD). Analyses were performed at Institut de Mineralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC - Sorbonne University – Paris - France) with an X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Co anti-cathode and an X'celerator detector. Each sample was analysed during 4 hours on a 5-120°2 θ range (0.04°2 θ step) in the spinner mode at a tension of 45 kV and intensity of 40 mA. The studied soil samples were analysed at Geosciences Paris Saclay (GEOPS - Université Paris Saclay - Orsay - France) with an X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Cu anti-cathode. Each sample was analysed during 4 hours on a 5-80°2 θ range (0.017°2 θ step) in the spinner mode at a tension of 45 kV and intensity of 40 mA.

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations and analyses were carried out using an EVO MA-10 (Zeiss®) equipped with an XFlash 410 detector at the Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). The Bruker Quanta 200 125 eV energy dispersive spectrometry (EDS) detection system was used to obtain the semi-quantitative composition of the phases and thus identify the nickel-bearing phases. The analyses were carried out at an electron acceleration voltage of 15 kV. Prior to these observations and analyses, the samples were embedded in resin and polished. The serpentinised peridotites were observed and analysed in the form of thin sections using a Phenom ProX Desktop (Thermo Fisher Scientific®) at the GEOPS laboratory (Université Paris-Saclay). These observations and analyses were carried out at an electron acceleration voltage of 15 kV. Transmission Electron Microscopy (TEM) observations and analyses were carried out using a JEM - ARM 200F Cold FEG (JEOL®) at the Institut Jean Lamour, Université de Lorraine (Nancy, France). These observations and analyses were carried out at a current of 10 nA and an electron acceleration voltage of 20 keV. The samples were first suspended in an ethanol solution, a drop of which was then placed on a carbon-coated copper grid and evaporated.

2.2.4. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy

Nickel K-edge EXAFS spectra were collected on the beamline BM16 FAME-UHD at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) for a selection of sediment and soil samples. A synthetic $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ sample was also analysed to serve as model compound for hexahydrite. Soil and sediment samples were prepared as 5 mm diameter pellets of finely ground and homogenised pure powders. The $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ model compound was mixed with cellulose. The pellets were placed in a sample holder and covered with a Kapton tape. Data were collected at 10 K using a Si(620) monochromator on the 8300 to 8600 eV energy range. Data collection was performed in

fluorescence mode for the soil and sediment samples and in transmission mode for the $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ model compound. For each soil and sediment sample, between 9 to 12 spectra were necessary to reach an acceptable signal/noise ratio. For the $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ model compound, only 2 spectra were necessary.

Data analysis was performed with the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005). In a first step, a Principal Component Analysis (PCA) was performed (Wasserman et al., 1999) in order to estimate the minimum number of model compounds necessary to fit the variability of the experimental dataset. In a second step, the appropriate model compounds were selected with a Target Transform analysis. In a last step, nickel speciation was then determined by a Linear Combination Fitting (LCF) procedure using the selected model compounds.

The model compounds used during this procedure included synthetic samples such as a Ni-Mn-Al-goethite, a Ni-hematite, a Ni-birnessite, two Ni-chrysotiles, a Ni-montmorillonite, a Ni-siderite, a Ni-pyrite and an amorphous NiS already detailed in previous publications (Dublet et al., 2014, 2012; Noël et al., 2015). The hexahydrate $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ model compound was synthesized by mixing 1.7 mL of a 0.5M MgSO_4 solution with 0.3 mL of a 0.5M NiSO_4 solution and progressively evaporating the mixed solution at 60°C. The 0.5M MgSO_4 solution was prepared by dissolving 1.237 g of solid $\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ in 10 mL of double-distilled water under constant stirring. The 0.5M NiSO_4 solution was prepared by (1) dissolving 594 mg of solid $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ in 5 mL of double-distilled water and progressively adding 2.5 mL of a 1M NaOH solution under constant stirring, (2) collecting the precipitate formed by centrifugation at 9000 rpm during 5 minutes, (3) washing the solid in order to eliminate excess NaCl and (4)

dissolve the precipitate in 5 mL of a 0.5 M H₂SO₄ solution . Characterization of the synthesized solid by XRD confirmed the precipitation of hexahydrate (Mg_{0.85}Ni_{0.15})SO₄.6(H₂O) (**Figure S4**).

2.3. Water samples

2.3.1. Sampling

Water samples were collected from the doline, the creek and the drinking water catchment (**Figure 1**). These samples were collected during three field trips (September 2020, November 2020 and February 2021) in the creek and the drinking water catchment. Water samples from the doline were collected only in September 2020 and February 2021. Water sampling at the groundwater spring was done in November 2020 and February 2021. All water samples were filtered on-site through 0.22 µm acetate membrane and stored in two separate Falcon® tubes at 4°C before analyses. The first tube dedicated to cations analysis was acidified with a few drops of a 6M HCl solution before storage (expected pH ~2-3), while the second tube dedicated to anions analysis was stored with no prior acidification.

2.3.2. Chemical analysis

The pH and conductivity were measured on-site with a Hach® HQd multiparameter probe. Alkalinity was also measured on-site with a SCHOTT® Titrator Titrolin easy according to the ISO 9963-1 :1994(F) titration method. The concentration of a large set of elements (Ca, Mg, Na, K, P, Si, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, S) was quantified by ICP-OES with a Varian 730-ES (PerkinElmer®). Finally, Cl⁻, SO₄²⁻, NO_x and SiO₂ concentrations were quantified by colorimetry with a SEAL Analytical® Automated Analyzer. These two latter sets of analyses were performed at the LAMA (IRD, Noumea).

2.3.3. Speciation model

Nickel speciation in water was modelled with the Visual MINTEQ® 3.1 code. This modelling considered a large set of parameters, such as pH, temperature, Ca, Mg, Na, K, P, Si, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, Cl⁻, SO₄²⁻, NO_x and SiO₂ concentrations and alkalinity. The system was considered open to the atmosphere with an atmospheric CO₂ pressure set to 400 ppmv.

3. Results

3.1. Chemical and mineralogical characteristics of solid samples

The chemical analysis of the sediments of the doline showed large variations of nickel, magnesium and sulphur concentrations from the top layer to the latter layer (**Table 1**). Average nickel and magnesium concentration ranged from ~5000 mg/kg to ~1700 mg/kg and from ~15,000 mg/kg to ~3000 mg/kg, respectively. Magnesium showed much larger contents with average concentration ranging from ~17 % to ~3 %. At each sediment sampling location, the pH of the first layer (i.e., 0-5 cm and 10-15 cm) was strongly acidic with values ranging from 3.27 to 3.77, compared to pH values that ranged from 3.88 to 5.04 in deep layers.

According to XRD, the top layers (0-5 cm) of the studied sediments were composed of hexahydrate (MgSO₄·6H₂O), quartz (SiO₂), chromite (FeCr₂O₄), magnesio-chromite (MgCr₂O₄), chrysotile (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), iron (hydr)oxides (FeOOH), smectite (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O), amorphous silica (SiO₂) and diatoms (SiO₂) (**Figures 2, S5, S6 and S7**). The same minerals were found at 10-15 cm depth, but with lower amounts of hexahydrate and larger amounts of chrysotile. Siderite (FeCO₃) was also found in these layers of the sediments (**Figures 2, S5, S6 and S7**). According to SEM and TEM analyses, the nickel content was around 1.3 wt% in iron (hydr)oxides (n=10) (**Figure a**), whereas it ranged from 1.8 to 3.6 wt% in smectites (n=13) (**Figure 2 b**), from 0.3 to 1.0 wt% in hexahydrate (n=7) (**Figure 2 c**) and from 0.2 to 1.6 wt% in

siderite (n=2) (**Figure 2 g**). The nickel content in chrysotile varied from 0 to 2.5 wt% (n=3)(**Figure 2 d**). These observations also allowed to identify pyrite (FeS_2) as framboïds of 20 μm in diameter, as well as millerite (NiS) as clusters of 5-10 μm in diameter (**Figure 2 e and f**). The nickel content in pyrite was found to vary from 0.2 to 0.7 wt% (n=2), while that of millerite was around 45 wt% (n=2). The serpentinized peridotites appeared mainly composed of chrysotile, lizardite and forsterite (**Figure S8**), but Ni-sulphides could also be observed (**Figure h**). All soil samples (burned and unburned), contained goethite, hematite and Cr-spinel as the major mineral species (**Figure S9**).

Chapitre IV

Table 1 : Chemical composition of the sediments, soils and serpentinised peridotites.

Sample	Coordinates	Depth (cm)	pH	pH	Fe	Al	Si (%)	Mg	Cr	Mn	Ni	Co	Zn	Ti	Ca (mg/kg)	K	S	Na	P	C _{org} (g/kg)	N _{org} (g/kg)	C/N
			2:5 ratio	1:1 ratio																		
Sediment (Point 1)	22°35'45"S ; 167°28'05"E	0-5	3.78	3.71	11.14	3.63	19.54	2.67	3.63	660	5156	233	568	1281	1121	413	14121	612	224	37.1	4.2	8.75
		10-15	3.77	3.77	7.95	5.55	10.75	3.73	4.90	862	1912	219	765	1598	814	123	4499	240	50	132	6.4	20.6
		20-25	5.04	4.83	23.24	0.14	13.33	13.07	0.14	5743	3071	129	67	37	804	40	4097	59	0	20.6	0.2	120.9
Sediment (Point 2)	22°35'47"S ; 167°28'01"E	0-5	3.52	3.57	10.80	4.54	15.11	3.41	3.24	900	4680	281	759	1665	823	696	15327	712	214	32.9	2.5	14.0
		10-15	3.27	3.23	9.56	5.59	11.83	0.63	3.17	955	1764	227	848	1833	487	143	2568	150	88	53.3	2.4	21.4
		20-25	4.12	3.88	5.92	0.46	21.88	21.88	0.56	511	5241	291	175	27	570	19	3554	50	8	10.7	0.2	48.6
Serp. Peridotite SP1	22°35'27" S ; 167°28'12" E	surface	imp	nd	3.99	0.14	23.61	18.32	0.27	1057	2677	107	56	15	722	70	31	94	15	9.04	0	imp
Serp. Peridotite SP2	22°35'16" S ; 167°28'00" E	surface	imp	nd	5.34	0.20	20.98	24.00	0.40	750	3596	105	73	10	1435	163	637	241	0	6.72	0	imp
Unburned Ferralsol	22°35'41" S ; 167°28'02" E	0-5	6.46	nd	47.1	1.98	1.69	0.30	2.26	3103	2676	252	344	895	1586	116	1472	41.9	1295	45.3	2.26	20.0
		25-35	5.89	nd	47.5	2.45	1.99	0.39	2.46	3984	2650	266	377	1295	820	98	889	98.2	1314	30.1	1.38	21.9
Burned Ferralsol	22°35'50" S ; 167°27'55" E	0-5	6.82	nd	40.5	3.18	0.85	0.27	4.31	2949	3119	269	274	1177	2278	211	869	170	792	120	2.73	44.2
		25-35	6.07		41.5	4.06	0.74	0.34	2.08	2963	2703	279	323	1636	112	33	943	17	562	20.3	0.37	54.9

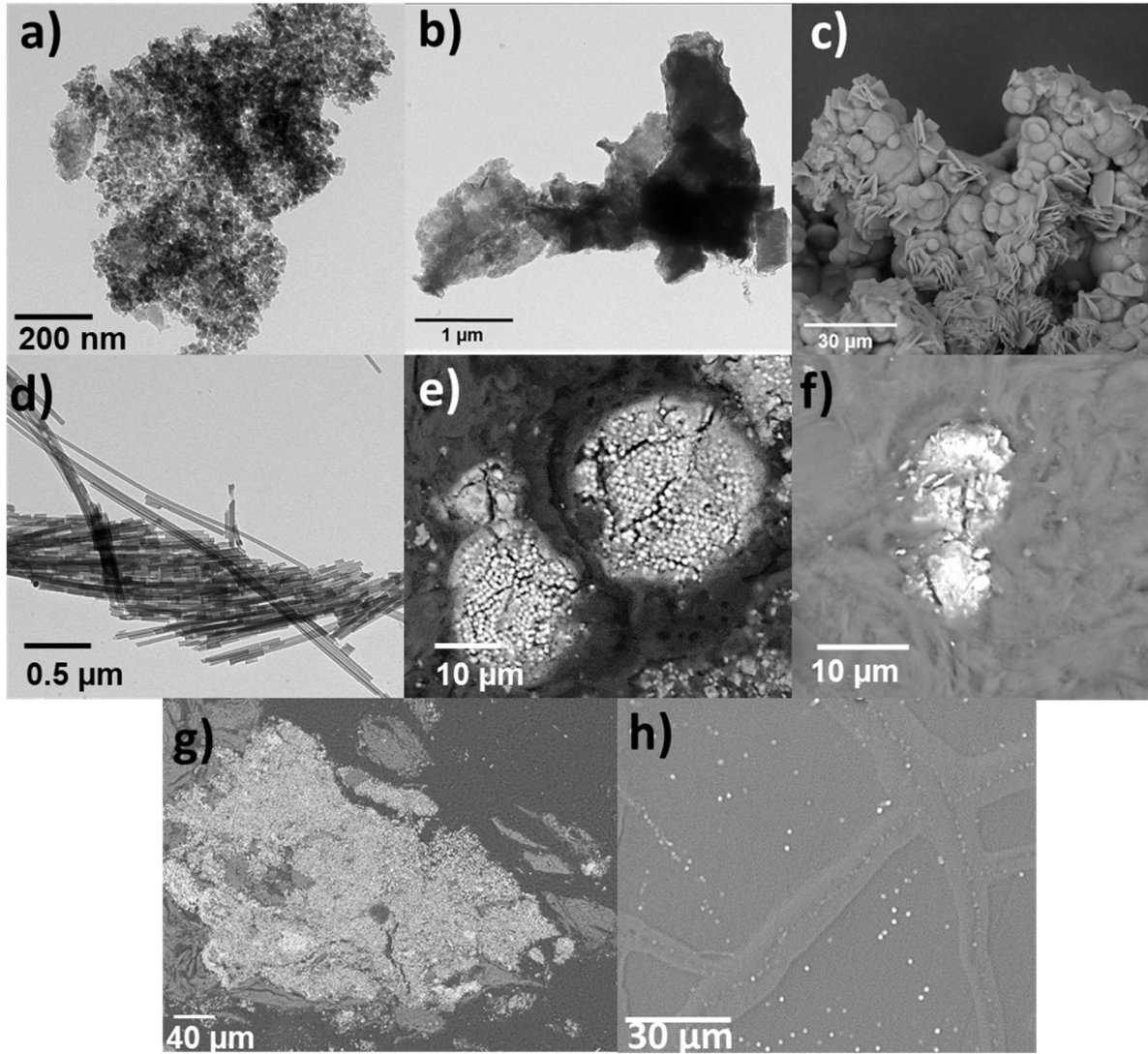


Figure 2 : Observations with electron microscopy (SEM and TEM) : a) Iron oxides; b) Smectites; c) Hexahydrite (round precipitate); d) Chrysotile; e) Framboidal pyrites; f) Millerite g) Siderite; j) Ni-sulphides (white dots) in the serpentinized peridotite.

3.2. Nickel speciation in solid samples

The linear combination least-square fitting (LC-LSF) procedure of Ni K-edge EXAFS data using selected model compounds indicated a similar nickel speciation in the two studied sediment profiles (**Figure 3** and **Figure S10**). At 0-5 cm depth, nickel was found associated with smectite, goethite and hexahydrite in roughly equal amounts, while hexahydrite was found to be the main nickel hosting mineral (almost 50% nickel speciation) at 10-15cm depth (**Figure 3**). In these horizons, the contribution of smectite was quite similar to that found in surface horizons (i.e. around 30% nickel speciation), while that of goethite decreased from ca. 30% to ca. 15% nickel speciation. In the bottom horizons, the main Ni-bearing mineral species were goethite (ca. 45 % nickel speciation) and chrysotile (ca. 30 % nickel speciation). Finally, a contribution of Ni-bearing sulphides as pyrite and millerite (ca. 15% nickel speciation, together) and a small contribution of siderite (ca. 10% nickel speciation) were found (**Figure**). In the soils, the LC-LSF procedure of Ni K-edge EXAFS data also indicated goethite as the major Ni-hosting mineral species (**Figure 3** and **Figure S11**). This contribution ranged from ca. 80% to almost 100% nickel speciation. Although, it could not be observed by SEM, birnessite was also found to contribute to nickel speciation. This contribution showed a progressive decrease from ca. 20% nickel speciation in surface horizons to a lack of detection in bottom horizons (**Figure**).

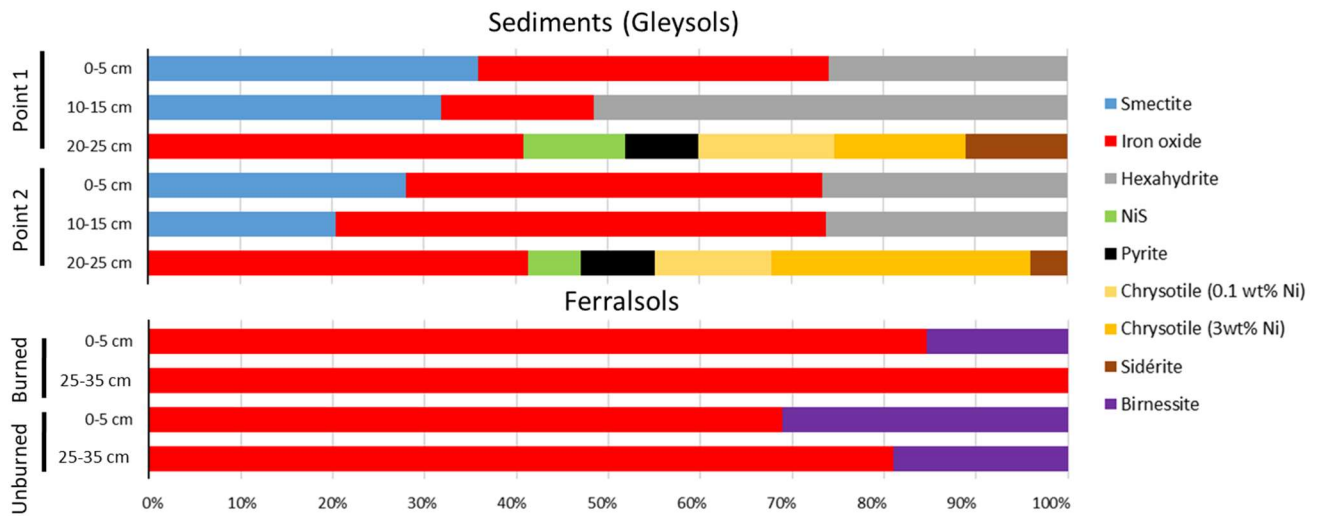


Figure 3: Results of the LCF of experimental EXAFS spectra.

3.3. Nickel, sulphur and magnesium mobility

In the 0-5 cm layer of the sediments, almost 100% sulphur, ca. 80% nickel and only 25% magnesium were found as mobile (i.e., solubilised in the 0.1M CaCl₂ solution ; **Figure 4**). The mobility of all elements showed a decreasing trend with depth. Nickel mobility decreased to ca. 40% in the 10-15 layer and ca. 20% in the 20-25 layer. Sulphur mobility decreased to ca. 50% in the 10-15 layer and ca. 40% in the 20-25 layer. Magnesium mobility decreased to ca. 5% in the 10-15 layer and less than 2% in the 20-25 layer. In contrast with those large mobile fractions observed for the surface layer of the sediments, the mobile fraction of sulphur, nickel and magnesium was below 2% for all the soil layers, with no difference between unburned and burned samples. During the water extraction of the top layers, the hexahydrite ((Mg_{0.85}Ni_{0.15})SO₄.6(H₂O)) was totally dissolved (**Figure S12** and **Table S1**).

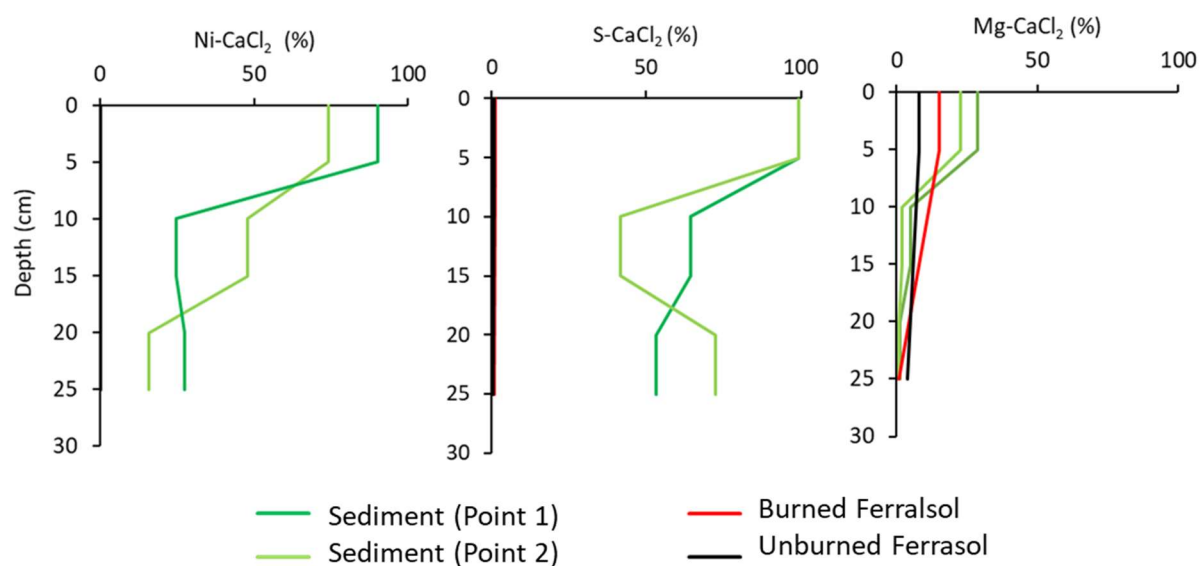


Figure 4 : Percentages of Ni, S and Mg extracted in the sediments and Ferralsols with 0.01M CaCl₂.

3.4. Chemical analysis and speciation in the waterbodies

Water samples collected at the DWC showed very high nickel concentration (i.e., 72.2, 33 and 27 $\mu\text{mol/L}$), well above the WHO and EU guidelines (i.e., 1.19 $\mu\text{mol/L}$ and 0.34 $\mu\text{mol/L}$, respectively) (**Table 2**). Those values contrasted with the groundwater samples collected 500m away at the Oumagne spring, which showed nickel concentrations of 0.50 $\mu\text{mol/L}$ (**Table 2**). All sampling campaigns displayed a consistent decreasing trend in nickel concentration from upstream samples (doline) to downstream samples (DWC). For instance, water samples collected in September 2020 showed nickel concentration that decreases by a factor of 34 from the doline to the creek, and then by a factor of 2.5 from the creek to the DWC (**Table 2**). Sulphate and magnesium concentrations were also high across the studied wetland landscape with values up to 35,000 and 31,609 $\mu\text{mol/L}$, respectively. Geochemical modelling of aqueous nickel and magnesium speciation using Visual MINTEQ[®] indicated a major occurrence of these two elements as free-ion species (Ni^{2+} and Mg^{2+} ; **Figure 5**). However, this modelling also

indicated $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ and $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ as the second nickel and magnesium species, with fractions ranging from ca.10% to ca. 35% (**Figure 5**)

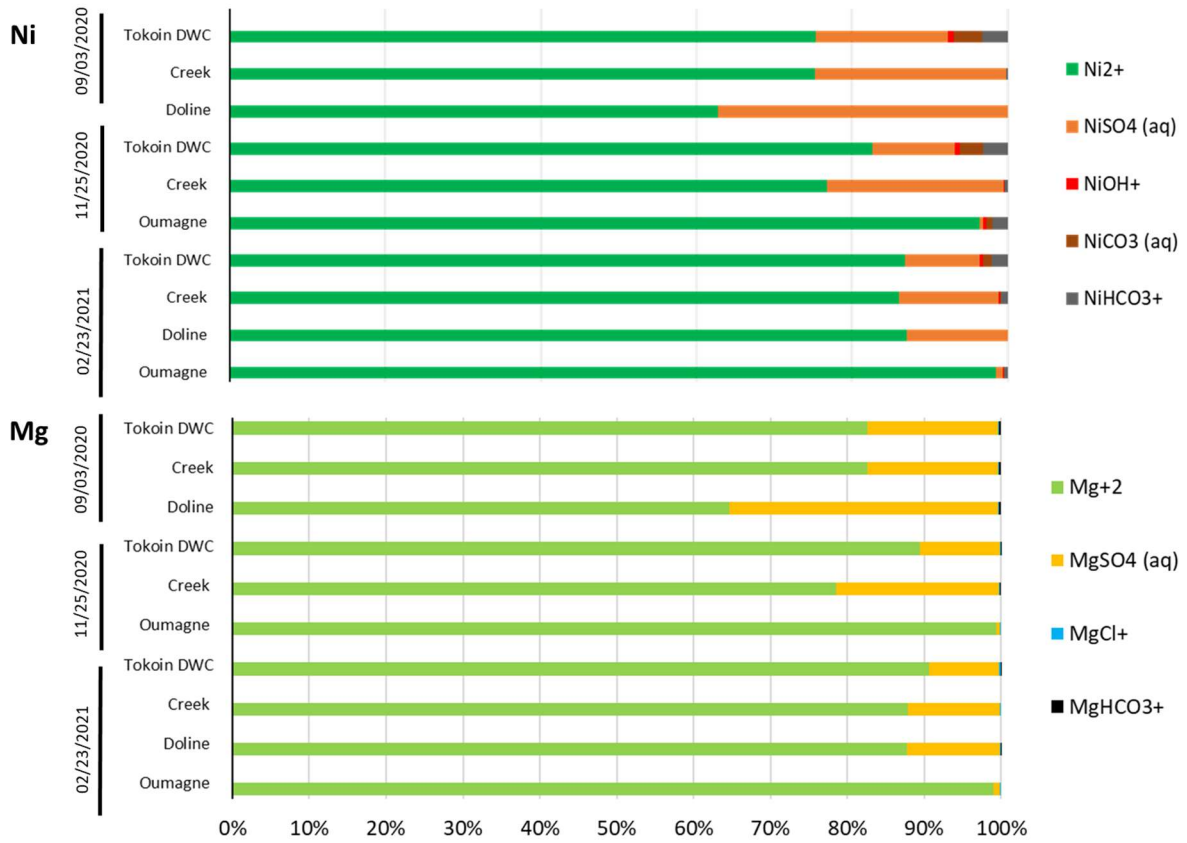


Figure 5: Speciation of Mg and Ni in the water samples.

Chapitre IV

Table 2 : Chemical analysis of the water samples.

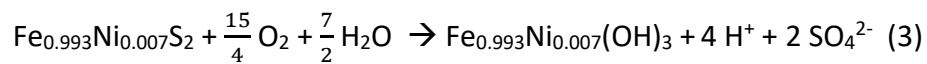
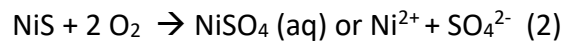
Date	Watershed	Sample	Coordinates	pH	(µS/cm)					(µmol/L)									
					Cond	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO _x	SiO ₂	Ca	Mg	Na	Fe	Ni	Co	Cr	Zn	Mn
09/03/2020	Tokoin	DWC	22°35'43"S ; 167°28'07"E	7.95	841	986	856	3946	31.7	343	197	4932	890	4.71	72.7	0.77	0.06	<ql	1.45
		Creek	22°35'28"S ; 167°28'70"E	6.71	1374	944	1025	7986	100	532	397	9152	1179	2.46	180	2.74	0.06	0.10	0.13
		Doline	22°35'26"S ; 167°28'12"E	3.59	4400	0	1026	35,019	2.9	1605.6	585	31609	1287	71.2	6271	197	5.30	29.8	111
11/25/2020	Tokoin	DWC	22°35'43"S ; 167°28'07"E	7.85	466	754	680	1535	0.26	201	87.6	2097	697	2.01	20.5	0.05	0.05	0.05	1.08
		Creek	22°35'28"S ; 167°28'70"E	7.03	1063	1147	888	5706	19.1	386	246	5868	1076	5.75	68.3	0.86	0.02	0.12	0.42
	Oumagne	Spring	22°35'16"S ; 167°27'58"E	7.50	466	775	399	39.0	3.44	194	19.9	374.6	370	0.00	0.50	0.0	0.73	<ql	0.01
02/23/2021	Tokoin	DWC	22°35'43"S ; 167°28'07"E	7.62	372	610	770	1170	51.6	310	66.1	1371	711	0.10	33.6	0.90	0.58	0.12	0.42
		Creek	22°35'28"S ; 167°28'70"E	7.24	536	465	860	1853	63.4	422	101	2188	787	0.10	90.0	2.43	0.47	0.48	1.30
		Doline	22°35'26"S ; 167°28'12"E	3.07	372	0	768	1700	6.21	297	47.8	1059	653	19.3	100	2.81	1.07	0.53	3.68
	Oumagne	Spring	22°35'16"S ; 167°27'58"E	6.84	123	713	528	58.7	2.60	277	25.4	349	495	<ql	1.35	<ql	1.12	<ql	0.02

4. Discussion

4.1. Wildfire-induced sulphide oxidation as the driver of water acidity and high dissolved nickel concentration

Previous studies have shown that severe droughts can yield a strong acidification of lakes and waterbodies due to sulphide (especially pyrite) oxidation in sediments (Fanning et al., 2017; Leyden et al., 2016; Mosley et al., 2014, 2014,2022; Sommer and Horwitz, 2009). Recently, Blake et al. 2021 highlighted the similar role of fire on the generation of acidity in organic-rich sediments. This effect would be related to the cracks that are created in the sediment during a fire and that would favour oxygen diffusion downwards into anoxic layers, exposing sulphides to oxidative dissolution (Horwitz and Sommer, 2005; Blake et al., 2021). In addition, pyrite oxidation has also been shown to be directly enhanced upon heating at temperature up to 200°C (Pahlman and Reimers, 1986). In the present study, the water samples that present the higher sulphate and nickel concentrations were collected in a doline whose vegetation totally burned in 2019 (**Figure 6**). The water of this doline was found to be acidic with a pH measured at 3.59 in September 2020 and 3.07 in February 2021. Aqueous speciation modelling indicated $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ as the main Ni-species, but $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ was found to account for up to 35 % of aqueous Ni (**Figure 5**). In the sediments, framboidal pyrites were observed and found to contain significant amounts of nickel, with an average composition estimated to $\text{Fe}_{0.993}\text{Ni}_{0.007}\text{S}_2$. Finally, small amount of millerite (NiS) could also be detected in the bottom layers of the sediments. All these results strongly suggest that the 2019 wildfire led to an oxidation of the Ni-bearing sulphide mineral species in the sediments that generated a strong acidification of the waterbody, together with a large release of dissolved nickel and sulphates. This effect is illustrated by Equation 2 for millerite and Equation 3 for pyrite.

Equation 2 suggests that millerite oxidative dissolution would be the major driver of the $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ or $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ release in water (Legrand et al., 1998; Xiong et al., 2021). However, Ni-bearing pyrite oxidative dissolution is also expected to have contributed to the high dissolved sulphate concentration measured in water. On that point, it is interesting to note that such an oxidative dissolution of Ni-bearing pyrite could have been favoured by its Ni content, as supported by a recent study that reported the catalytic effect of nickel on pyrite oxidation rate at acidic pH (Liang et al., 2019). In addition, Equation 3 also suggests that oxidative dissolution of Ni-bearing pyrite could have led to the precipitation of secondary Ni-bearing iron (hydr)oxides.



According to Ni K-edge XAS data, millerite and Ni-bearing pyrite represent ca. 15 % of nickel speciation in the bottom layers of the studied sediments. However, the contribution of these sulphides species to Ni speciation in the sediments of the doline could have been much higher before their oxidative dissolution due to the 2019 wildfire. Moreover, the mineralogical and chemical composition of the bottom layers of these sediments are very similar to those of the serpentinized peridotite. Therefore, the doline seems to set directly on the ultramafic bedrock in which primary Ni-sulphides could also be a source of dissolved sulphate and nickel, as well as acidity.

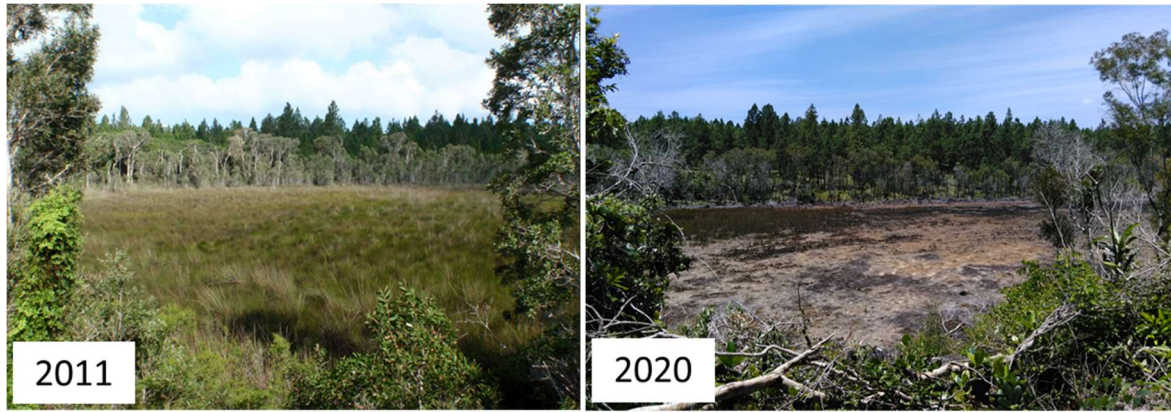
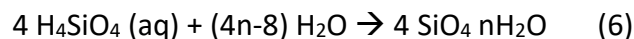
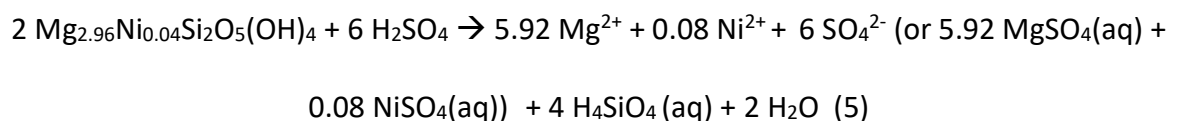
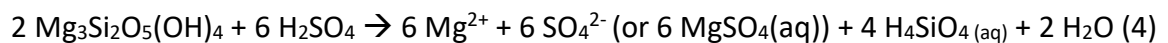


Figure 6 : Photographs of the studied doline before and after the bushfire in 2019 (source of the first photograph : MICA Environnement NC, 2011).

4.2. Chrysotile dissolution and amorphous silica precipitation

The water acidity generated by sulphide oxidation is expected to have favoured the dissolution of Ni-bearing chrysotile that has been found in large amounts in the studied sediments (Equations 4 and 5). Chrysotile dissolution is considered to release significant amounts of dissolved silica that can further react to precipitate as amorphous silica (Equation 6).



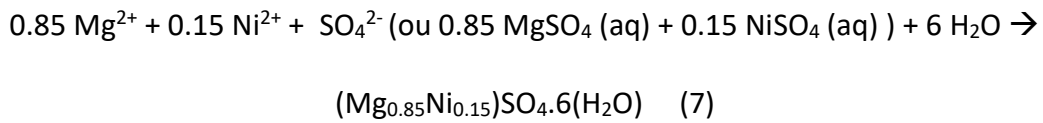
Such a chrysotile dissolution in acidic media has been observed in laboratory-controlled leaching experiments performed with sulphuric, nitric, oxalic and chloridric acids (Wang et al., 2006b; Rozalen and Huertas, 2013; Nam et al., 2014; Rozalen et al., 2014; McCutcheon et al., 2015; Hongo, 2016; Maletaškić et al., 2018). Among these studies, that of

Rozalen and Huertas 2013 produced an amorphous siliceous material after 30 days of chrysotile acid leaching with sulphuric acid (pH= 1) at room temperature. In another study, McCutcheon et al. 2015 experimented chrysotile leaching with sulphuric acid at acid/chrysotile (A/C) ratios of $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 and 4. These authors found that the dissolution of chrysotile shifted from stoichiometric for the $\frac{1}{4}$ and $\frac{1}{2}$ A/C ratios to non- stoichiometric for the 1 to 4 A/C ratios. Such a non-stoichiometric dissolution for the highest A/C ratios was interpreted as resulting from the formation of amorphous silica and the adsorption of magnesium on this solid (McCutcheon et al., 2015).

4.3. Formation of hexahydrate

In the studied doline, pyrite/millerite oxidation and chrysotile dissolution led to extremely high sulphate, magnesium and nickel aqueous concentrations in September 2020 (i.e., 35,019 $\mu\text{mol/L}$, 31,609 $\mu\text{mol/L}$ and 6,271 $\mu\text{mol/L}$, respectively). In addition, aqueous speciation modelling indicated the large contribution of $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$ and $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ to aqueous nickel and magnesium speciation (**Figure 5**). These results are in agreement with those of Rozalen and Huertas, 2013 who reported ca. 30 % of dissolved magnesium as $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ in the solution after a chrysotile leaching experiment with sulphuric acid at pH 1.3. While evaporation proceeded in the studied doline, dissolved sulphate, magnesium and nickel concentrations increased and the solution became oversaturated with respect to hexahydrate ($\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) that further precipitated (Equation 7). This reaction likely explains the major contribution of this mineral species to nickel speciation revealed by Ni K-edge XAS data in the surface layers of the studied sediments. This hypothesis is supported by the study of McCutcheon et al., 2015 which reported hexahydrate and other hydrated sulphates as major

species after the evaporation of leaching products from leaching experiments of chrysotile performed at acid sulphuric/chrysotile ratios of 2 and 3.



4.4. The first inland acid sulphate soil (IASS) of New Caledonia?

According to the 2nd edition of the Australian Soil Classification (Isbell and National Committee on Soils and Terrain, 2016), the sediments of the studied doline can be considered as acid sulphate soils (ASS). The bottom layers (20-25 cm) of the sediments where framboidal pyrite and millerite have been detected can be considered as the sulfidic material and the pH measured after 8 weeks indicated their hyposulfidic character. The 0-5 and 10-15 cm layers of the sediments showed a pH below 4 and sulphide oxidation led to the formation of hexahydrate. These layers can therefore be qualified as sulphuric material. All these characteristics allow thus to classify the sediments of the doline as ASS. Hexahydrate is a common efflorescent salt in ASS (Fitzpatrick et al., 2009, 2014, 2017a). Although the occurrence of jarosite ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) is usually used as a diagnostic for ASS, it is not mandatory (Fitzpatrick et al., 2009; Isbell and National Committee on Soils and Terrain, 2016). In the present study, the lack of jarosite detection in the sediments could be explained by the very small amounts of iron compared to the large amounts of magnesium released during chrysotile acidic dissolution. Moreover, the studied sediments, as well as the serpentinized peridotite, contain very low amounts of potassium (ca. 100 mg/kg in the serpentinized peridotite). These latter observations suggest that jarosite precipitation might be limited in ASS developed at ultramafic settings, while that of hexahydrate would be favoured.

4.5. Contamination of the drinking water catchment

Our results on nickel mobility (i.e., CaCl₂-extracted) indicate that the sediments of the doline represent a reservoir of mobile nickel, by contrast with the surrounding burned and unburned soils. In the sediments, the whole fraction of nickel hosted in hexahydrite is mobile due to the high solubility of this mineral species. However, the contribution of hexahydrite to nickel speciation in the surface layers of the sediments was estimated to ca. 30%, while the CaCl₂-extractable fraction of nickel accounted for ca. 80 % of total nickel. The difference could be explained by the occurrence of nickel sorbed onto smectite and iron (hydr)oxides that could have been released in the solution upon CaCl₂ extraction. At 10-15 cm depth, nickel mobility was found to decrease compared to that in surface layers, despite similar contribution of iron (hydr)oxides, smectite and hexahydrite to nickel speciation. Moreover, hexahydrite is considered to have precipitated at the end of the evaporation sequence and the contribution of this mineral species can change in the different parts of the doline due to topography. By contrast, nickel and sulphur in unburned and burned Ferralsols were found poorly mobile (<0.01% CaCl₂-extracted ; **Figure 4**). Therefore, the contribution of these Ferralsols to nickel contamination of the studied DWC can be considered negligible.

At the studied ultramafic wetland landscape, the high nickel concentration measured in the water of the doline is considered to be transferred downstream to the creek and then to the DWC. This hypothesis is supported by the Mg/SO₄ molar ratio close to 1 measured across the studied landscape (**Figure 7**). Indeed, such a ratio is in agreement with a major control of the concentration of these two elements in water by the oxidation of sulphide and the dissolution of chrysotile or hexahydrite. In addition, the contribution of the doline to the water chemistry of the creek and the DWC is further supported by the significant occurrence

of nickel and magnesium as $\text{NiSO}_{4(\text{aq})}$ and $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$, respectively, suggested by aqueous speciation modelling. The water in the doline was found acidic (*i.e.*, pH = 3.04 to 3.59), while it was found neutral in the creek and DWC. A similar neutral value was measured in the groundwater spring. These measurements are in agreement with previous studies that reported slightly acidic pH in the lateritic unit and basic pH in the saprolitic unit of ultramafic watershed (Jeanpert, 2017; Join et al., 2017). The change in pH value and the drop in magnesium, sulphate and nickel concentrations from the doline to the DWC suggest that the water flowing through the creek and DWC is a mix of doline water and groundwater. This hypothesis is supported by the fact that the creek and DWC always contain flowing water during the dry season, while the doline could be completely dry, as in November 2020. In addition, mixing of the acidic water from the doline and the neutral/basic groundwater is also supported by the additional species (*i.e.*, NiOH^+ , NiHCO_3^+ and NiCO_3) retrieved by aqueous nickel speciation modelling.

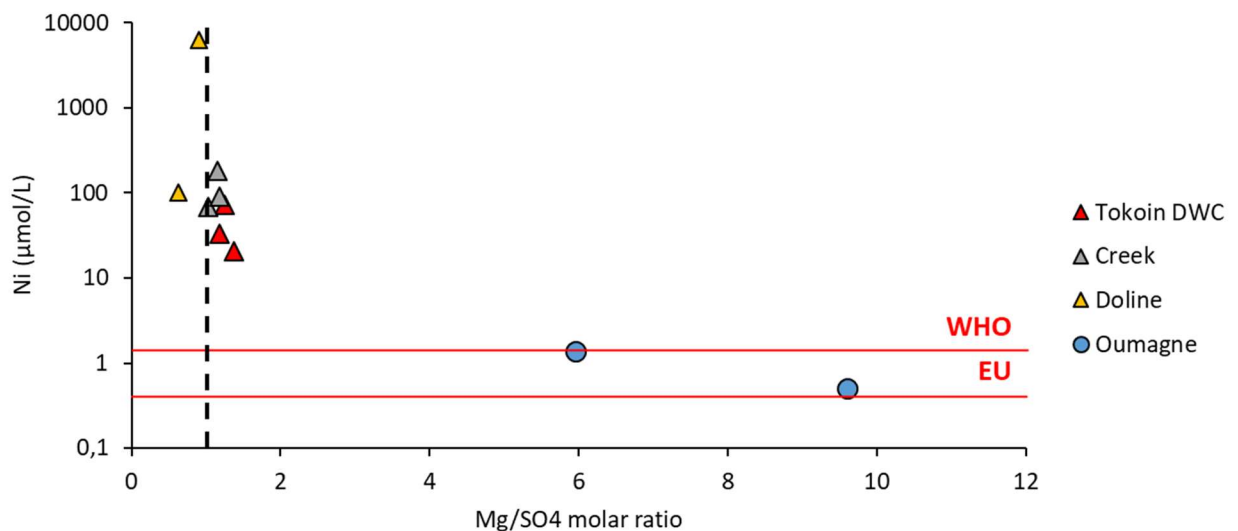


Figure 7 : Ni concentrations as a function of Mg/SO₄ molar ratio compared to the WHO and EU potability thresholds. The Mg/SO₄ molar ratio of 1 shows the oxidation of sulphides and dissolution of chrysotile or the dissolution of hexahydrite.

4.6. A possible implication of *Pinus Caribaea* in drought aggravation and wildfire spreading

Pinus Caribaea can have a huge influence on the hydrological cycle of the studied lateritic wetland landscape. This species was initially introduced in New Caledonia for forestry in the 1970's (Kohler, 1984). At the Ile des Pins, it was introduced in delimited zones after performing numerous tests to assess its resistance to drought, cyclone and wildfires (Crémière and Ehrahrt, 1990). However, it quickly became invasive (Kohler, 1984; Hequet et al., 2009). In a study at Fiji under marine tropical conditions similar to those in New Caledonia, evapotranspiration rates up to 72 % of the incident rainfall were estimated for a *Pinus Caribaea* forest (Waterloo et al., 1999). In another study, a significant increase of the base flow and water infiltration due to a reduction of evapotranspiration was observed after harvesting of a mature *Pinus Caribaea* forest (Waterloo et al., 2007). In the early 2000's, Ile des Pins was already concerned by a drought episode (**Figure S1 and Figure S2**). However, the increase in nickel concentration at the studied lateritic wetland landscape only appeared after the 2019 drought. The difference between both situations might be due to the large *Pinus Caribaea* invasion that occurred at the studied watershed between the two periods. Indeed, the extend of the *Pinus Caribaea* forest might have led to a significant decrease in the streamflow and thus have favoured complete drying of the doline sediments for the first time. Moreover, the extended *Pinus Caribaea* forest nearby the doline might have also favoured the spreading of the 2019 wildfire that occurred after the drought period and further contributed to the direct burning of the vegetation in the doline for the first time.

5. Conclusion

This study indicates that combined droughts and wildfires in ultramafic wetland landscapes can lead to the formation of IASS and further cause nickel contamination of freshwater systems because of the naturally high nickel background. At the studied lateritic ultramafic site, nickel contamination of the DWC can be directly related to enhanced sulphide oxidation in a sedimentary setting (*i.e.*, a doline) after a drought/wildfire sequence following a multi-steps scenario (**Figure 8**). Initially, the bottom layers of the studied sediments were likely anoxic and the surface layers enriched in organic matter preserved these deeper layers from oxidation (**Figure 8 a**). After the severe drought and the 2019 wildfire, the oxygen diffused much easily in the sediments leading to an accelerated oxidation of the sulphides (*i.e.*, pyrite and millerite; **Figure 8 b, c and d**). The first rains after the wildfire produced sulphuric acid that further favoured chrysotile dissolution, leading to high concentrations of Mg^{2+} , $MgSO_{4(aq)}$, Ni^{2+} , $NiSO_{4(aq)}$ and SO_4^{2-} in the acidic water. After evaporation of the water during the dry season, Ni-rich hexahydrite precipitated (**Figure 8 f**). This latter mineral species constituted a reservoir of highly mobile nickel that could be released towards water during the first rain. This dissolution/precipitation cycling of hexahydrite became the driver of nickel contamination at the downstream drinking water catchment (**Figure 8 g**). The large increase of the *Pinus Caribaea* forest nearby the studied doline is considered to have significantly contributed to the observed drought and wildfire effects. This latter point suggests that a better control of *Pinus Caribaea* invasion across ultramafic wetland landscapes could help to mitigate the combined effect of drought and wildfires on the formation of ASS freshwater contamination upon formation across ASS and further avoid contamination of drinking water catchments at ultramafic landscapes.

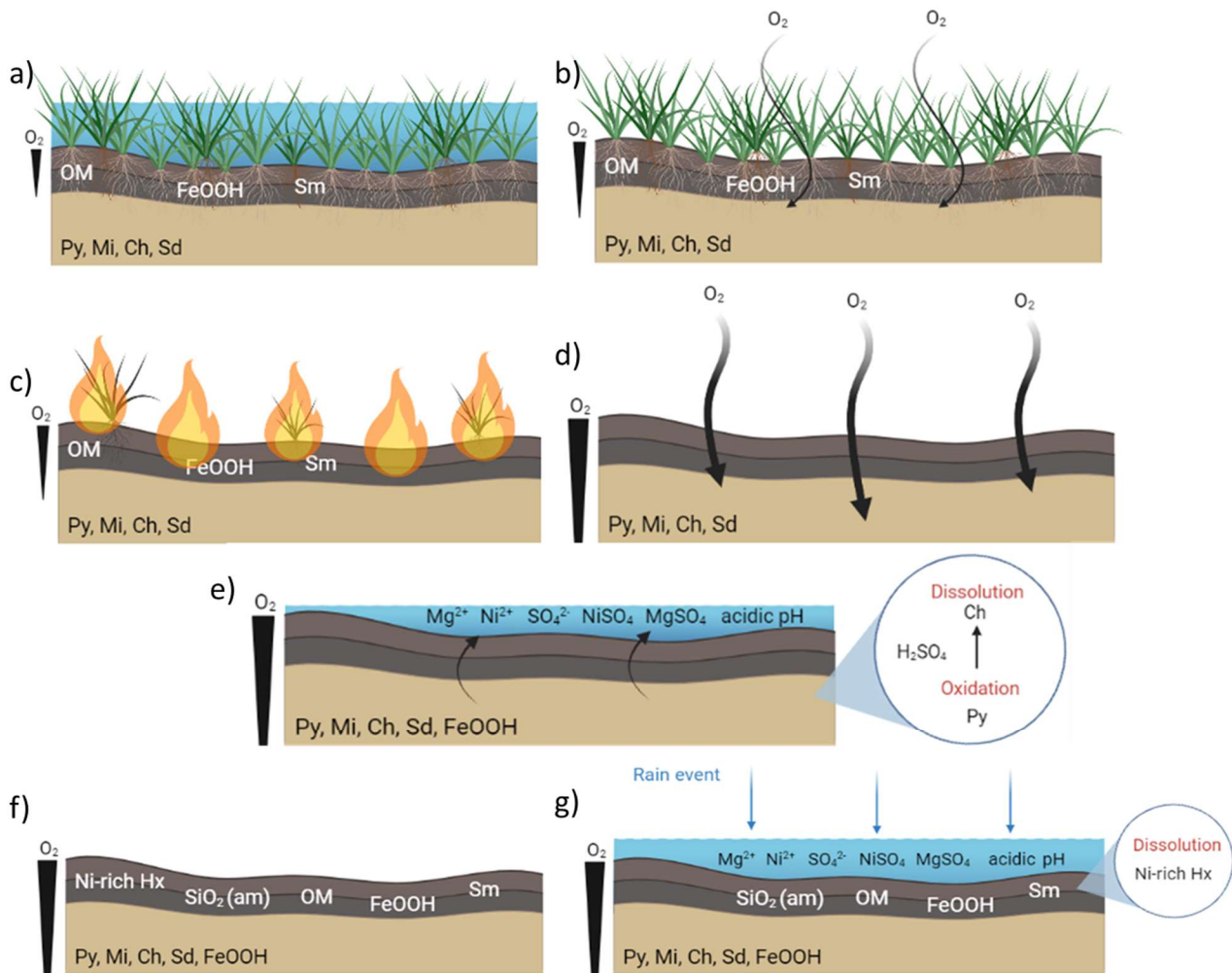


Figure 8 : Scenario of the impact of drought and wildfire on the formation of acid sulphate soil in the doline and the Ni-contamination of drinking water catchments. Py: Pyrite, Mi: Millerite, Ch : Chrysotile, Sd: Siderite, OM: Organic matter, Sm: Smectite, Hx: Hexahydrate.

6. Acknowledgments

This work has received funds from the ChronNick research program of CNRT Nickel, and has been conducted in the framework of the PhD thesis of G. They at ED579 MEMAG, Université Paris-Saclay. The authors are indebted to Vincent Robert, Leocadie Jamet, Anne Desnues, Stephanie Berne and Felise Liufau for ICP-OES measurements at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Noumea (New Caledonia). We would like to thank the Municipality of Ile des Pins for their help in the sampling, especially Epiphane Vakié and Sylvestre Douepere.

Supplementary information

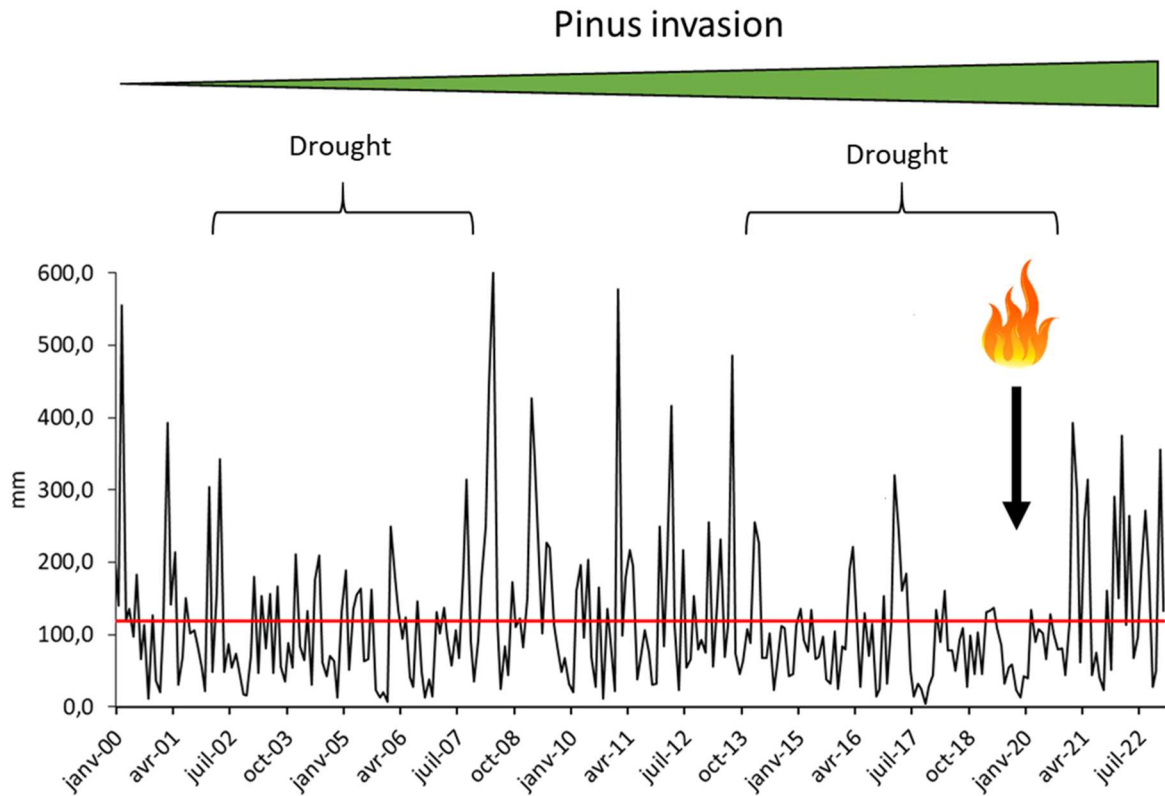


Figure S1 : Monthly rainfalls at Ile des Pins. The red line is the average rainfall calculated between 2000 and 2023 (source : <https://publitheque.meteo.fr/>).

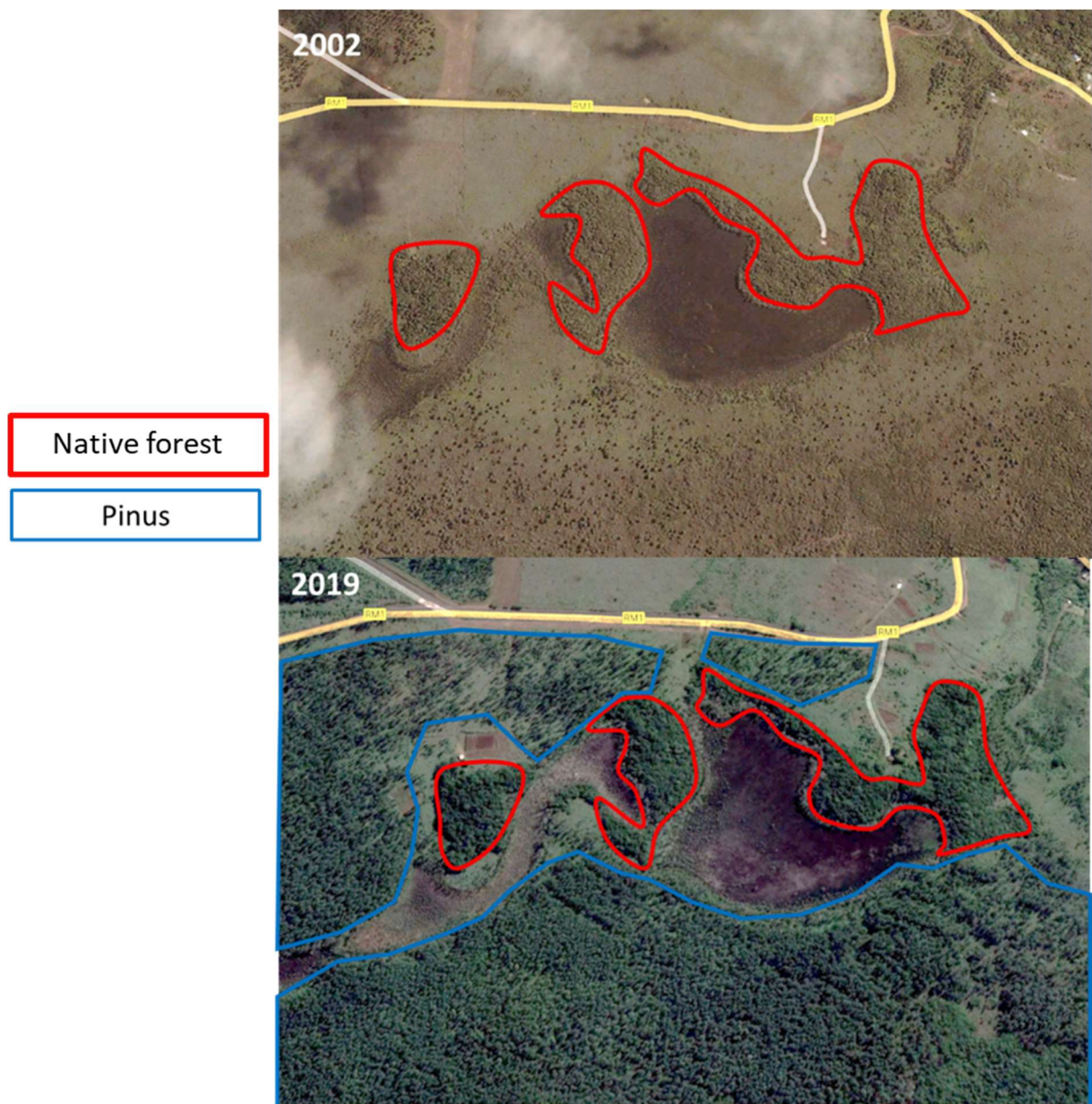


Figure S2 : Evolution of the spreading of the *Pinus Caribaea* nearby the doline.

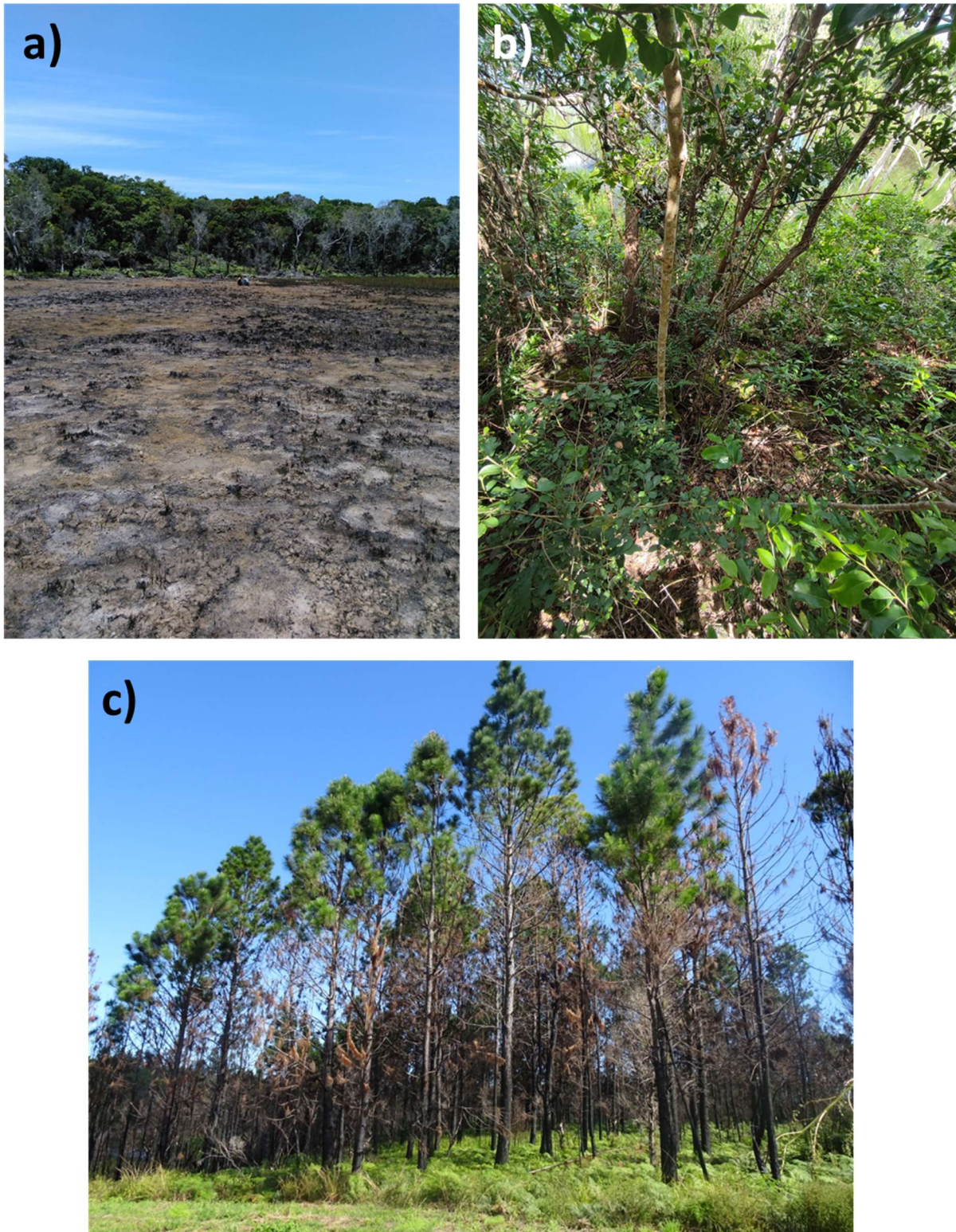


Figure S3 : a) Burned spike in the doline; b) Native forest preserved from bushfire, c) Burned Pinus forest.

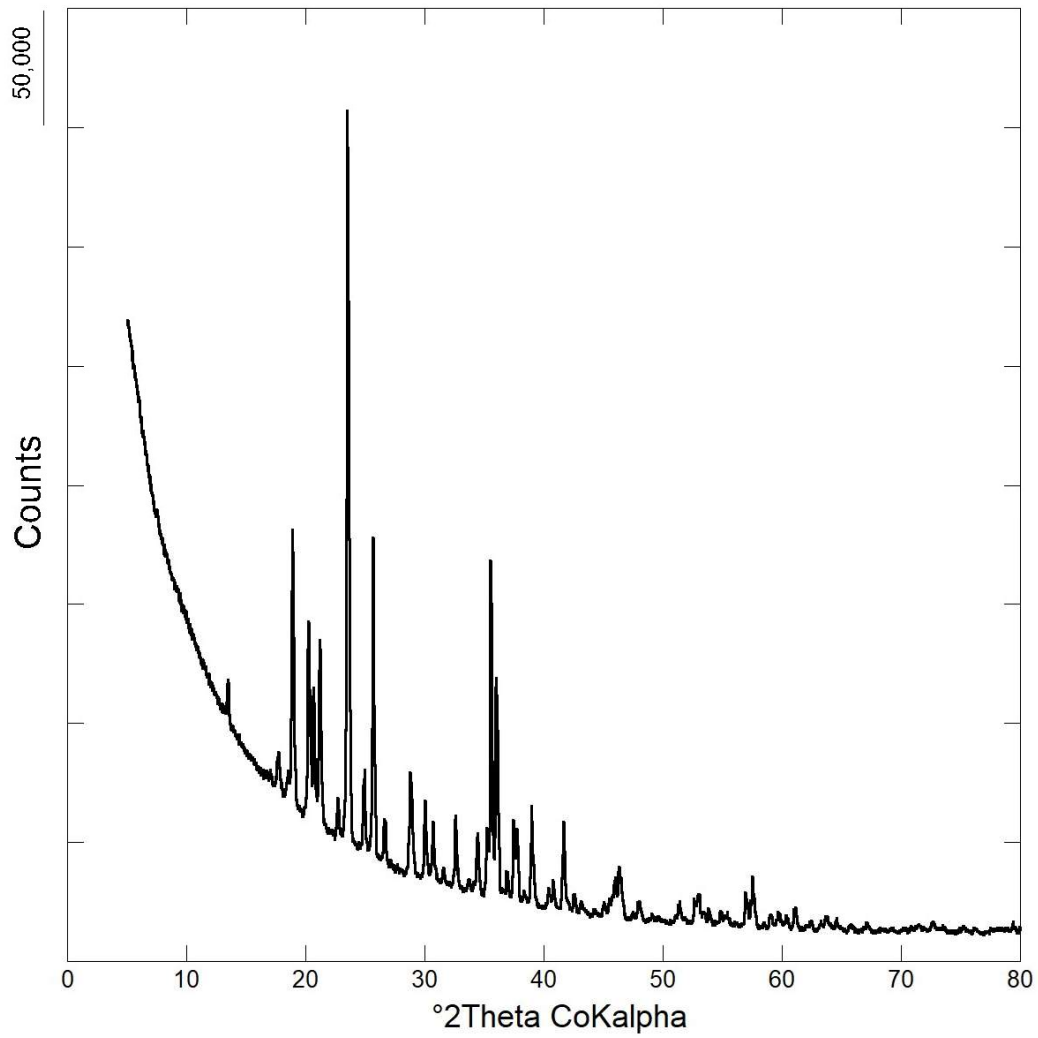


Figure S4 : XRD patterns of the reference of Ni-rich hexahydrate $((\text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O}))$.

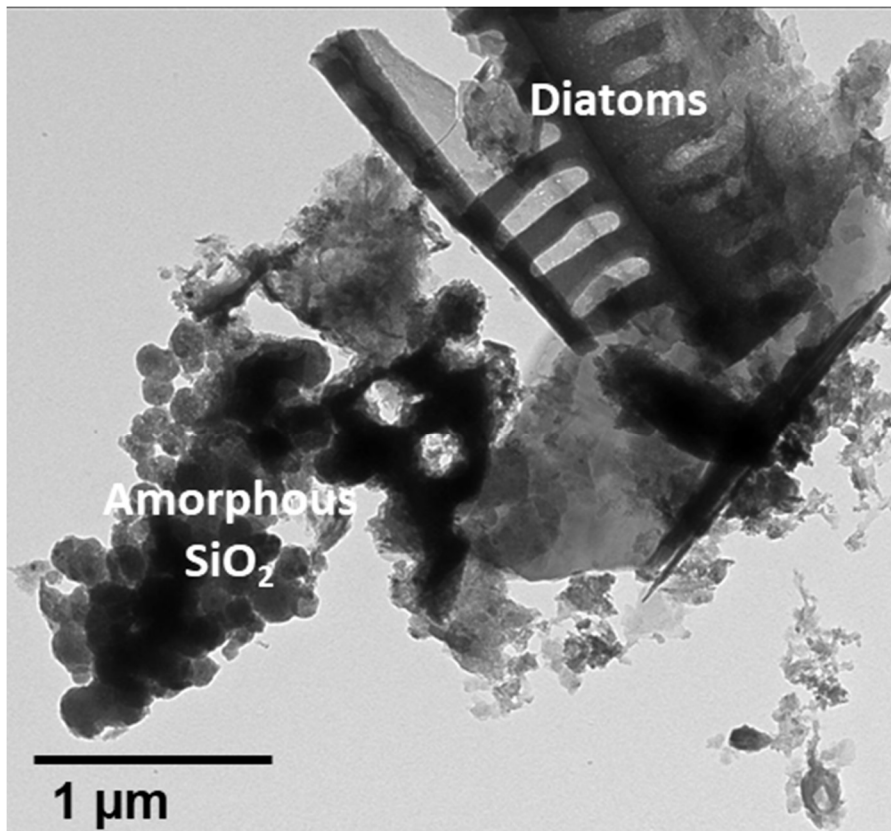


Figure S5 : Amorphous SiO₂ and diatoms observed by TEM.

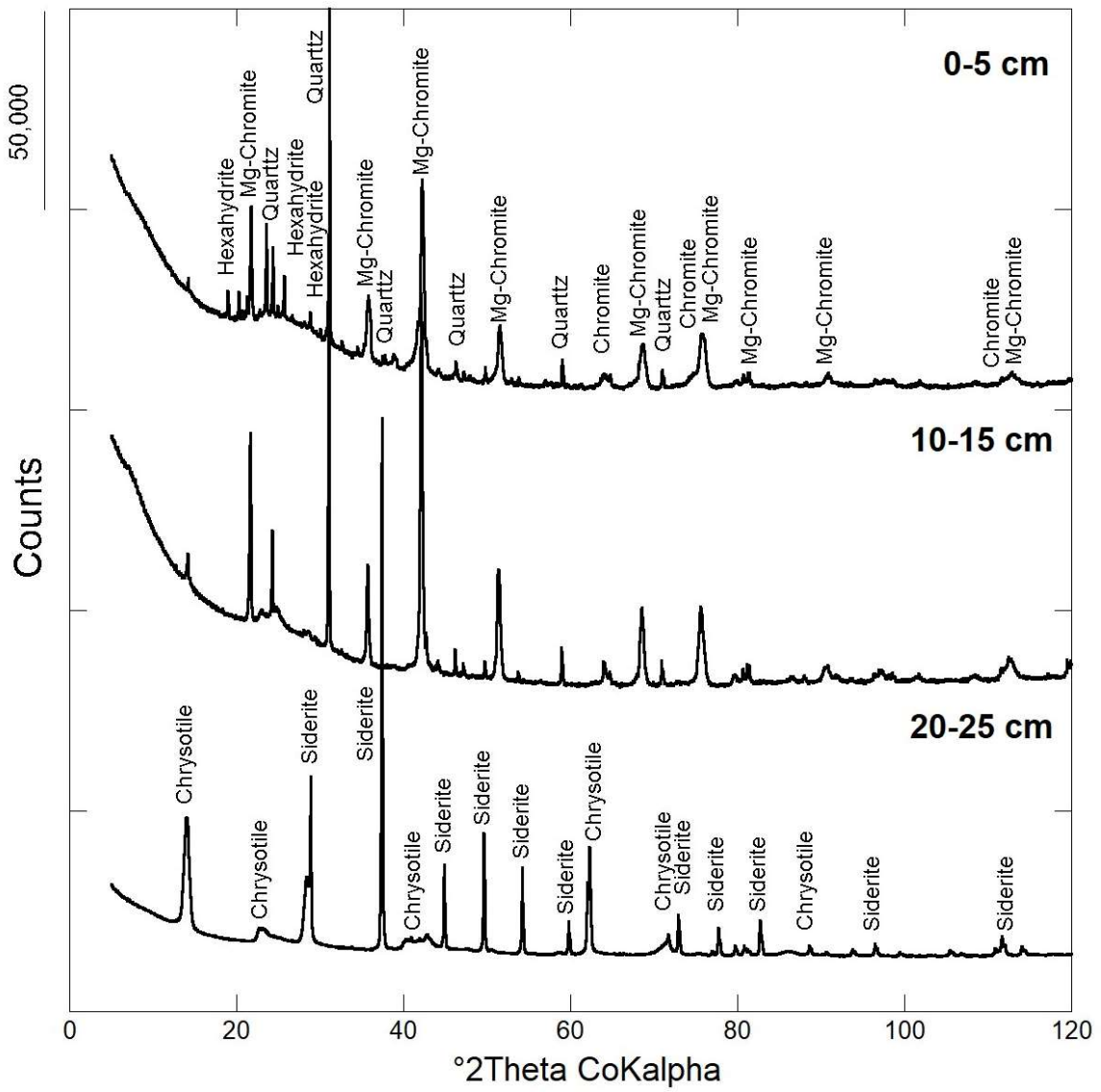


Figure S6: XRD powder patterns of the sediment point 1.

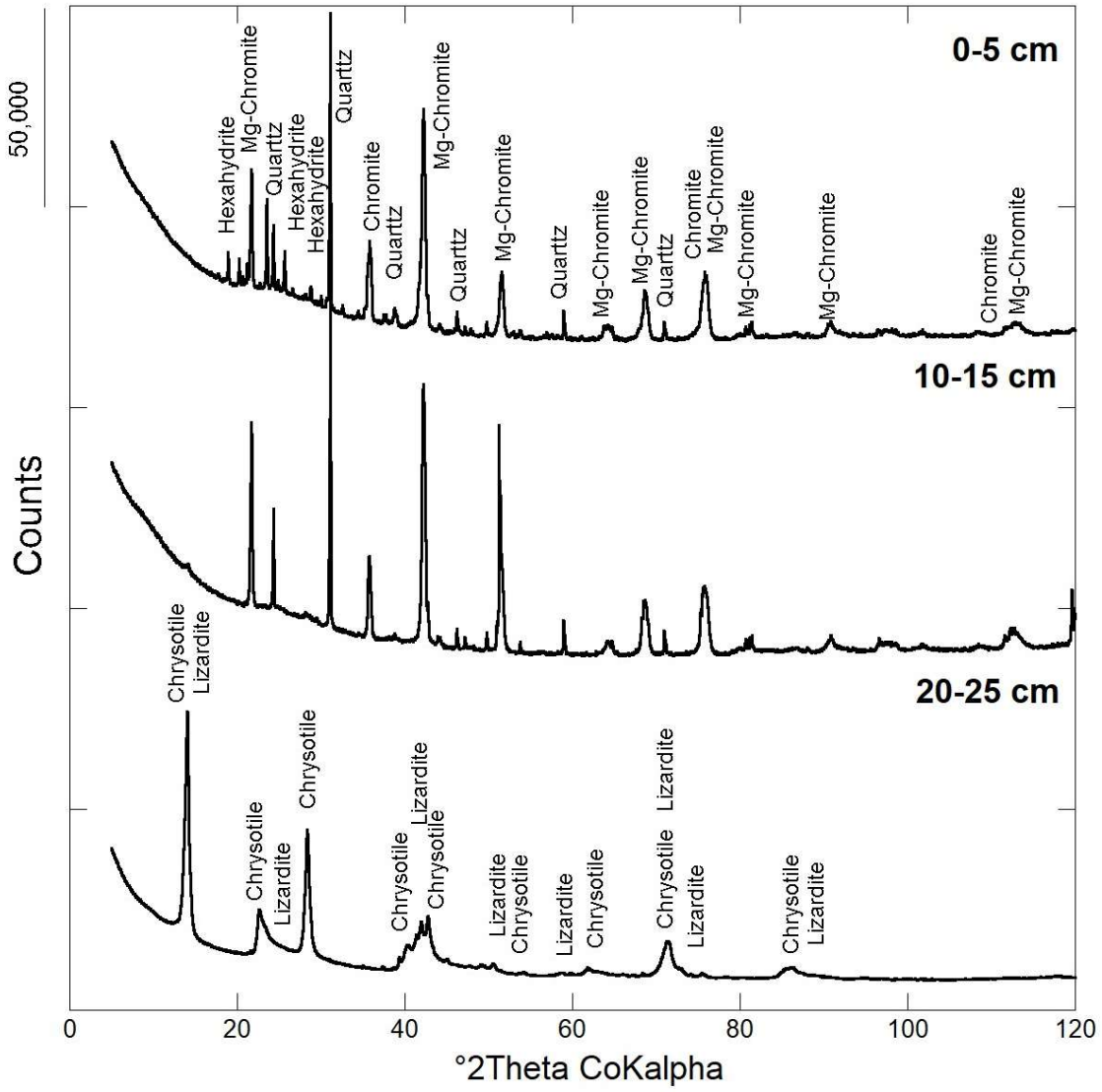


Figure S7: XRD powder patterns of the sediment Point 2.

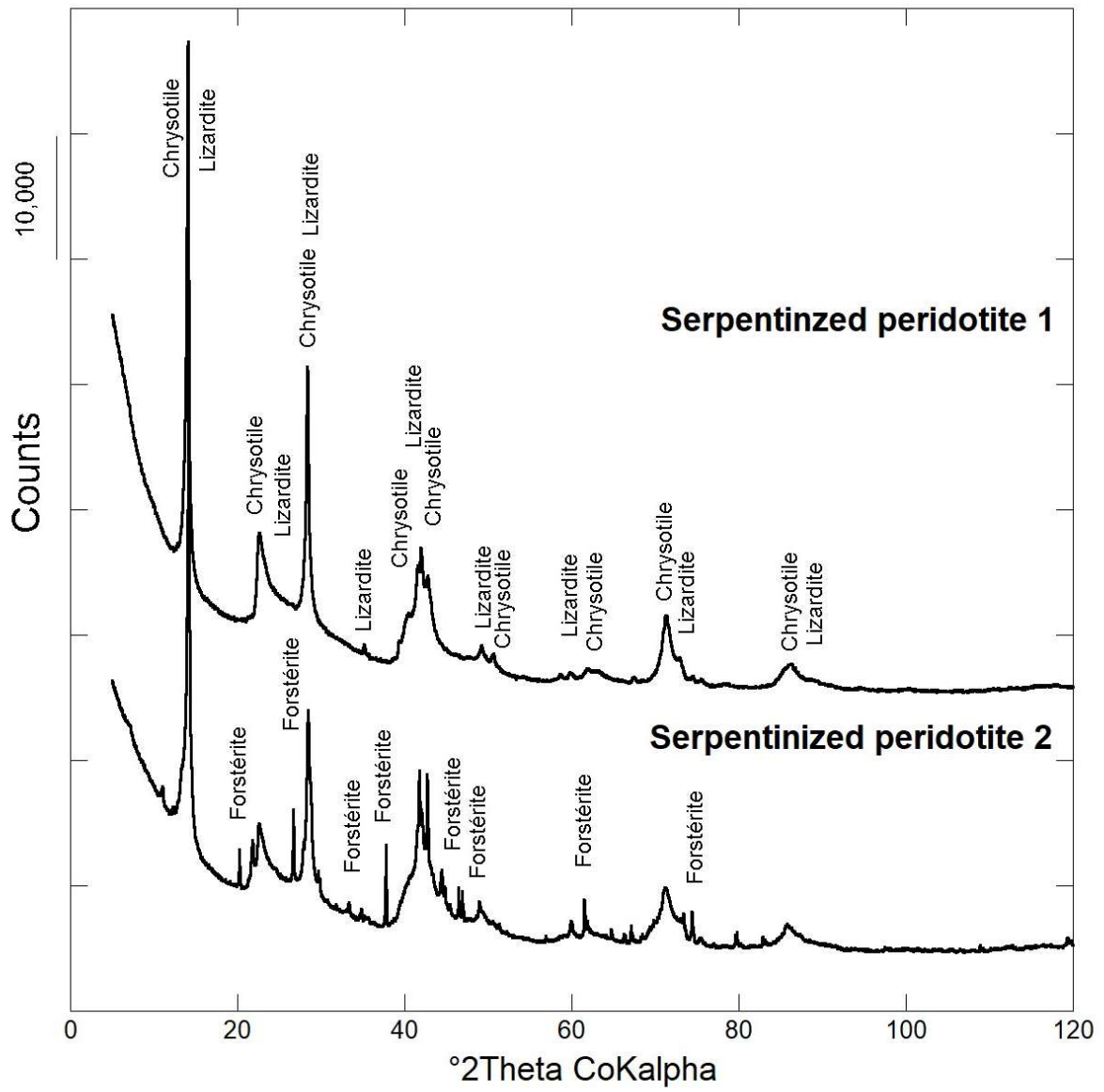


Figure S8: XRD powder patterns of the serpentized peridotites.

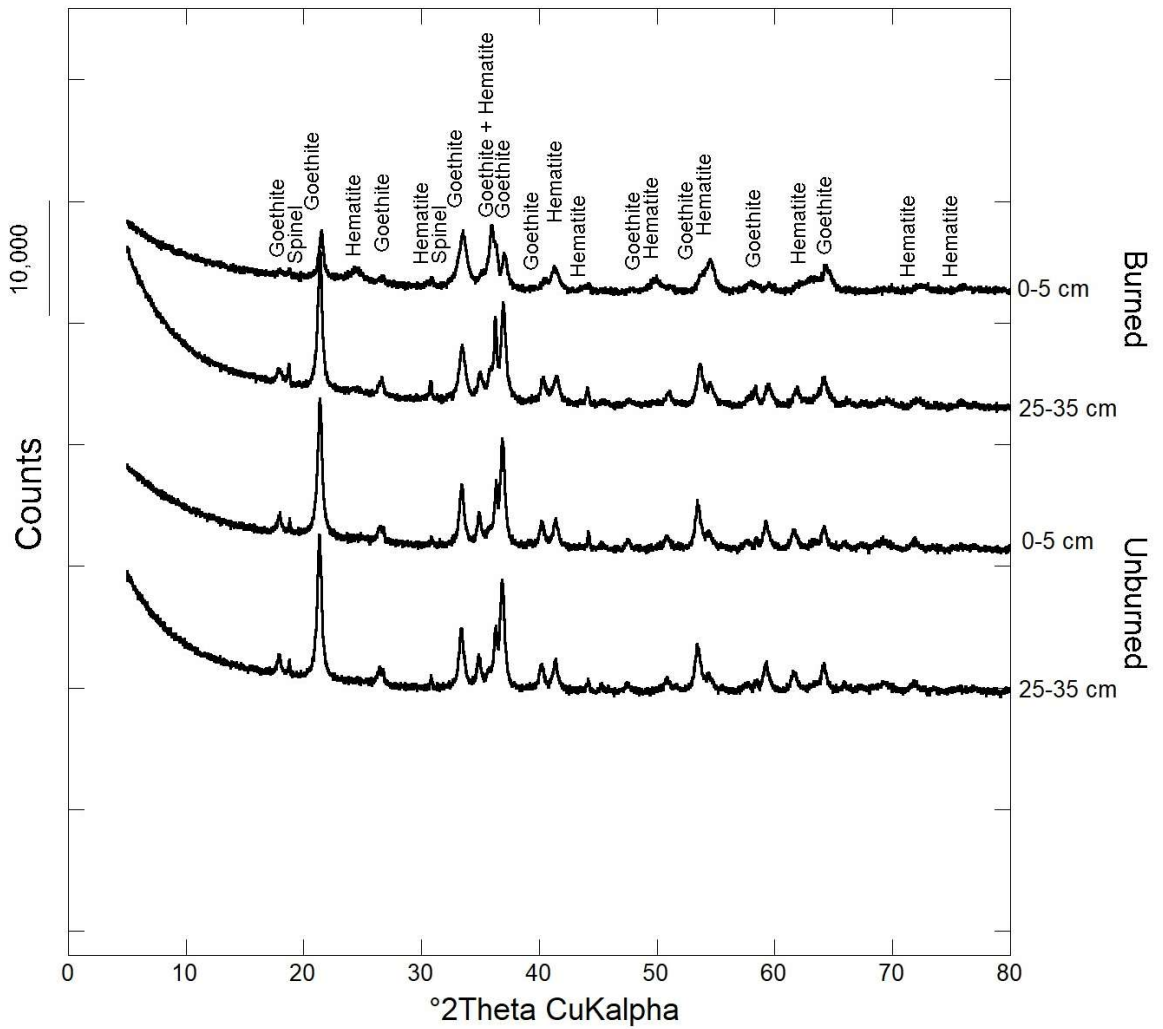


Figure S9: XRD powder patters of the burned and unburned Ferralsols.

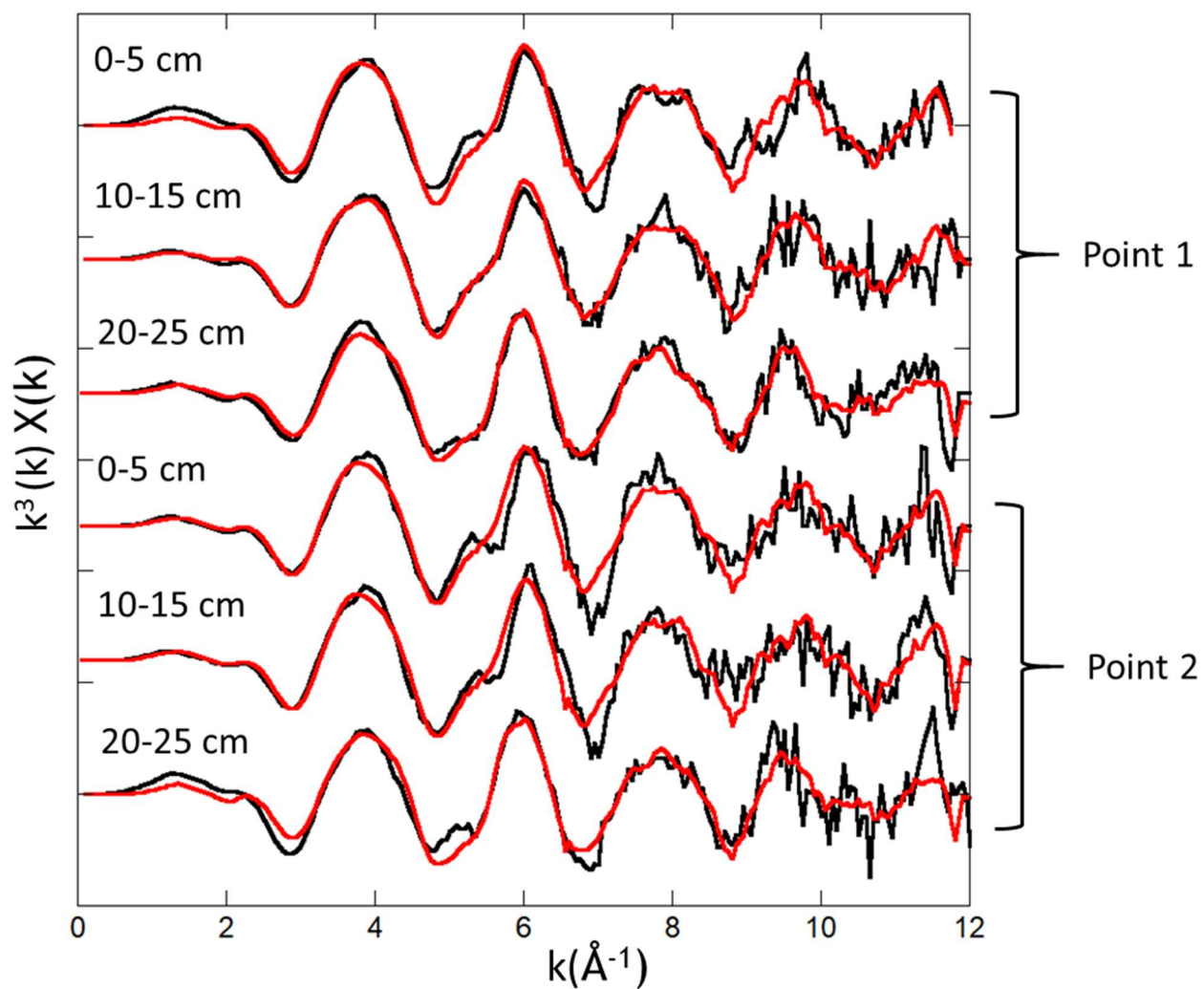


Figure S10 : Ni K-edge experimental EXAFS spectra (black lines) and their LCF best fits (red lines) for the sediments.

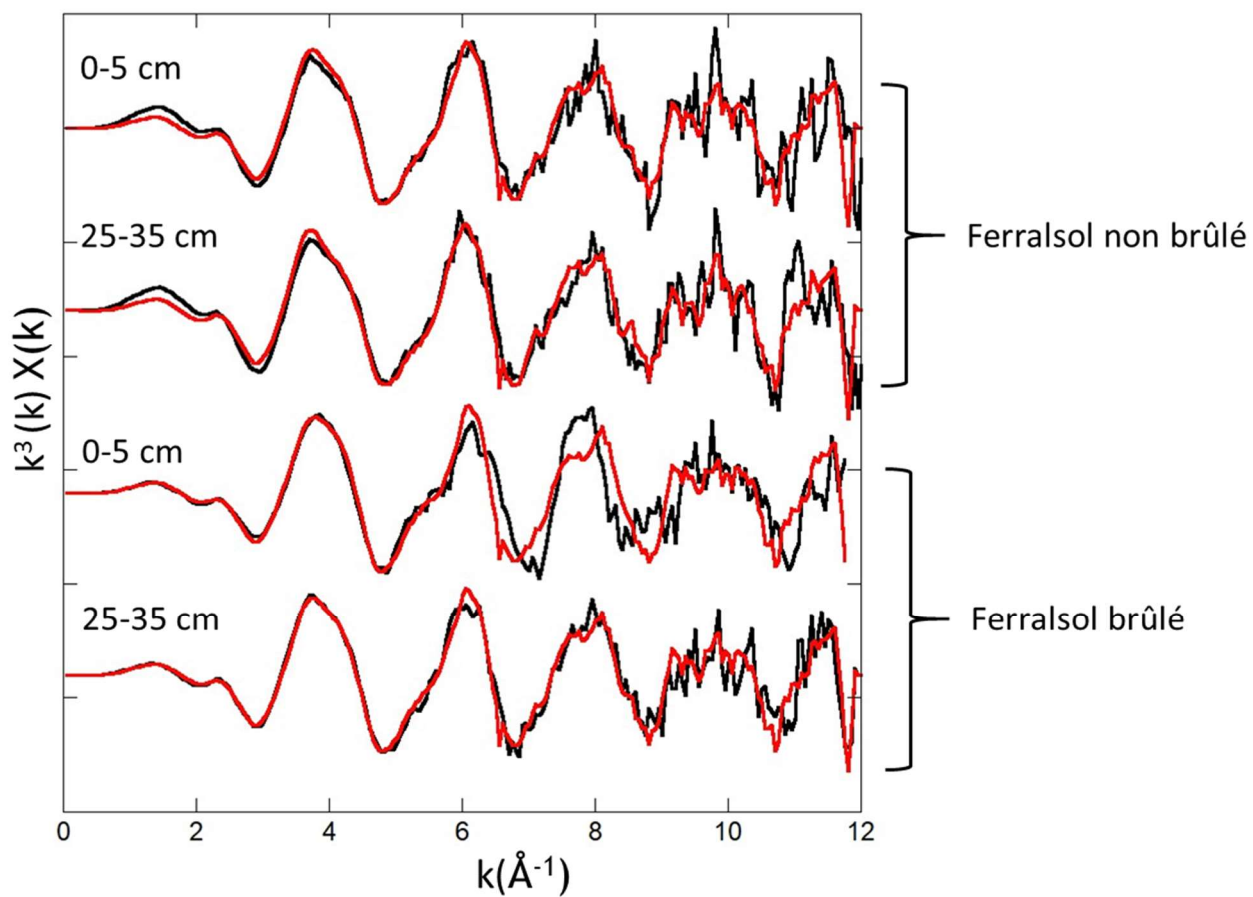


Figure S11 : Ni K-edge experimental EXAFS spectra (black lines) and their LCF best fits (red lines) for the Ferralsols.

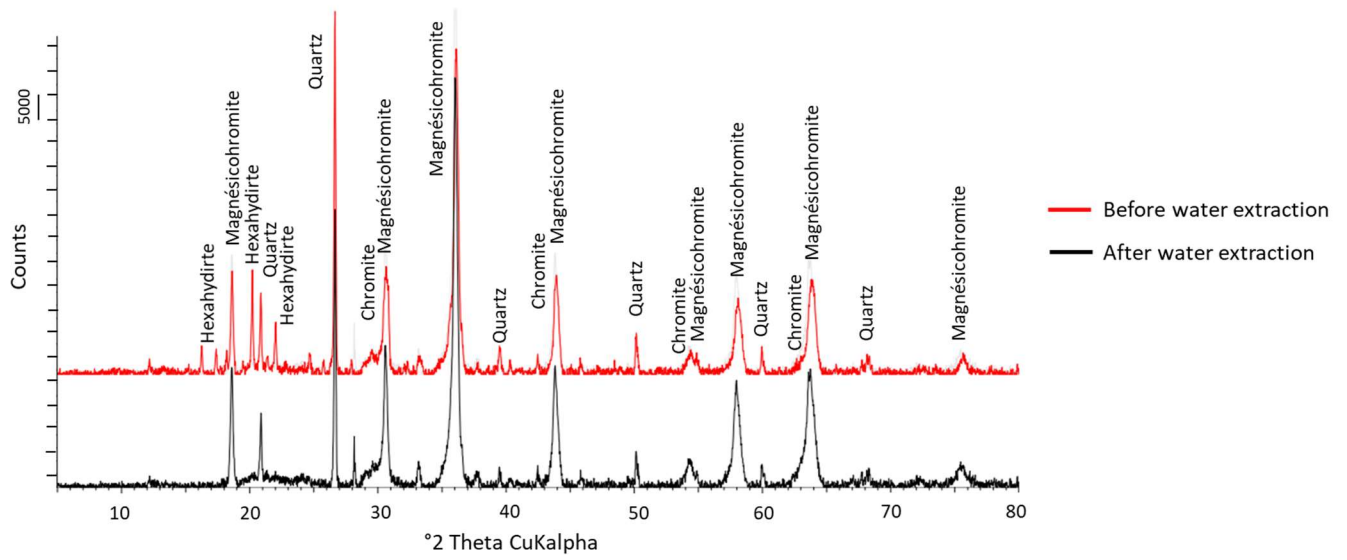


Figure S12: XRD powder patterns of the top layer (0-5 cm) before and after the water extraction. The hexahydrite was extracted.

Tableau S1 : Concentration of Mg and Ni extracted with water.

Sample	Mg (mol/L)	Ni (mol/L)	Ni/(Mg+Ni)
First replicate	509.2	106.7	0.17
Second replicate	708.1	106.2	0.13

Chapitre V

Impact des feux sur la dynamique du nickel dans les environnements de surface de la Nouvelle-Calédonie : couplage des isotopes du Ni et du S

Le **Chapitre IV** a mis en lumière l'influence du feu sur l'oxydation des sulfures nickélifères, la dissolution des chrysotiles nickelifères et la précipitation d'une phase très soluble, l'hexahydrate riche en nickel, dans les sédiments d'une doline entraînant la contamination d'un captage d'Alimentation en Eau Potable en aval. Le couplage des mesures isotopiques du nickel et du soufre est donc apparu pertinent afin d'améliorer la compréhension de cette contamination. En effet, l'utilisation des isotopes du nickel a fait l'objet de plusieurs publications antérieures dans le but de comprendre sa dynamique au sein de la Zone Critique (Deng et al., 2014; Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015; Spivak-Birndorf et al., 2018; Zelano et al., 2018; Paul et al., 2021; Revels et al., 2021). De plus, l'utilisation des isotopes du soufre permet d'en évaluer son origine et sa dynamique en raison d'un fort fractionnement lors des processus d'oxydo-réduction (Fry et al., 1988; Canfield, 2001; Calmels et al., 2007; Burke et al., 2018). Le **Chapitre V** présente donc les résultats d'une étude couplant les isotopes du nickel et du soufre dans le but de tracer la dynamique de ces éléments dans l'ensemble des compartiments du bassin versant de Tokoin sur l'île des Pins, afin d'approfondir la compréhension de la contamination en nickel du captage AEP.

Impact of wildfires on nickel dynamics in surface environments of New Caledonia: coupling Ni and S isotopes

Gaël Thery¹, Cécile Quantin¹, Damien Calmels¹, Julie Jeanpert², Christophe Cloquet³, Gaël Monvoisin¹, Guillaume Paris³, Guillaume Morin⁴, Pierre Genthon^{5,6}, Farid Juillot^{4,6}

¹ *Geosciences Paris-Saclay (GEOPS), Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8148, Orsay, France*

² *Service Géologique de Nouvelle-Calédonie (SGNC), Noumea, New Caledonia*

³ *Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques – Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique – France*

⁴ *Institut de Mineralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, MNHN, ERL IRD 206, Paris, France*

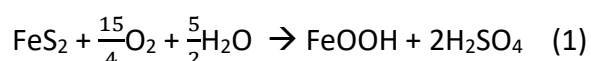
⁵ *HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, UMR 050, Montpellier, France*

⁶ *Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Noumea, New Caledonia*

To be submitted in Chemical Geology

1. Introduction

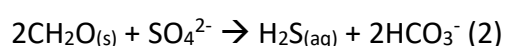
Acid Sulphate Soils (ASS) are common in West Africa, Australia, Latin America and Southeast Asia and cover approximately 17 million ha worldwide (Andriessse and Mensvoort, 2002). For the last decades, the vulnerability of Inland Acid Sulphate Soil (IASS) (i.e. disturbed wetlands, floodplains and lakes) to drought and wildfires was highlighted by multiple studies (Horwitz and Sommer, 2005; Fitzpatrick et al., 2008, 2009, 2014, 2017b; Mosley et al., 2014a, 2014a, 2017, 2022; Fanning et al., 2017; Blake et al., 2021). Initially, the sulphidic soils/sediments (pH >4) are enriched in organic matter, clay and sulphides (i.e., pyrite FeS₂). After exposition to the atmosphere, the oxidation of pyrite leads to the production of sulphuric acid (Equation 1) resulting in the formation of acidic conditions (pH < 4) (Isbell and National Committee on Soils and Terrain, 2016). In response to the dissolution of the soil/sediment matrix by sulphuric acid, a significant mobilisation of major and trace metals may occur, leading to metal contamination of surface water (Fitzpatrick et al., 2011; Mosley et al., 2014b, 2014a; Karimian et al., 2017; Blake et al., 2021) and potentially of groundwater *via* drainage (Leyden et al., 2016).



Such a trace metals contamination of water bodies upon ASS formation can be potentially high at naturally enriched geological settings such as ultramafic landscapes. These landscapes are found worldwide (Oze et al., 2004; Butt and Cluzel, 2013), but they cover 1/3 of the surface in New Caledonia and their weathering for million years lead to the formation of Ferralsols especially enriched in chromium and nickel (Becquer et al., 2003, 2006; Perrier et al., 2006b; Fandeur et al., 2009a; Dublet et al., 2012; Houles et al., 2018; Ulrich et al., 2019). In November 2019, a wildfire after a prolonged drought burned the surface layer of the

sediments in a doline (i.e., a natural depression frequently observed in the southern pseudo-karstic ultramafic landscapes of New Caledonia) located upstream a Drinking Water Catchment (DWC) at *Ile des Pins*, an island in the Southern part of the archipelago. This episode lead to sulphides oxidation and subsequent formation of an IASS containing Ni-rich hexahydrate ((Mg_{0.85}Ni_{0.15})SO₄.6H₂O) in the surface layers of the sediments (Chapitre IV). After the first rain event, the water in the doline showed very high aqueous nickel concentration (i.e., 372 mg/L) that further contaminated the downstream DWC (aqueous nickel concentration of ~4.5 mg/L compared to 0.070 mg/L for the guidelines for drinking water set by the World Health Organization WHO).

Regarding its recent formation, a two-year survey was engaged to evaluate the extend of the freshwater nickel contamination, but also to further assess the actual mechanisms driving sulphur and nickel behaviour during IASS formation on ultramafic settings. This survey notably relied on sulphur and nickel isotopes. On the one hand, sulphur isotopes have shown their usefulness to help evaluating the source and biogeochemical processes of sulphur in waterbodies (Calmels et al., 2007; Burke et al., 2018). Concerning ASS, the potential of these isotopes was considered because the abiotic oxidation of sulphide leads to very small sulphur isotope fractionation (i.e., from 0 to 5‰) compared to the reduction of sulphate (Equation 2), a mostly bacterially-mediated process (Kaplan and Rafter, 1958; Fry et al., 1988; Canfield, 2001). This difference is related to the significantly slower reduction of ³⁴SO₄²⁻ to H₂³⁴S compared to that of ³²SO₄²⁻ to H₂³²S (Canfield, 2001). Newly formed sulphides are thus expected to show significantly lighter sulphur isotopes composition (lower δ³⁴S values) compared to the remaining aqueous sulphate.



On the other hand, metal stable isotopes have been demonstrated as useful tools for tracing both sources and biogeochemical processes in the Critical Zone (Wiederhold, 2015; Komárek et al., 2022; Quantin and Guinoiseau, 2022). Among trace metals, nickel isotopes have shown to be useful tracers of interfacial processes in nickel-rich environments (Ratié et al., 2015, 2018; Spivak-Birndorf et al., 2018; Zelano et al., 2020; Revels et al., 2021) and nickel isotopes may help understanding the cycling of this trace metal in ASS. In these environments, nickel mobility is likely to be driven by sorption and co-precipitation with Fe-monosulphides or ferrous sulphides during (re)flooding because of the development of reducing conditions (Equation 3)(Burton et al., 2008). A recent study highlighted a preferential partition of light nickel isotopes (lower $\delta^{60}\text{Ni}$ values) in neo-formed sulphides with a fractionation factor ϵ of $-0.73 \text{ ‰} \pm 0.08 \text{ ‰}$ (Parigi et al., 2022a). A parallel study also showed that Ni-sulphides precipitation from *Desulfovibrio desulfuricans* sulphate-reducing bacteria could result in a fractionation factor ϵ of -1.99 ‰ (Parigi et al., 2022b). In the same way, several studies reported nickel isotopes fractionation upon sorption onto various mineral and organic surfaces, with a preferential uptake of light nickel isotopes onto the mineral surface of birnessite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -3.38 \text{ ‰}$), goethite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.77 \text{ ‰}$), ferrihydrite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.35 \text{ ‰}$) and montmorillonite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.11 \text{ ‰}$), and during complexation with carboxylic groups ($\Delta^{60/58}\text{Ni} < 0.2 \text{ ‰}$) (Wasylenki et al., 2015; Wang and Wasylenki, 2017; Gueguen et al., 2018; Zelano et al., 2018; Sorensen et al., 2020). By contrast, no significant nickel isotope fractionation could be evidenced during nickel complexation with humic acids, a ubiquitous organic reactant in soils and waters (Zelano et al., 2018).



The results of this survey help to better understand the dynamics of nickel contamination from the IASS to the downstream DWC, but also to further understand the geochemical processes that drive the behaviour of these two elements at the studied site. Beyond the single case of this specific site in New Caledonia, the results of this study are intended to provide further insights on the future risks of nickel contamination at freshwater systems related to wildfire-induced IASS formation on ultramafic settings in the context of global warming.

2. Materials and methods

2.1. Study site

New Caledonia is an archipelago in South Pacific about 2,400 km North from New Zealand and 3,200 km East from Australia. The archipelago is made of “La Grande Terre”, four Loyalty islands (Ouvéa, Lifou, Tiga, Maré), the Belep islands and Ile des Pins. The present study focused on the Ile des Pins, which is a South-East extension of the Peridotite Nappe (Guillon et al., 1986; Sevin et al., 2020)(**Figure 1**). The island is made up of an ultramafic core with a lateritic mantle surrounded by an uplifted coral reef and (Guillon et al., 1986).

El Niño periods generate negative rainfall anomalies and dry organic soils in New Caledonia, which both favour the spreading of wildfires during the dry season (September-December) on the archipelago (Fischer, 2004; Moron et al., 2013). In November 2019, a wildfire event occurred in our study area on the ultramafic watershed called “Tokoin” in the northeast of the island (**Figure 1 and Figure S1**). The sediment found in the burned doline has undergone pedogenesis and can be considered as acid sulphate soils (ASS). The water in the burned doline partly feeds another doline ~285 m downstream that itself outflows into a 190

m long creek before reaching the DWC (**Figure 1**). A series of four sinkholes (with flowing water) has been observed between the ASS and the DWC, next to the downstream doline and the creek. Water from two sinkholes (1 and 2) and an unburned doline were sampled. Groundwater samples were recovered from three piezometers (A, B and C) drilled in serpentinized peridotite in the South of the island (**Figure S2**). Because of the lack of piezometer in the Tokoin watershed, groundwater samples were recovered from three piezometers (A, B and C) drilled in the serpentinized peridotite in the South of the island (**Figure S2**). Finally, the Oumagne spring located 860 meters away from the burned doline was also sampled. This latter site and the piezometers were used as a reference for groundwater chemistry. The water from the unburned doline was used as a reference for the pristine chemistry of the water in the burned first doline. Finally, a rainwater collector was placed 85 meters away from this latter doline.

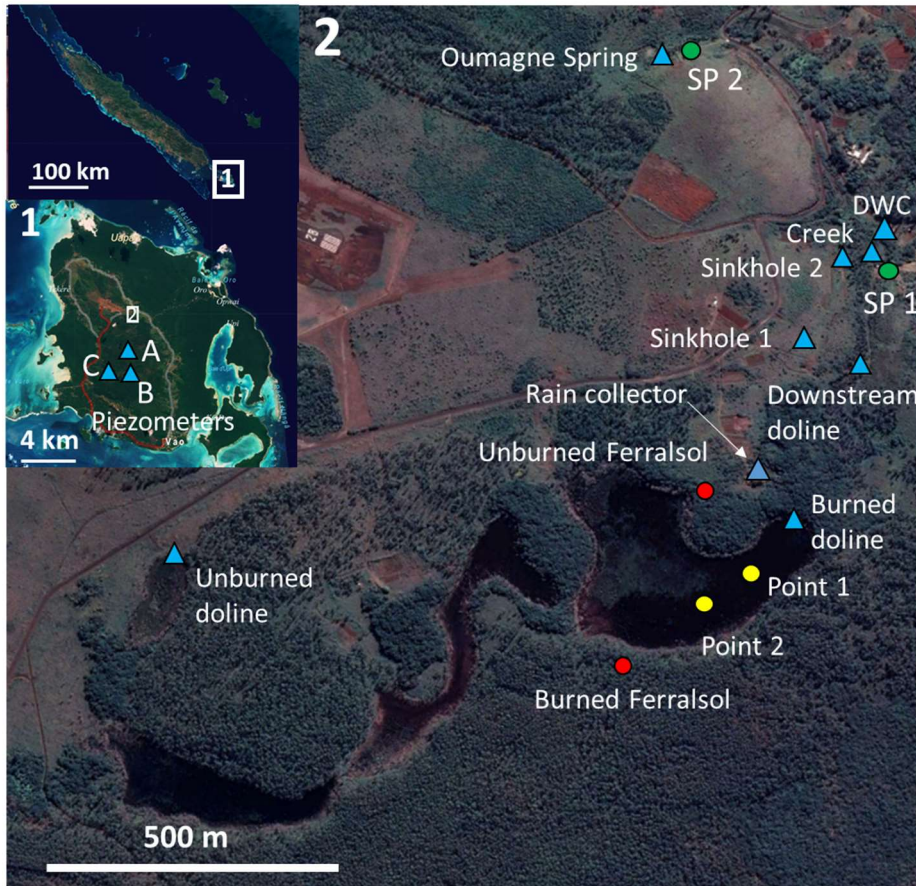


Figure 1 : Localisation of the sampling position. Blue triangle = water sampling, yellow circle = acid sulphate soil sampling, red circle = Ferralsol sampling, green circle = serpentinised peridotite.

2.2. Water sampling and chemical analysis

Water samples were collected in the unburned doline, the burned doline, the downstream doline, the sinkholes number 1 and 2, the creek and the DWC (**Figure 1**). Groundwater were collected at the Oumagne spring and in the A, B and C piezometers. Sampling was performed during a two-years period thanks to six field trips (September 2020, November 2020, February 2021, April 2021, January 2022 and March 2022). The sampling was not done in the sinkholes and some dolines when they were dried during dry season (September 2020 and November 2020). The sampling of the rainwater was done February and April 2021.

All water samples were filtered through a 0.22 µm acetate membrane and stored in two Falcon® tubes at 4°C before cation and anion analyses. In-situ measurements of pH and conductivity were performed with a multiparameter probe Hach® HQd Field Case calibrated before each mission.

Cations (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn) concentrations were quantified by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) with a Varian 730-ES (PerkinElmer®), while anions (chloride, sulphate, nitrate and silicate) concentrations were quantified by colorimetry on a SEAL Analytical® Automated Analyzer. All these analyses were performed at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of the Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Nouméa (New Caledonia). In addition, alkalinity was measured *on-site* by titration according to the ISO 9963-1 :1994(F) normalized protocol using a SCHOTT® Titrator Titrolin easy.

2.3. Soils and serpentized peridotites

2.3.1. Sampling and preparation

The acid sulphate soils (Gleysols) were collected during the dry season in November 2020 (Point 1 and Point 2). The doline was totally dry and traces of the previous bushfires a year before were still visible. Samples were collected at three different depths for each location (0-5 cm, 10-15 cm, 20-25 cm). The samples were freeze dried and sieved to 2 mm. Two Ferrasols were sampled nearby the doline: i) in the burned Pinus forest and ii) in the unburned native forest (**Figure 1**). Three soil layers were collected at the burned forest (0-5, 25-35) and two soils layers at the unburned forest (0-5, 25-35 cm) to compare the impact of bushfires on the surface. A ferricrete was sampled on the edge of the burned doline and a lateritic weathering profile (one ferricrete (40 cm) and two laterites (1 m and 3 m)) was

sampled in a 10-meter deep sinkhole. Finally, two samples of serpentized peridotites (SP1 and SP2) were collected 500 m and 800 m away from the ASS (**Figure 1**). A sample of peridotite from a borehole was provided by the Municipality of Ile des Pins.

2.3.2. Chemical analyses and selective extractions

Major and trace elements (Ca, Mg, Na, K, P, Si, Al, Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Zn, S) concentrations in the solid samples were determined by ICP-OES with a Varian 730-ES (PerkinElmer®) after alkali fusion. Total organic carbon (C_{org}) and nitrogen (N_{org}) contents were determined following the Walkley-Black and Kjeldahl methods, respectively. All these analyses were performed on the finely grounded <2 mm fraction of the samples at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of the Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Nouméa (New Caledonia). The Ni-rich hexahydrite in the top layer of the ASS was dissolved with a water extraction with MilliQ H₂O with a solid:solution ratio of 1:10 (Chapitre IV). The Ni and Mg concentration measurements were performed by AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS – Université Paris Saclay). This extraction was used to determine the Ni and S isotopes measurements of the hexahydrite.

2.3.3. Mineralogical analysis

X-ray diffraction (XRD) analysis of the finely crushed samples of ASS, the lateritic profile and the serpentized peridotites was performed at Institut de Mineralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) of Sorbonne University (Paris, France). These analyses were performed with an X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Co anti-cathode and an X'celerator detector. Each sample was analysed during 4 hours on the 5-120°2 θ range (0.04°2 θ step) in the spinner mode at a tension of 40 kV and intensity of 30 mA. XRD analysis of the Ferralsols were

performed at GEOPS (Université Paris Saclay, Orsay, France) with an X'PERT PRO (Malvern Panalytical®) diffractometer configured in the Bragg-Brentano geometry and equipped with a Cu anti-cathode. Each sample was analysed during 4 hours on the $5-80^{\circ}2\theta$ range ($0.017^{\circ}2\theta$ step) in the spinner mode at a tension of 45 kV and intensity of 40 mA.

2.3.4. Nickel and sulphur chemical purification

Prior to Ni purification, 100 mg of finely crushed samples is digested in a mixture of strong purified and concentrated HF, HCl and HNO₃ (Ratié et al., 2018). The chemical separation of nickel in the clean room follows the protocol used by Estrade et al., 2015, adapted from Gueguen et al., 2013. For each batch of samples, one blank and two to three standards are also prepared (Nod-P-1, Nod-A-1 and SRM 986). First, a given quantity of sample (water, digested solid and extraction solution) is dried in Teflon vessels to recover 2 µg of nickel. A 2.3 µg of the double spike (⁶¹Ni and ⁶²Ni) provided by the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) is added to the sample before purification in order to correct for any isotope composition variation, potentially induced by the chemistry process, and for an instrumental mass bias. The first set of ion-exchange chromatography columns was filled with 2 ml (wet volume) of anionic resin AG1-X8 (BioRad 100-200 mesh). The second set of ion-exchange chromatography columns was filled with 0.5 ml (wet volume) of a specific Ni-resin composed of polymethacrylate containing a dimethylglyoxime (DMG) molecule. The Ni recovery after purification is evaluated by AAS before Ni isotopes measurements.

The chemical separation of sulphur followed the protocol developed in Paris et al., 2014. For each batch of samples (14 samples), one blank and seawater standards were also prepared. First, sufficient amount of sample (water or extraction solution) was evaporated to dryness to get 100 nmol of S and then re-dissolved in MilliQ H₂O. The set of ion-exchange

chromatography columns was filled with 0.8 ml (wet volume) of anionic resin AG1-X8 (Bio-Rad). The matrix is eluted from the resin with MilliQ H₂O and then the S is eluted with 0.45 M HNO₃. The purified samples are evaporated and re-dissolved with HNO₃ 5% and NaOH before measurements.

2.3.5. Nickel and sulphur isotopic measurements by MC-ICP-MS

Nickel and sulphur isotope signatures were measured with a Neptune Plus (Thermo Scientific) MC-ICP-MS operated at the CRPG (Nancy, France).

For nickel, the samples and standards were introduced with an Apex HF desolvation introduction system. Nickel isotopic measurements were performed using the bracketing method with the NIST SRM 986 standard to correct the instrumental mass bias, and obtained values were reported in $\delta^{60}\text{Ni}$ notation (Equation 4). The long-term analytical reproducibility of the NIST SRM 986 standard was $\pm 0.06\text{‰}$ (2 s.d., n=43). The external reproducibility was monitored by measuring the reference materials Nod-A-1 and Nod-P-1. The obtained $\delta^{60}\text{Ni}$ values of $1.14 \pm 0.08 \text{‰}$ (2 s.d., n=6) for Nod-A-1 and $0.43 \pm 0.05\text{‰}$ (2 s.d., n=3) for Nod-P-1 they were in agreement, within uncertainties, with published data (Cameron et al., 2009; Gall et al., 2013; Gueguen et al., 2013; Ratié et al., 2015).

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left(\frac{{}^{60}/{}^{58}\text{Ni}_{\text{sample}}}{{}^{60}/{}^{58}\text{Ni}_{\text{NIST986}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ in } (\text{‰}) \quad (4)$$

For sulphur, the measurements were done as described in Paris et al., 2013. A sodium sulphate (Na₂SO₄) was used as the bracketing standard to correct instrumental mass bias and measured values were reported in $\delta^{34}\text{S}$ notation (Equation 5). The external reproductively was monitored by measuring a seawater standard. The obtained $\delta^{34}\text{S}$ values of $21.04 \pm 0.20 \text{‰}$, (2s.d. n=3) were in agreement with the data reported in Paris et al., 2013.

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{{}^{34}\text{S}_{\text{sample}}}{{}^{34}\text{S}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ in } (\text{‰}) \quad (5)$$

3. Results

3.1. Geochemistry of the waters

In September 2020, February 2021 and April 2021, the pH of the water samples in the burned doline was acidic (i.e., 3.07 to 4.30) and was neutral to basic for the other sites (**Table 1**). Moreover, the waters collected in the burned doline, the downstream doline, the creek and the Tokoin DWC, are Mg-SO₄ rich waters (**Figure S3**). The chloride:sulphate molar ratio ranged from 0.03 to 3.7 during the two year survey for each sites and the magnesium:sulphate molar ratios stayed close to 1 (**Figure 2** and **Table 1**). The Ni concentrations were the highest in low water conditions (up to 6,271 µmol/L in the burned doline water and ~73 µmol/L in the DWC). In 2022, after the re-flooding of the IASS, the pH became neutral to basic (7.23 and 7.78) and the Ni concentration significantly decreases, down to approximately 2.8 µmol/L. In the DWC, the Ni concentration decrease by a factor of 15 but was still above the guidelines for drinking water quality (i.e 1.19 µmol/L for the World Health Organization) (**Figure 2**). The sinkholes were containing flowing water only during the wet season (i.e. April 2021, January 2022, March 2022). The Mg/SO₄ molar ratio is close to 1 and the Cl/SO₄ ratio is low like for the other sites. However, the Ni concentrations are significantly lower ranging from 0.5 to 1.0 µmol/L (**Figure 2**).

In the Oumagne spring, the piezometers and the unburned doline, the waters are Mg-HCO₃ rich (**Figure S2**). The Cl/SO₄ molar ratio remained high during the two-year survey for each sites (from 8 to 14) and the Mg/SO₄ molar ratios were greater than 5. The Ni concentrations were significantly lower than the Mg-SO₄ rich waters with a maximum value

at 1.32 $\mu\text{mol/L}$ for the spring and 0.04 $\mu\text{mol/L}$ for the piezometers (**Figure 2**). Sulphate concentrations for these sites ranged from 94 $\mu\text{mol/L}$ to 37.2 $\mu\text{mol/L}$ (**Table 1**).

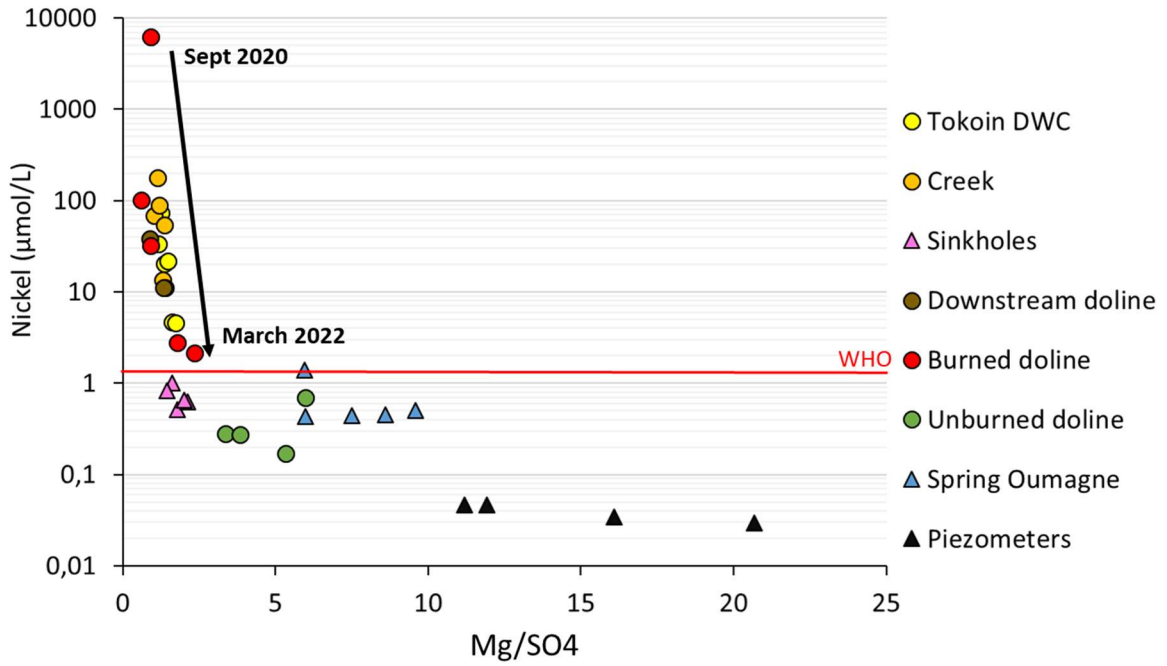


Figure 2 : Evolution of Ni concentration in the studied sites water compared to the Mg/SO₄ molar ratio. The red line in the drinking water guideline of 1.19 $\mu\text{mol/L}$ (World Health Organization).

Chapitre V

Table 1: Chemical analysis of the water samples (nd : not determined; <ql : below the quantification limit).

Sample site	Coordinates	Sampling date	pH	Cond (µS/cm)	HCO3	Cl	SO4	NOx	SiO2	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Ni	Co	Cr	δ ⁶⁰ Ni	2sd Ni	δ ³⁴ S	2sd S
												µmol/L										
Tokoin DWC	22°35'26"S ; 167°28'12"E	03/09/2020	7,95	841	986	856	3946	31,7	343	197	4932	890	9,08	4,71	1,45	72,7	0,77	0,06	0,2	0,08	7,54	0,2
		25/11/2020	7,85	466	755	681	1535	0,26	202	87,6	2097	697	2,22	2,01	1,08	20,5	0,04	0,05	0,34	0,06	7,85	0,2
		23/02/2021	7,62	372	610	771	1170	51,6	311	66,1	1372	711	15,3	0,14	0,42	33,6	0,90	0,58	0,04	0,07	5,97	0,2
		21/04/2021	6,89	377	590	901	858	26,3	203	55,4	1254	790	17,7	0,35	0,18	21,6	0,44	0,01	0,09	0,06	6,98	0,2
		26/01/2022	6,85	249	630	889	473	2,85	277	37,0	768	777	8,84	0,52	0,09	4,696	0,00	0,16	0,14	0,14	9,29	0,2
		10/03/2022	7,48	214	480	818	391	8,15	257	34,2	673	672	9,63	0,51	0,00	4,561	0,07	0,12	0,05	0,05	9,78	0,2
Creek	22°35'28"S ; 167°28'70"E	03/09/2020	6,71	1374	945	1025	7986	100,0	532	397,1	9152	1179	20,5	2,46	0,13	180,0	2,74	0,06	0,18	0,09	7,07	0,2
		25/11/2020	7,03	1063	1147	888	5706	19,13	387	246,3	5868	1076	23,7	5,75	0,44	68,3	0,86	0,02	0,31	0,06	6,28	0,2
		23/02/2021	7,24	536	465	860	1853	63,4	423	100,7	2188	787	21,2	0,12	1,30	90,0	2,43	0,47	0,10	0,06	4,87	0,2
		22/04/2021	7,37	438	508	895	1241	22,9	379	67,2	1696	836	16,7	0,60	0,54	53,8	1,27	0,00	0,08	0,06	5,93	0,2
		26/01/2022	6,41	325	615	978	849	2,7	350	48,6	1120	870	6,62	0,53	0,04	13,5	0,20	0,02	0,10	0,06	8,43	0,2
		10/03/2022	7,13	238	405	867	565	7,48	303	34,2	783	715	7,46	1,51	0,01	11,0	0,22	0,10	0,07	0,04	9,67	0,2
Downstream doline	22°35'45"S ; 167°27'28"E	25/01/2022	5,3	362	0	1153	1362	1,33	372	53,7	1186	841	6,65	25,3	0,93	38,2	1,12	0,43	0,06	0,11	8,54	0,2
		09/03/2022	6,26	214,1	255	856	472	6,19	269	21,9	630	695	6,21	33,8	0,23	11,3	0,30	0,44	0,09	0,08	10,88	0,2
Sinkhole 2	22°35'29" S; 167°28'09" E	26/01/2022	6,36	223	585	887	358	5,83	237	35,9	637	788	11,5	0,02	<ql	0,52	<ql	0,21	0,26	0,05	9,15	0,2
		10/03/2022	7,37	197,2	555	794	285	9,87	228	34,7	604	661	11,5	<ql	<ql	0,62	<ql	0,16	0,24	0,07	9,91	0,15
Sinkhole 1	22°35'32" S; 167°28'08" E	22/04/2021	6,87	286	590	823	600	7,00	165	47,0	969	775	16,0	0,05	<ql	1,01	<ql	0,08	0,44	0,15	8,30	0,2
		26/01/2022	6,76	245	690	1004	498	6,95	235	41,5	717	851	12,3	0,03	<ql	0,84	<ql	0,17	0,24	0,15	8,68	0,15
		09/03/2022	7,06	198,4	540	802	300	9,51	215	35,7	603	661	11,7	<ql	<ql	0,66	<ql	0,13	0,22	0,04	10,36	0,2
Burned doline	22°35'43"S ; 167°28'07"E	03/09/2020	3,59	4400	0	1026	35020	2,86	1606	585	31610	1288	122	71,2	111,0	6272	197	5,30	-0,06	0,04	2,44	0,2
		23/02/2021	3,07	372	0	769	1700	6,21	297	47,8	1059	653	27,2	19,3	3,68	101	2,8	1,07	-0,13	0,12	4,68	0,2
		21/04/2021	4,3	377	0	863	704	0,00	171	24,2	638	868	19,3	4,32	1,77	32,4	0,98	0,12	-0,04	0,06	7,18	0,2
		24/01/2022	7,23	228	720	818	348	0,61	407	13,6	815	682	3,77	12,6	0,72	2,14	<ql	0,40	0,23	0,09	20,52	0,2
		08/03/2022	7,78	157,3	285	802	214	0,46	217	17,3	383	627	6,09	1,51	0,32	2,76	0,03	0,11	0,05	0,04	12,57	0,15
Unburned doline	22°35'45"S ; 167°27'28"E	23/02/2021	6,76	536	393	558	65,6	0,02	260	11,4	220	486	11,2	4,16	0,26	0,28	<ql	0,63	nd	nd	nd	nd
		21/04/2021	6,75	131	481	558	69,3	0,01	193	8,78	266	531	6,02	0,55	0,05	0,28	0,00	0,16	0,05	0,06	16,64	0,2
		25/01/2022	5,08	105,5	435	558	41,6	0,52	286	13,0	248	432	5,55	0,47	0,06	0,69	0,00	0,16	nd	nd	nd	nd
		11/03/2022	7,35	100	390	558	40,4	0,43	364	16,0	216	429	8,93	1,11	0,19	0,17	<ql	0,04	0,21	0,05	16,69	0,15
Spring Oumagne	22°35'16"S ; 167°27'58"E	25/11/2020	7,5	466	775	399	39,0	3,44	194	19,9	375	370	6,41	0,05	0,01	0,50	0,00	0,73	0,38	0,06	17,50	0,2
		23/02/2021	6,84	132	713	528	58,7	2,60	278	25,4	350	496	10,2	0,01	0,02	1,38	0,03	1,12	nd	nd	nd	nd
		22/04/2021	6,5	111	663	351	56,3	6,14	194	17,3	337	394	7,80	0,00	<ql	0,43	0,00	0,56	0,39	0,06	17,77	0,2
		25/01/2022	6,89	110,4	525	488	40,8	12,4	293	19,5	306	379	6,87	0,07	<ql	0,44	<ql	0,52	nd	nd	nd	nd
		10/03/2022	7,32	110,6	525	501	37,3	8,48	289	24,9	320	411	6,79	<ql	<ql	0,45	<ql	0,58	0,24	0,09	17,72	0,15
Piezometer A	22°37'02"S ; 167°27'53"E	21/04/2021	8,85	250	2261	551	100,2	0,04	462	106	1122	566	15,9	0,00	<ql	0,05	<ql	0,12	1,3	0,06	10,18	0,2
		07/03/2022	8,08	276	2078	674	65,9	0,76	593	117	1221	590	16,6	<ql	<ql	<ql	<ql	0,23	nd	nd	nd	nd
Piezometer B	22°37'36"S ; 167°27'55"E	24/11/2020	7,61	281	1925	848	50,0	<ql	335	72,4	1033	693	14,5	0,04	0,13	0,03	<ql	0,16	nd	nd	nd	nd
		20/04/2021	8,07	278	1935	780	94,1	<ql	211	64,2	1121	705	15,1	0,00	0,02	0,05	<ql	0,03	1,32	0,06	17,18	0,2
		07/03/2022	7,98	287	1935	1034	73,5	0,23	341	71,6	1169	719	14,1	<ql	<ql	<ql	<ql	0,16	nd	nd	nd	nd
Piezometer C	22°37'25"S ; 167°26'36"E	26/11/2020	7,8	264	1902	812	50,2	3,3	791	175	807	717	12,3	0,03	0,02	0,03	<ql	0,29	1,31	0,06	10,00	0,2
Rainwater	22°35'40"S ; 167°28'04"E	23/02/2021	nd	nd	nd	392	29,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15,73	0,2
		21/04/2021	nd	nd	nd	147	9,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15,02	0,2

3.2. Nickel and sulphur isotopic composition of the waters

The $\delta^{60}\text{Ni}$ values in the Mg-SO_4 waters range from $-0.13 \pm 0.12 \text{ ‰}$ to $0.44 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (**Figure 3** and **Table 1**). The acidic ASS waters have the lightest $\delta^{60}\text{Ni}$ signatures measured in our study. This isotopic composition remains constant (within analytical uncertainty) from 09/2020 to 04/2021. The sinkholes, unburned doline, downstream doline, creek and DWC waters present relatively constant $\delta^{60}\text{Ni}$ values during the two-year survey. At the Oumagne spring, the groundwater samples have $\delta^{60}\text{Ni}$ values similar to sinkhole waters but significantly different from piezometer waters which exhibit $\delta^{60}\text{Ni}$ values up to (**Figure 3**). The spring has $\delta^{60}\text{Ni}$ values of 0.24 to $0.39 \pm 0.06 \text{ ‰}$ while the piezometers have heavier $\delta^{60}\text{Ni}$ values of $1.30 \pm 0.06 \text{ ‰}$ ($n=3$). Overall, the Ni-rich waters have lighter Ni isotopes than the Ni-poor waters (**Figure 3**).

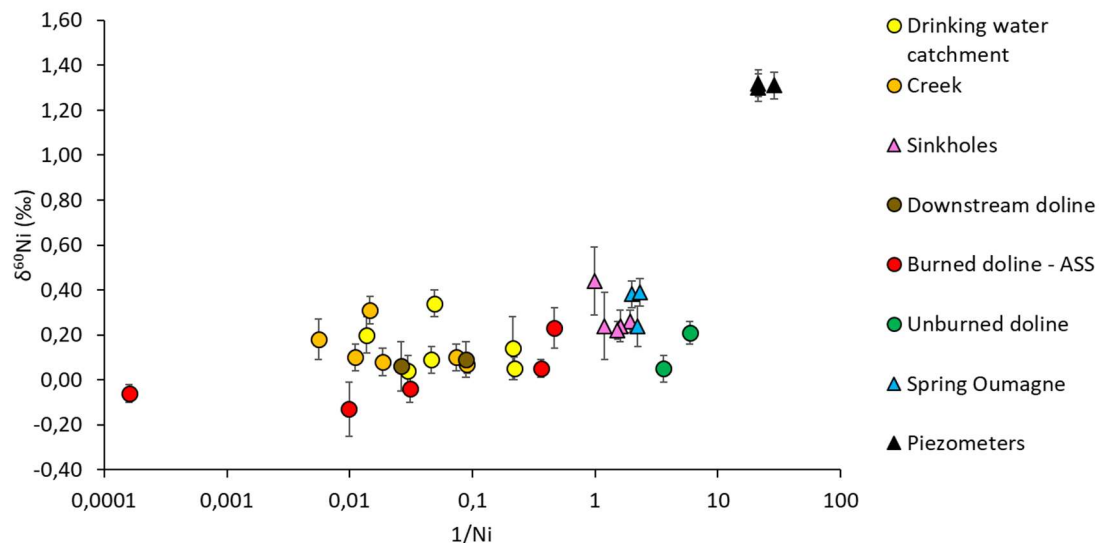


Figure 3: Ni isotopes composition as a function of 1/Ni in the different water samples.

The $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulphate in the ASS water range from $2.44 \pm 0.12 \text{ ‰}$ to $20.52 \pm 0.12 \text{ ‰}$ (**Figure 4**). The lightest values were measured in the acidic, sulphate-concentrated water. In the downstream doline, the creek and the Tokoin DWC, the values vary from 4.87 to $10.88 \pm 0.12 \text{ ‰}$ but the pH does not vary significantly from one field trip to

another. However, $\delta^{34}\text{S}$ values are similar for the downstream doline, the creek and the Tokoin DWC during a given field trip. For instance, in March 2022, the $\delta^{34}\text{S}$ values in downstream doline, the creek and the Tokoin DWC were 10.88, 9.67 and 9.78 ± 0.12 ‰, respectively (**Table 1**). Moreover, the $\delta^{34}\text{S}$ values in the sinkholes are very close to DWC values during wet season. The spring of Oumagne and the unburned doline exhibit a highly stable $\delta^{34}\text{S}$ S composition of 17.66 ± 0.12 ‰ (n=3) and 16.66 ± 0.12 ‰ (n=2) respectively while the 3 piezometers present $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from 10.0 to 17.2 ‰. The rainwaters have a stable $\delta^{34}\text{S}$ S composition of 15.38 ± 0.12 ‰ (n=2) (**Figure 4**).

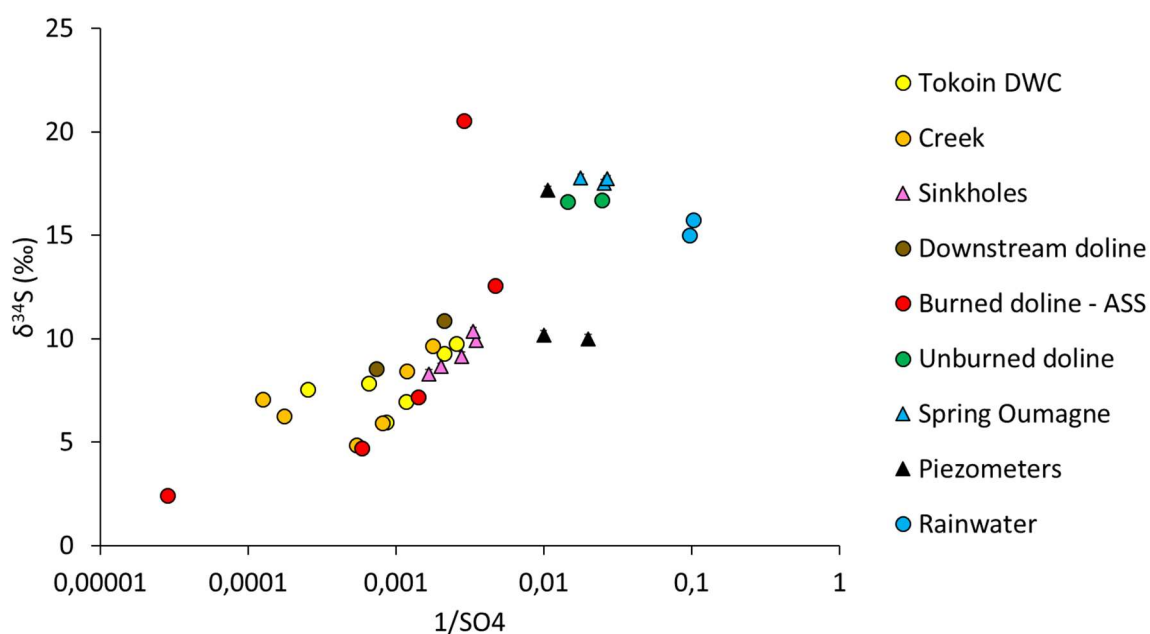


Figure 4 : S isotopes composition as a function of 1/SO₄ in the different water samples.

3.3. Chemical and mineralogical characteristics of the solid samples

The ASS in the burned doline and the nearby unburned and burned Ferralsols were already described in Chapitre IV (**Figures S4, S5 and S6**). The nickel content in the solid samples collected in the ASS varied from 1,764 to 5,156 mg/kg (**Table 2**). The main Ni-bearing phases were hexahydrate, iron oxides and smectite for the sulphuric layer (0-15 cm) and chrysotile,

framboidale pyrite, millerite, iron oxides and siderite for the sulphidic layer (20-25cm) (Chapitre IV). In the Ferralsols, the nickel content varied from 2,600 to 3,150 mg/kg (**Table 2**) and the Ni-bearing phases were iron oxides, smectite and birnessite (**Figure S6**) (Chapitre IV). Two peridotites samples were also described in Chapitre IV. A third serpentinized peridotite sample showed strong similarities with the previous ones, being essentially composed of chrysotile, lizardite and forsterite (**Figure S7**). The magnesium content of this sample was close to 45% and the nickel content varied between 1,943 and 3,596 mg/kg (**Table 2**). Ni-sulphides were observed in one of the peridotite samples. The two ferricrete samples and the laterite samples were mainly composed of goethite (FeOOH) and magnesiochromite (MgCr₂O₄), this latter mineral species showing a relatively constant chemical composition (i.e., Fe ~ 45 % and Cr ~ 2%) (**Figure S8**). The nickel content in these samples varied from 4,000 to 9,000 mg/kg (**Table 2**).

3.4. Nickel isotopic composition of the solids

The $\delta^{60}\text{Ni}$ values in the ASS of the burned doline varied from -0.24 ± 0.06 ‰ in the surface layer (0-5 cm) to 0.30 ± 0.06 ‰ in the bottom layer (20-25 cm) (**Table 2**). The hexahydrite extracted from the top layer of the ASS showed a similar value of -0.19 ± 0.07 ‰. The burned and unburned soils nearby the doline showed very similar $\delta^{60}\text{Ni}$ signatures with an average value of -0.31 ± 0.06 ‰ (n=5), regardless of the depth. The ferricrete and the laterite samples showed $\delta^{60}\text{Ni}$ signature that ranged from -0.29 to -0.15 ‰, while those of the bedrock samples ranged from 0.19 to 0.59 ± 0.06 ‰.

Table 2: Chemical analysis of the solid samples.

Sample	Coordinates	Depth (cm)	Fe	Al	Si (%)	Mg	Cr	Mn	Ni	Co	Zn	Ti mg/kg	Ca	K	S	Na	C _{org} (g/kg)	N _{org} (g/kg)	C/N	δ ⁶⁰ Ni (‰)	2sd
ASS Point 1	22°35'45" S ; 167°28'05" E	0-5	11.14	3.63	19.54	2.67	3.63	660	5156	233	568	1281	1121	413	14121	612	37.1	4.2	8.75	-0.21	0.06
		10-15	7.95	5.55	10.75	3.73	4.90	862	1912	219	765	1598	814	123	4499	240	131.6	6.4	20.6	-0.14	0.06
		20-25	23.24	0.14	13.33	13.07	0.14	5743	3071	129	67	37.0	804	40	4097	59.0	20.6	0.2	120	0.30	0.06
ASS Point 2	22°35'47" S ; 167°28'01" E	0-5	10.80	4.54	15.11	3.41	3.24	900	4680	281	759	1665	823	696	15327	712	32.9	2.5	14.0	-0.24	0.06
		10-15	9.56	5.59	11.83	0.63	3.17	955	1764	227	848	1833	487	143	2568	150	53.3	2.4	21.4	-0.27	0.06
		20-25	5.92	0.46	21.88	21.88	0.56	511	5241	291	175	27.0	570	19.0	3554	50.0	10.7	0.2	48.6	-0.20	0.06
Serp. Peridotite SP1	22°35'27" S ; 167°28'12" E	surface	3.99	0.14	23.61	18.32	0.27	1057	2677	107	56	15.0	722	70.0	31.0	94.0	9.04	0	imp	0.41	0.06
Serp. Peridotite SP2	22°35'16" S ; 167°28'00" E	surface	5.34	0.20	20.98	24.00	0.40	750	3596	105	73	10.0	1435	163	637	241	6.72	0	imp	0.19	0.06
Serp Peridotite 3	unknown	unknown	54.11	0.14	18.05	25.26	0.19	780	1943	87	55	4.00	380	250	1148	90.0	6.02	0	Imp	0.59	0.06
Ferricrete	22°35'42" S ; 167°28'05" E	surface	54.11	1.76	0.74	0.3	1.78	1182	3962	234	517	583	381	21.0	404	37.0	15.83	0.3	53.6	-0.29	0.06
		40	40.77	4.05	3.85	0.54	2.60	6967	7218	450	437	1427	744	182	467	119	18.63	0.84	22.1	-0.15	0.06
Laterite	22°35'32" S ; 167°28'08" E	100	44.77	3.69	2.40	0.57	2.41	7475	8599	656	472	1156	326	187	353	113	8.35	0.21	39.7	-0.18	0.06
		300	47.67	2.49	2.99	0.84	2.03	7169	8940	949	454	619	296	73.0	349	73.0	5.87	0.20	30.1	-0.21	0.06
Unburned Ferralsol	22°35'50" S ; 167°27'55" E	0-5	47.1	1.98	1.69	0.30	2.26	3103	2676	252	344	895	1586	116	1472	41.9	45.35	2.26	20.0	-0.30	0.06
		25-35	47.5	2.45	1.99	0.39	2.46	3984	2650	266	377	1295	820	98.0	889	98.2	30.16	1.38	21.9	-0.31	0.06
Burned Ferralsol	22°35'41" S ; 167°28'02" E	0-5	40.5	3.18	0.85	0.27	4.31	2949	3119	269	274	1177	2278	211	869	170	120.8	2.73	44.2	-0.33	0.06
		25-35	41.5	4.06	0.74	0.34	2.08	2963	2703	279	323	1636	112	33.0	943	17.0	20.31	0.37	54.9	-0.31	0.06

4. Discussion

4.1. Nickel dynamics in (un)burned lateritic landscape

The manifestation of the impact of fire on Ferralsols is not straightforward. Indeed, unburned and burned Ferralsols have similar chemical and mineralogical compositions as well as $\delta^{60}\text{Ni}$ signature (**Figure 5**). However, it does not mean that fires have no impact on Ni dynamics and it is anticipated that a mobile phase (e.g., soil solution) would be more prone to record any fire-induced modification than the solid phase (soils, here). Unfortunately, we were not able to collect any soil solution or percolating water in (un)burned Ferralsols. Both burned and unburned Ferralsols in the present study present $\delta^{60}\text{Ni}$ values ($-0.30 \pm 0.06 \text{ ‰}$ to $-0.33 \pm 0.06 \text{ ‰}$) consistent with published data from Ferralsols developed on tropical ultramafic rocks in New Caledonia ($-0.27 \pm 0.04 \text{ ‰}$ to $-0.18 \pm 0.05 \text{ ‰}$; Paul et al., 2021) and Brazil ($-0.09 \pm 0.05 \text{ ‰}$ to $-0.30 \pm 0.05 \text{ ‰}$; Ratié et al., 2015; 2016). In addition, the $\delta^{60}\text{Ni}$ signature of laterite samples are similar to the published ones (Gall et al., 2013; Spivak-Birndorf et al., 2018). The $\delta^{60}\text{Ni}$ signature of two bedrock samples (i.e $0.41 \pm 0.06 \text{ ‰}$ and $0.59 \pm 0.06 \text{ ‰}$) is heavier than previously reported values which were ranging from $0.09 \pm 0.06 \text{ ‰}$ to $0.32 \pm 0.04 \text{ ‰}$ (Gueguen et al., 2013; Ratié et al., 2015). This difference could be explained by a difference in either the signature of the primitive magma or the serpentinization process of the peridotite (Ratié et al., 2015). Based on the evolution of the Mg/Ni ratio, Ratié et al., 2015 interpret the apparent Ni isotopes fractionation between the bedrock and the soils by the re-distribution of the leached Ni onto iron and manganese oxides during bedrock weathering. The **Figure 5** suggests the same Ni isotopes redistribution during weathering, in agreement with the preferential adsorption of the light Ni isotopes onto the surface of various minerals such as birnessite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -3.38 \text{ ‰}$), goethite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.77 \text{ ‰}$), ferrihydrite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.35 \text{ ‰}$) and

montmorillonite ($\Delta^{60/58}\text{Ni} = -0.11 \text{ ‰}$) (Gueguen et al., 2018; Sorensen et al., 2020; Wang and Wasylenki, 2017; Wasylenki et al., 2015).

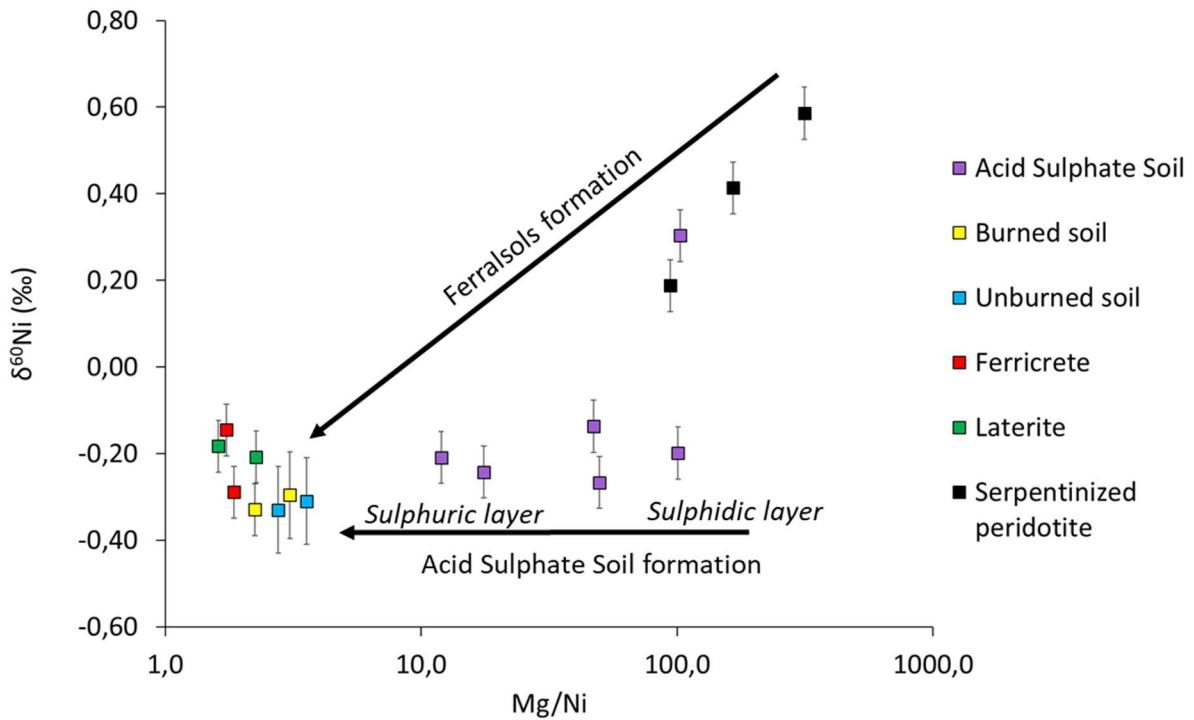


Figure 5 : Formation of the Ferralsols and the acid sulphate soil evaluated with Ni isotopes as a function of Mg/Ni molar ratio.

The waters from the piezometers were sampled in the peridotitic aquifer according to available drill cores (**Figure S2**). These 3 groundwater samples present constant and relatively high $\delta^{60}\text{Ni}$ values at 1.31‰ as observed in Ratié et al. (2018) for two groundwater samples in Brazil with $\delta^{60}\text{Ni}$ values of $2.27 \pm 0.08 \text{ ‰}$ and $2.20 \pm 0.09 \text{ ‰}$. Moreover, the water is significantly heavier than the analysed serpentinitised rocks. Because the leaching of nickel from olivine does not fractionate the nickel isotopes (Spivak-Birndorf et al., 2018), the heavier Ni isotopic composition in the piezometers can be explained by the successive adsorption of light isotopes along the water flow path in the lateritic profile (Ratié et al., 2018; Spivak-Birndorf et al., 2018). The Oumagne spring, a less deep groundwater system, presents stable

but less positive $\delta^{60}\text{Ni}$ signature (similar to the rock source around 0.3-0.4‰) than in the piezometer waters. The difference in $\delta^{60}\text{Ni}$ between the Oumagne spring and the piezometers suggests either a different process of Ni mobilisation or a change in water residence/interaction time between the two types of water.

4.2. Nickel sulphides oxidation as the main driver for high Ni concentration in the doline water after wildfires

In sediments, wildfires can favour the oxygen diffusion downwards into anoxic layers due to the presence of cracks, exposing sulphides to oxidative dissolution (Horwitz and Sommer, 2005; Blake et al., 2021). In the burned doline, the acidic pH and the low Cl/SO₄ molar ratio (i.e. 0.03 to 1.22), as compared to marine or rainwater ratio (approximately 17 in Ile des Pins), are in agreement the acidification of water due to sulphide oxidation like in Acid Sulphate Soil (Fanning et al., 2017; Leyden et al., 2016; Mosley et al., 2014, 2014, 2022; Sommer and Horwitz, 2009). Moreover, the relatively low $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from 2.44 to 7.18 ‰ in the doline water suggest that the acidification is driven by sulphide oxidation. Such low but positive $\delta^{34}\text{S}$ values (0 to 6 ‰) in streams affected by an ASS have been attributed to the oxidation of secondary sulphides (Åström and Spiro, 2000; Unland et al., 2012) while negative $\delta^{34}\text{S}$ values were interpreted as reflecting the oxidation of primary sulphide. In comparison, the upstream unburned doline shows an absence of acidification and much higher $\delta^{34}\text{S}$ values (~16.6 ‰), in between rainwater values (~15 ‰) and sea sprays values (~20 ‰) (Dogramaci et al., 2001; Kampschulte et al., 2001; Mörth and Torssander, 1995; Paris et al., 2013; Rees et al., 1978) (**Figure 6**). The oxidation of the Ni-sulphides leads to the release of sulphuric acid which can then dissolve primary minerals such as Ni-bearing chrysotile in the deepest layer of the sediment (Chapitre IV). Here, these processes are thought to be

responsible for the presence of high nickel, sulphate and magnesium concentrations in the burned doline waters (Chapitre IV). However, the light Ni isotopes values in the acidic water (down to $-0.13 \pm 0.12 \text{ ‰}$) suggest that Ni-sulphides, either primary or secondary, are possibly the main Ni source. Indeed, magmatic sulphides have been shown to be a sink for light Ni isotopes ($\delta^{60} \text{ Ni} = -20 \text{ ‰}$ to -1.03 ‰), due to Ni fractionation during cooling of the magma (Gueguen et al., 2013; Hiebert et al., 2022; Hofmann et al., 2014). In addition, light Ni isotopes are preferentially incorporated into secondary Ni-sulphides, leaving the remaining dissolved Ni enriched in heavy isotopes ($\Delta^{60/58} \text{ Ni}_{\text{solid-aq}} = -1.99 \text{ ‰}$) (Parigi et al., 2022b). The deepest ASS horizon (the sulphidic material) presents a mineralogy and a Mg/Ni ratio close to the serpentinized peridotites and contains Ni-sulphides (**Figure 5**). However, the two samples of sulphidic material show very different $\delta^{60} \text{ Ni}$ values, one at $0.30 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (in the range of bedrock values) and one at $-0.20 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (consistent with soil values). Moreover, primary Ni-sulphides were observed in the serpentinized peridotites. Therefore, primary and secondary Ni-sulphides represent light Ni isotopes sinks and the oxidation of Ni-sulphides potentially leads to the mobilisation of light Ni isotopes in aqueous environments, in line with Ni isotopic signature measured for the waters collected in the burned doline (**Figure 3**).

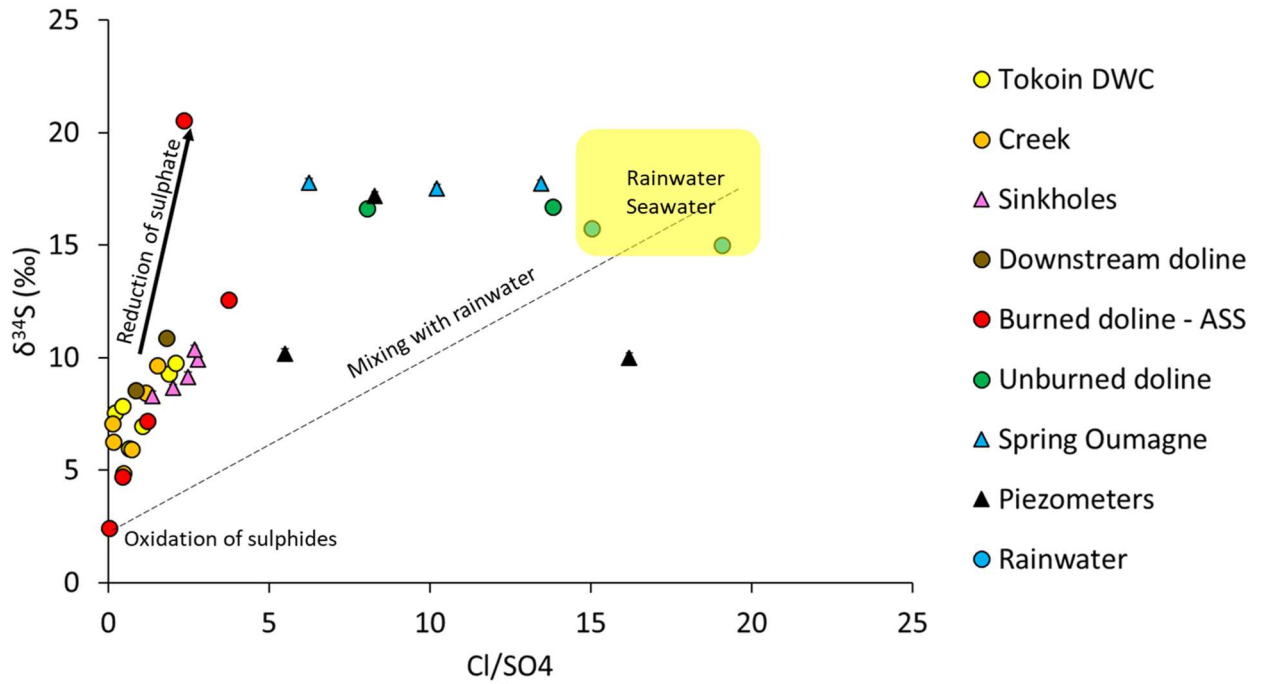


Figure 6: Evolution of sulphur isotopes as a function of Cl/SO₄ molar ratio. The line shows the hypothetical mixing line between the rainwater/sea spray and the burned doline water.

After the evaporation of the water in the burned doline, hexahydrate precipitates at the surface of the ASS as the final solid product of the evaporation sequence and represents a highly mobile Ni and S reservoir (Chapitre IV). The sulphuric layers, i.e., top layers of the ASS, contain hexahydrate, smectite and iron oxides and have a Ni isotopic composition ranging from $-0.21 \pm 0.06 \text{ ‰}$ to $-0.24 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (Figure 5). These light values can be explained by both the preferential adsorption of light Ni isotopes on iron oxides or smectite (Gueguen et al., 2018; Spivak-Birndorf et al., 2018; Wasylenki et al., 2015) and the formation of Ni-rich sulphides and the precipitation of hexahydrate ($\delta^{60}\text{Ni} = -0.19 \pm 0.07 \text{ ‰}$), after the evaporation of the remaining water having a $\delta^{60}\text{Ni}$ at $-0.07 \pm 0.07 \text{ ‰}$ (n=3).

4.3. Formation of secondary Ni-sulphides during the re-flooding of the ASS

After two years of re-flooding, the $\delta^{34}\text{S}$ signature of dissolved sulphates in the burned doline water has become relatively high, jumping from 7.2‰ in April 2021 to 20.5‰ in January 2022 (**Figure 6**). In the same time, the Cl:SO₄ ratio has increased by a factor of 2 (**Figure 6**) while the chlorine concentration did not change significantly. This evolution cannot be explained by a simple mixing between rainwater and burned doline water (**Figure 6**). Simultaneous increase in $\delta^{34}\text{S}$ and Cl:SO₄ ratio are consistent with bacterial SO₄ reduction during the re-flooding of ASS (Burton et al., 2008; Creeper et al., 2015; Johnston et al., 2014; Karimian et al., 2017; Unland et al., 2012).

The nickel dynamics in the burned doline seems to be also driven by sulphide formation in re-flooded acid sulphate soils (Burton et al., 2008). Coupling S and Ni isotopes systems can thus give a better understanding of the Ni dynamics in the burned doline (**Figure 7**). The positive relationship between S and Ni isotopes for the burned doline water samples is consistent with the formation of Ni-sulphides, explaining the enrichment in both heavy Ni (from -0.13 ± 0.06 ‰ in February 2021 to 0.23 ± 0.06 ‰ in January 2022) and heavy S isotopes (from 4.7‰ in February 2021 to 20.5‰ in January 2022) in the dissolved load. Indeed, during Ni-sulphides formation, light Ni and S isotopes are preferentially incorporated into Ni-sulphides and Ni is depleted in the remaining solution in the presence of sulphate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* (Parigi et al., 2022b, 2022a).

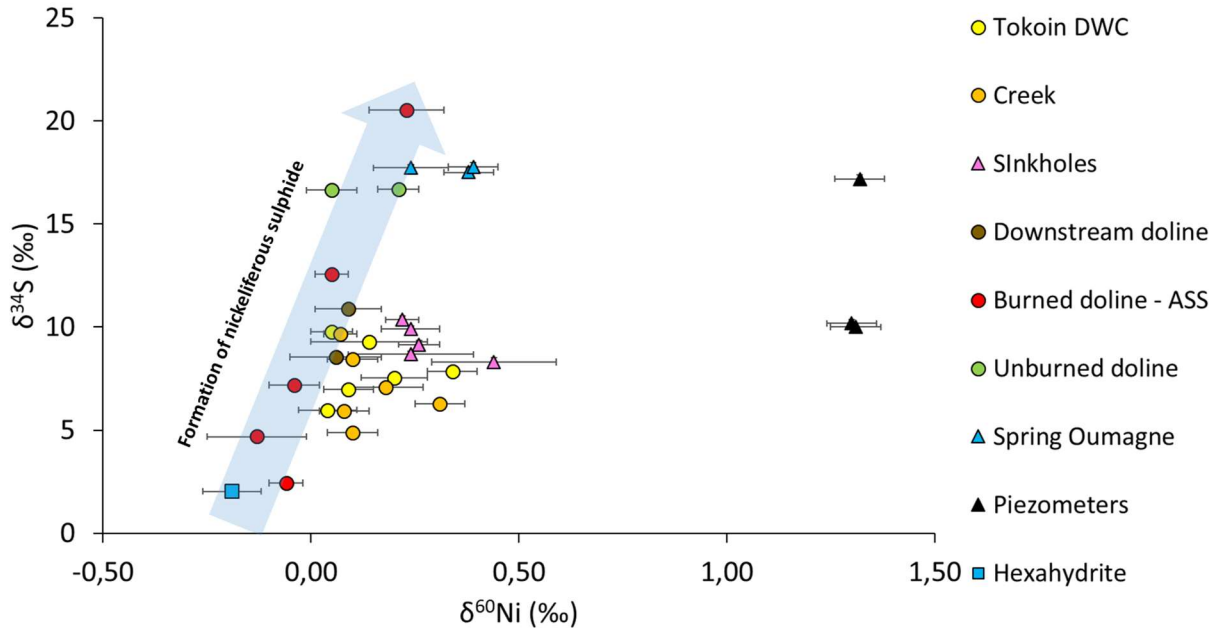


Figure 7: Assessment of Ni-sulphides formation using S and Ni isotopes.

4.4. Contamination of the drinking water catchment

The combination of Ni isotopes measurements and (Mg+Ni)/SO₄ molar ratio can be used to trace the contamination at the drinking water catchment because it shows the oxidation of Ni-sulphides or the dissolution of Ni-rich hexahydrite (Figure 8). The Figure 8 shows the absence of Ni-SO₄ contamination in the groundwaters and the unburned doline. However, the (Mg+Ni)/SO₄ molar ratios close to 1 shows that all the sampling sites downstream the burned doline are impacted by this contamination. The highly contaminated water from the burned doline goes through the ferricrete and flows to the downstream doline. During dry season, the low Ni concentration in the sinkholes can be explained by the dilution of the contaminated water with groundwater. A ⁶⁰Ni and ³⁴S enrichment occurs between the burned doline to the DWC which can indicate the precipitation of Ni-sulphides or a mixing between the burned doline water and groundwater (Table 1 and Figure 7). Moreover, the sequestration of light Ni into/onto secondary particulate phases can also be responsible for

heavy Ni isotopes enrichment in the remaining dissolved fraction (Gueguen et al., 2018; Revels et al., 2021; Wasylenki et al., 2015). After two years of re-flooding, the Ni concentrations in the DWC have drastically decreased (**Figure 2**) but became higher compared to the burned doline and the sinkholes. Unfortunately, the downstream doline has not been sampled during the dry season but we can expect it to possibly act as a “hexahydrite accumulation area” after evaporation of the contaminated water originating from the burned doline. During the wet season, the hexahydrite dissolution may lead to high dissolved Ni concentration, up to 38 $\mu\text{mol/L}$.

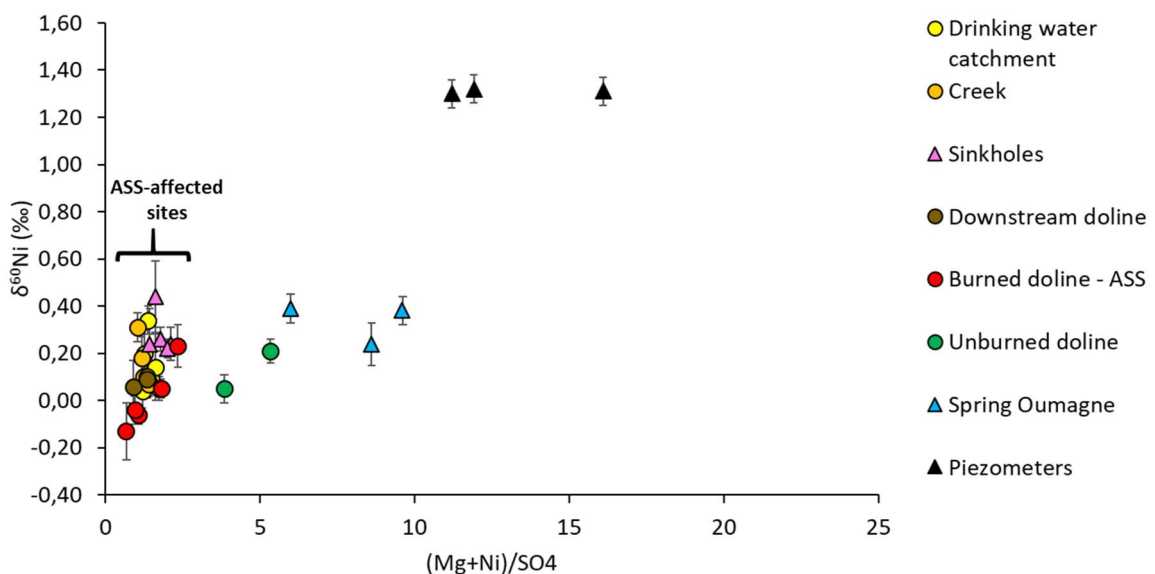


Figure 8 : Ni isotopes as a function of (Mg+Ni)/SO4.

5. Conclusion

Coupling Ni and S isotopes signatures is a useful tracer of the impact of acid sulphate soil functioning on the quality of water resources. The light $\delta^{60}\text{Ni}$ values in highly Ni concentrated acid waters in the burned doline suggest that the oxidation of Ni-sulphides is the main source of nickel. The sulphuric layers of the acid sulphate soil have light $\delta^{60}\text{Ni}$ signatures due to the

formation of hexahydrite after evaporation of the remaining water and the adsorption of light isotopes on smectite and iron oxides. After two years of re-flooding, the reduction of sulphate and the enrichment of heavier Ni isotopes in the burned doline water show the possible precipitation of secondary Ni-sulphides. Wildfires do not seem to impact the Ni isotopic composition of Ferralsols and thus the Ni dynamics in these systems. The $(\text{Mg}+\text{Ni})/\text{SO}_4$ ratios close to 1 and the Ni isotopic compositions show the contamination of the downstream doline, the creek, the sinkholes and the drinking water catchment. A small Ni fractionation between the sites can be explained by the formation of Ni-sulphides and the adsorption of Ni onto secondary minerals. Therefore, future droughts and wildfires could lead to a re-acidification of the doline water and to a new Ni-contamination of the drinking water catchment downstream. Future studies should evaluate possible solutions to limit the re-oxidation of the Ni-sulphides.

6. Acknowledgments

This work has received funds from the ChronNick research program of CNRT Nickel, and has been conducted in the framework of the PhD thesis of G. They at ED579 SMEMAG, Université Paris-Saclay. The authors are indebted to Vincent Robert, Leocadie Jamet, Anne Desnues, Stephanie Berne and Felise Liufau for ICP-OES measurements at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA-IMAGO) of Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Noumea (New Caledonia). We would like to thank the Municipality of Ile des Pins, especially Epiphane Vakié and Sylvestre Douepere, and the Geological Survey of New Caledonia, particularly Angelline Goue, for their help in the sampling.

Supplementary information

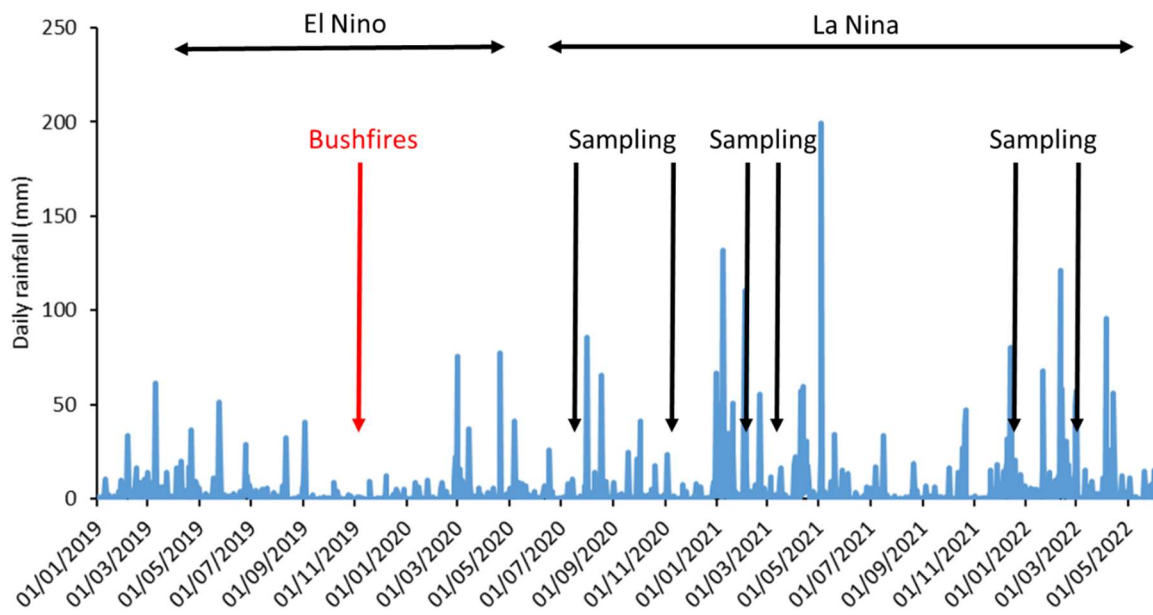


Figure S1 : Rainfall and ENSO cycles during the two year survey (data : <http://publitheque.meteo.fr/>).

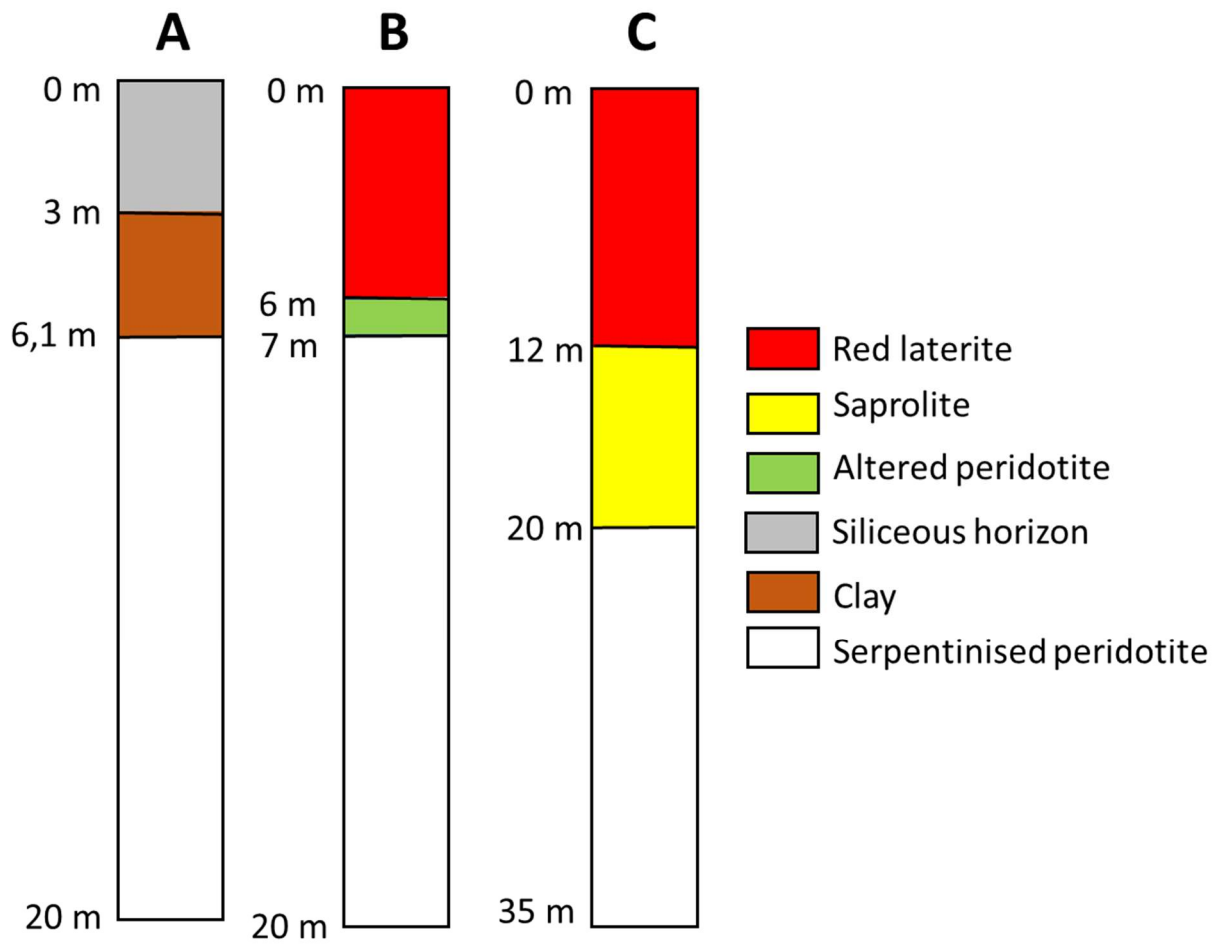


Figure S2 : Log of the studied piezometers (adapted from (BRGM, 1981; EMR, 2017)). The scale is not respected.

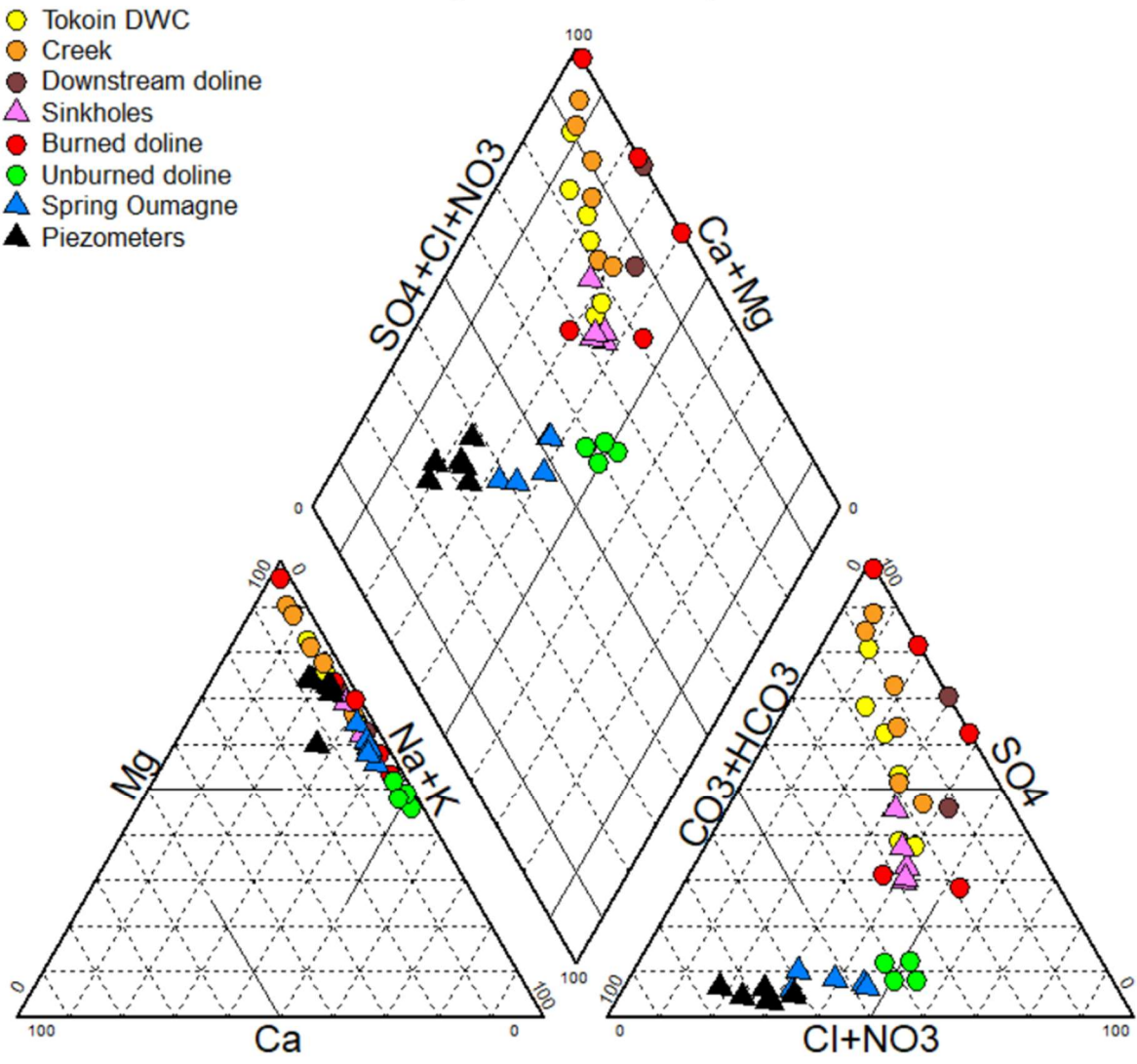


Figure S3 : Piper diagram of the studied samples.

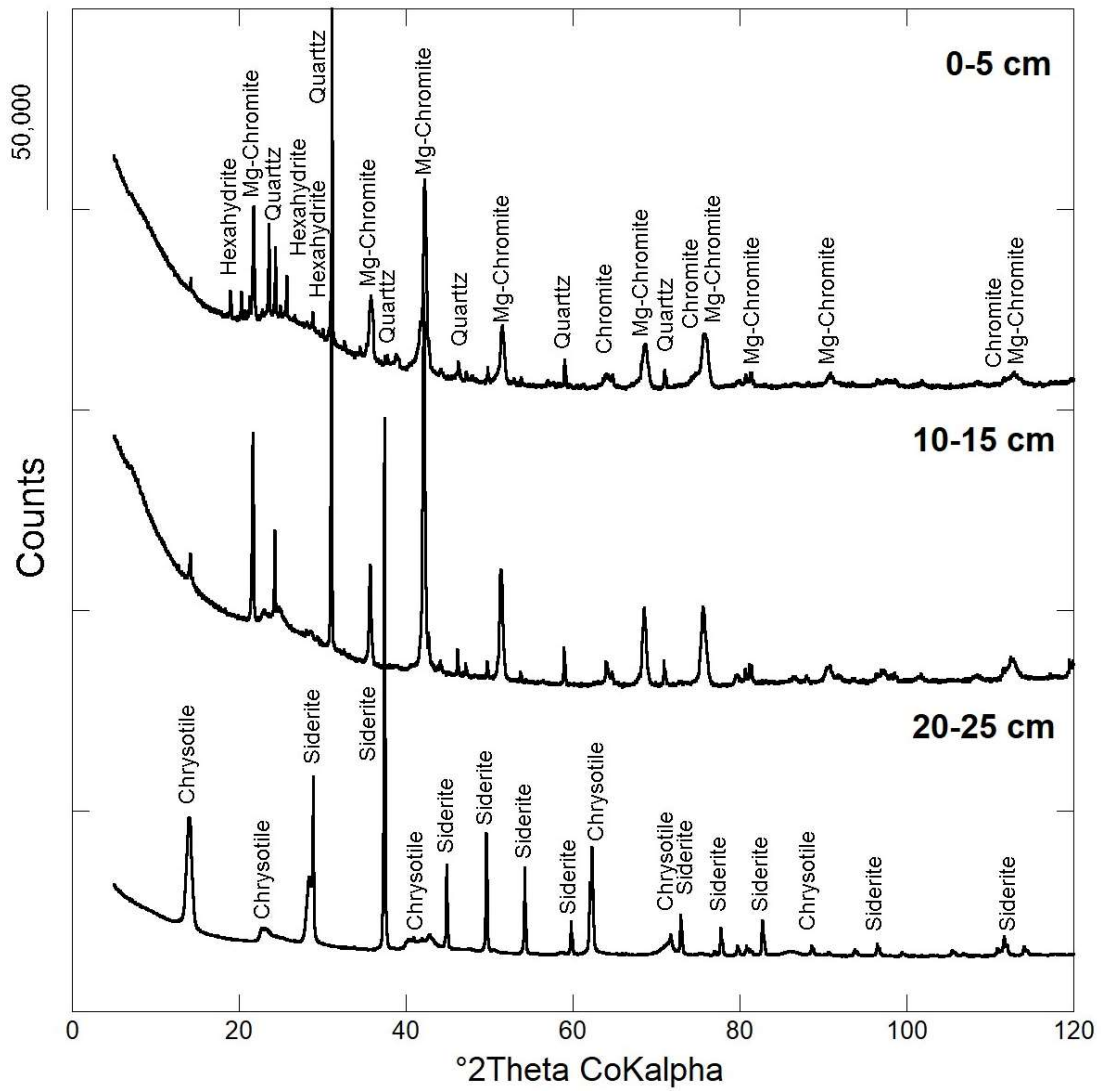


Figure S4 : XRD patterns of the Acid Sulphate Soil (Point 1) in the burned doline.

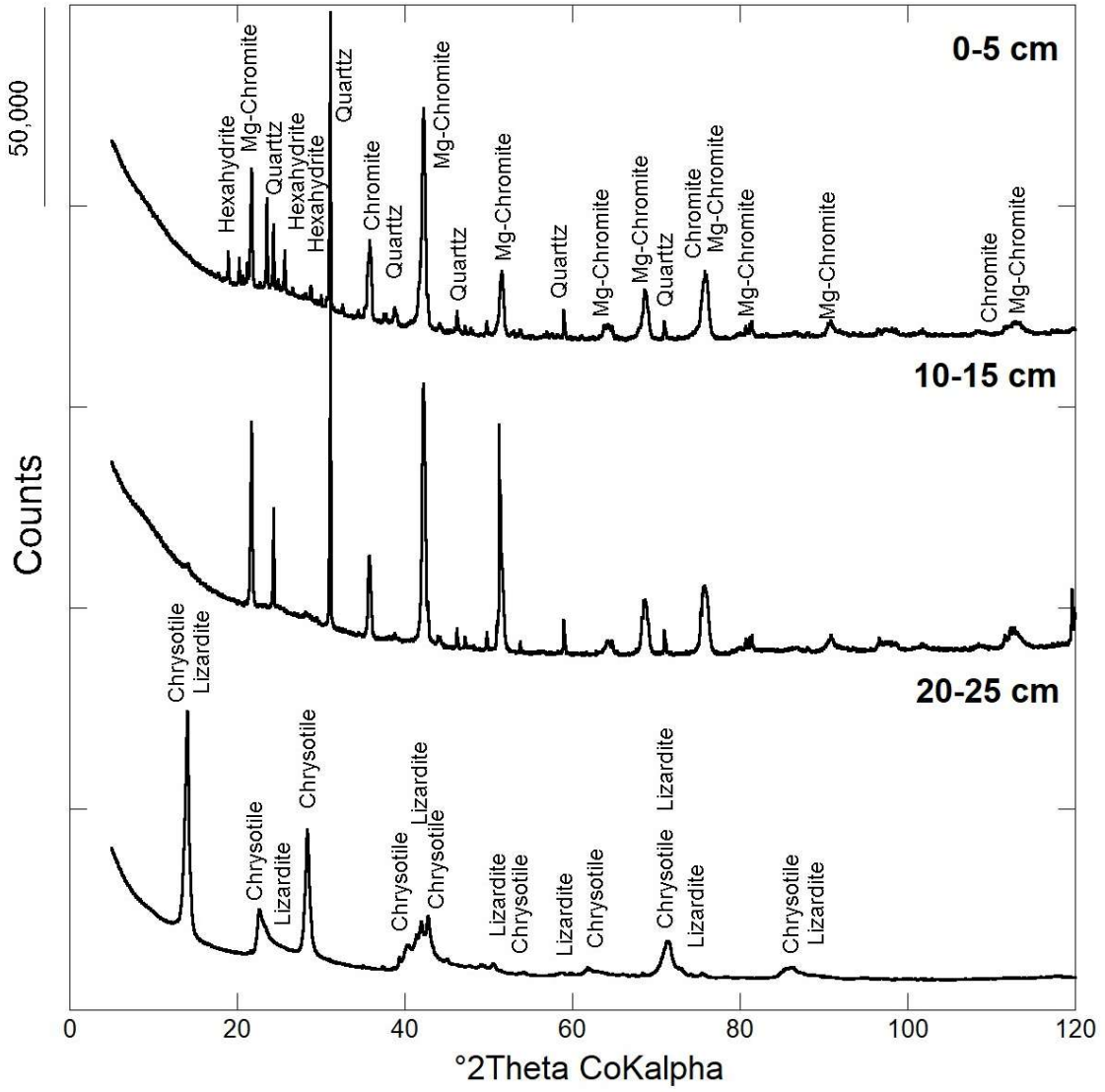


Figure S5 : XRD patterns of the Acid Sulphate Soil (Point 2) in the burned doline.

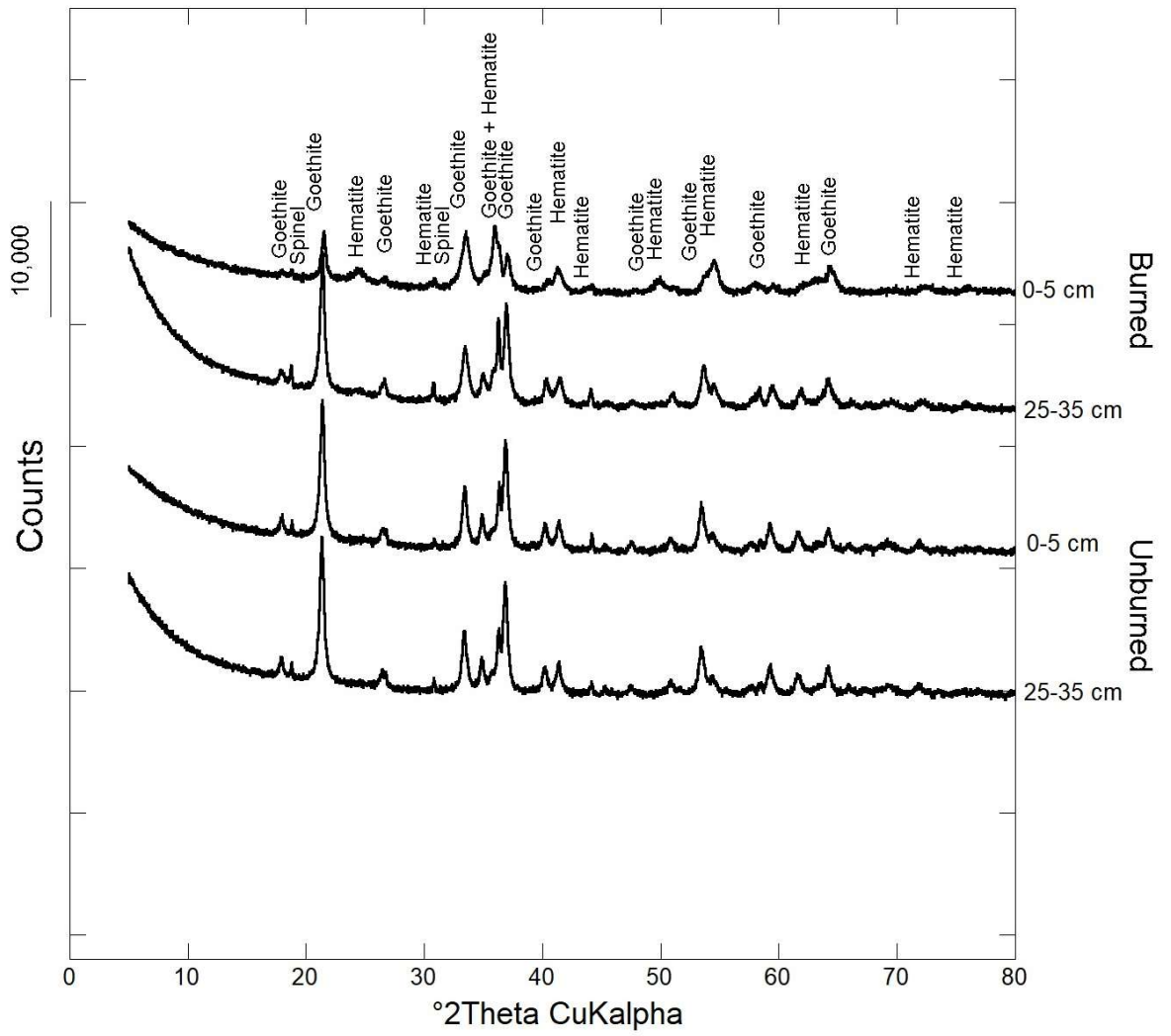


Figure S6: XRD powder patterns of the studies Ferralsols.

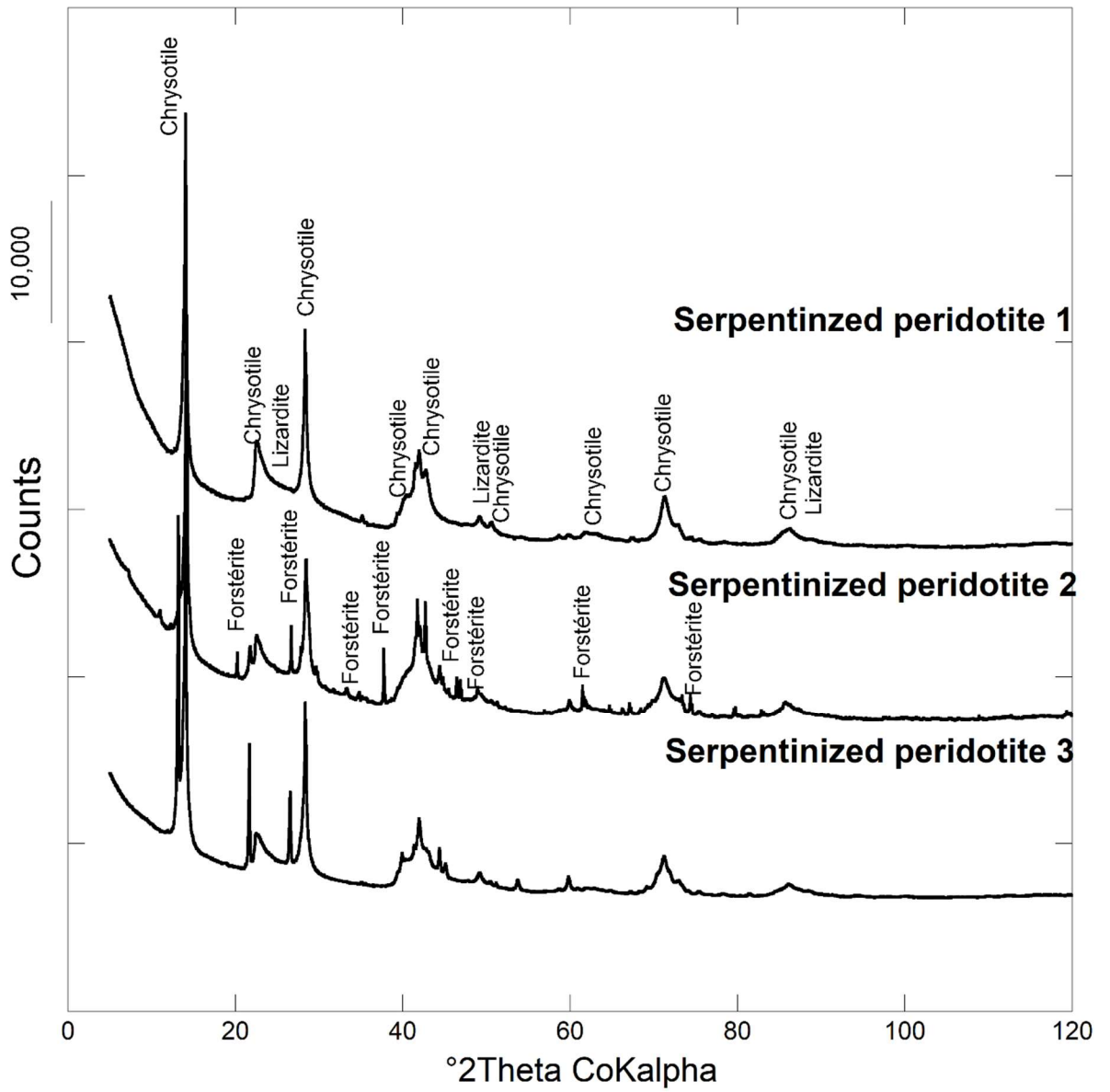


Figure S7: XRD powder patterns of the serpentinized peridotites.

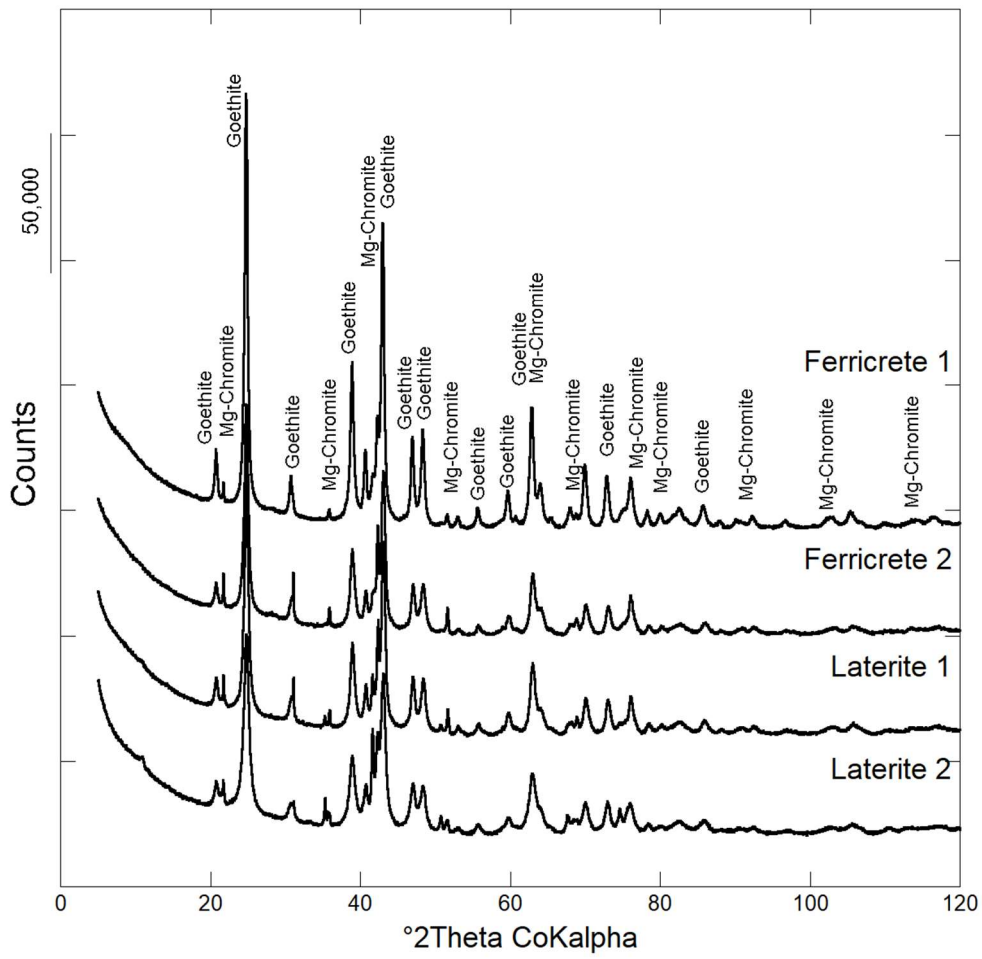


Figure S8 : XRD powder patters of lateritic profile.

Synthèse globale et perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur l'identification et la compréhension des processus géochimiques et minéralogiques possiblement impliqués dans la mobilité du chrome et du nickel dans les sols et sédiments sur substrat ultrabasique de Nouvelle-Calédonie après des épisodes de feu, et qui sont susceptibles de mener à une contamination des captages d'Alimentation en Eau Potable (AEP). Les résultats obtenus ont vocation à appuyer les institutions et collectivités territoriales de l'archipel dans leur réflexion pour améliorer la gestion des risques de contamination des eaux à la suite des feux, dans une contexte global d'accroissement probable de ces risques compte tenu du réchauffement climatique. En outre, ils permettent également de dégager quelques perspectives susceptibles d'aider à approfondir notre compréhension des impacts de ce forçage sur la dynamique des éléments traces métalliques au sein de la Zone Critique. Bien qu'ils s'appliquent au premier ordre à la Nouvelle-Calédonie, ces résultats et perspectives permettent également d'esquisser les possibles impacts environnementaux et sanitaires des feux transposables à d'autres régions du monde comme la Californie, le Canada, l'Australie ou encore le Brésil.

1. Synthèse

Le comportement du chrome lors des transformations thermiques de la fraction minérale de neuf horizons de surface de sols contrastés après chauffage expérimental à différentes températures (i.e., 200, 400 et 600°C) a tout d'abord été investigué. La mobilité et la spéciation du chrome ont été suivies au travers, respectivement, d'extractions chimiques avec une solution CaCl_2 10^{-2}M censée mimer la solution du sol et d'expériences d'absorption des rayons X sur dispositif de rayonnement synchrotron. La mobilité du chrome apparaît accrue après chauffage dans tous les sols étudiés, et ceci dès 400°C. Les données XANES sur synchrotron qui soulignent l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI). Cette dernière varie entre 5 et 10% du chrome initialement présent sous forme Cr(III) dans les sols développés sur substrat volcano-sédimentaire ou ultrabasique, mais elle peut atteindre 30% dans les sols développés sur substrat calcaire. Ainsi, en accord avec les premières données de la littérature (Burton et al., 2019a, 2019b), la première partie de cette thèse confirme l'impact potentiel des feux sur la mobilité du chrome dans les environnements de surface par un processus d'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) lors de la transformation thermique de la goethite en hématite. En outre, les données synchrotron enregistrées dans le cadre de ce travail indiquent que la fraction de Cr(III) oxydée en Cr(VI) est corrélée à la fraction de Cr(III) initialement présente dans la goethite et qui n'a pas été incorporée dans l'hématite formée par transformation thermique de ce minéral. Nous proposons donc que l'efficacité du transfert du Cr(III) lors de la transformation thermique de la goethite en hématite constitue un des moteurs de l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) dans les sols chauffés. Le risque associé à la mobilité accrue du chrome dans les sols à l'issue des feux serait donc directement lié au changement de spéciation de cet ETM induit par la température. Le chauffage des sols lors d'un feu pourrait ainsi constituer une

explication possible concernant les concentrations élevées en Cr(VI) mesurées au niveau de certains captages AEP de Nouvelle-Calédonie.

Une approche holistique a ensuite été mise en place dans le but de comprendre l'origine et l'évolution d'une contamination en nickel (jusqu'à 4200 µg/L, en comparaison de la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé fixée à 70 µg/L) sur une période de 3 années survenue dans un captage AEP (Tokoin, Ile des Pins) après une série de feux. Les mécanismes géochimiques responsables de la survenue et de la persistance de cette contamination ont été élucidés par le biais d'un couplage d'analyses isotopiques (nickel et soufre), minéralogiques et cristallographiques des eaux, des sédiments (Gleysols) et des sols collectés dans les différents compartiments du bassin versant alimentant ce captage. Les résultats obtenus suggèrent que les feux survenus en période sèche ont, dans un premier temps, favorisé l'oxydation des minéraux sulfurés (pyrite FeS₂ et millerite NiS) présents dans les sédiments de la zone humide asséchée de la doline localisée en amont du captage AEP. Une telle oxydation des sulfures par les feux dans les sédiments d'une zone humide est en accord avec des études précédentes en Australie (Horwitz and Sommer, 2005; Blake et al., 2021). Dans un second temps, l'acide sulfurique produit par cette oxydation (valeurs minimales de pH de l'ordre de 3) a entraîné la dissolution de chrysotile nickelifère [(Mg,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄] lors de la remise en eau de la zone humide. Ces réactions se sont principalement déroulées dans l'horizon profond (20-25 cm) des sédiments dont la minéralogie est proche des péridotites serpentinisées. Cette dissolution a libéré de fortes concentrations en magnésium et nickel (jusqu'à 370 000 µg/L pour ce dernier élément), en plus des concentrations importantes en sulfates précédemment libérées par la dissolution oxydative des sulfures. Les signatures isotopiques négatives du nickel (i.e., δ⁶⁰Ni entre -0.13 ± 0.06 ‰ et -0.04 ± 0.06 ‰) mesurées

dans les eaux de la zone humide suggèrent que les sulfures nickelifères sont la principale source de cet ETM. Ces sulfures peuvent être secondaires (pyrites framboïdales), mais une origine primaire ne peut être exclue car des sulfures de nickel ont été observés dans les péridotites serpentinisées. Par la suite, l'évaporation de l'eau de la zone humide enrichie en sulfates, magnésium et nickel a favorisé la précipitation d'un sulfate de magnésium plus ou moins concentré en nickel, l'hexahydrate $[(Mg_{0.85},Ni_{0.15})SO_4 \cdot 6H_2O]$ dans les horizons de surface des sédiments de la zone humide en période sèche. Les sédiments présentent alors une signature isotopique en nickel légère en surface ($\delta^{60}Ni = -0.20 \pm 0.07 \text{ ‰}$) et plus lourde dans les horizons profonds ($\delta^{60}Ni$ jusqu'à $0.30 \pm 0.07 \text{ ‰}$), cette dernière s'inscrivant dans la gamme des signatures isotopiques en nickel mesurées dans les péridotites serpentinisées ($\delta^{60}Ni$ entre 0.19 et $0.59 \pm 0.07 \text{ ‰}$). La forte solubilité de l'hexahydrate favorise sa dissolution lors de la remise en eau de la zone humide lors d'épisodes pluvieux, mais ce minéral précipite de nouveau lors de l'évaporation du système durant les périodes de sécheresse. Lors des deux ans de suivi de cette zone humide, le couplage des isotopes du nickel et du soufre a permis d'observer la réduction des sulfates ainsi qu'un alourdissement de la signature isotopique du nickel suggérant alors la potentielle reformation des sulfures nickelifères après ré-inondation complète de la doline. En dehors de ces interactions eau/sédiments au sein de la zone humide, les signatures isotopiques du nickel des Ferralsols et du profil d'altération sont similaires à la littérature et s'expliquent par l'altération de la roche et la sorption/incorporation du Ni sur/dans les minéraux secondaires néo-formés (Ratié et al., 2015; Spivak-Birndorf et al., 2018). Les eaux souterraines présentent quant à elles des signatures isotopiques en nickel contrastées qui s'expliquent par l'adsorption des isotopes légers du nickel sur les oxydes de fer lors de leur percolation au travers du profil d'altération. Ces eaux sont faiblement concentrées en nickel et les signatures isotopiques en nickel varient de $0.39 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (source)

à $1.31 \pm 0.06 \text{ ‰}$ (piézomètres). Cette gamme relativement étendue de valeurs s'expliquerait par une durée d'interaction eau/roche plus courte pour l'eau collectée au niveau de la source comparativement à celle prélevées au niveau des piézomètres. L'ensemble de ces données suggèrent que le captage de Tokoin est un mélange entre l'eau de la zone humide et l'eau souterraine. La dilution en Ni de l'eau contaminée dans la zone humide par les pluies, la stabilisation du nickel dans les sulfures néoformés et le mélange avec l'eau souterraine peuvent expliquer la baisse de concentration en nickel observée durant les deux années de suivi au niveau du captage (i.e., de 4200 $\mu\text{g/L}$ en septembre 2020 à 270 $\mu\text{g/L}$ en mars 2022). Cependant, de nouveaux feux et/ou une nouvelle sécheresse au niveau de la zone humide seraient susceptibles d'entraîner un nouveau cycle d'acidification des eaux, et *in fine* une nouvelle hausse des concentrations en nickel dans le captage AEP. Afin d'éviter ce risque, il semble donc préférable de limiter la propagation des futurs feux dans le périmètre de protection du captage en coupant la forêt constituée de l'espèce envahissante *Pinus Caribaea*. De plus, il semblerait également judicieux de basculer d'une utilisation des eaux de surface vers une utilisation des eaux souterraines du massif de péridotites pour alimenter le captage AEP, car ces dernières semblent moins impactées par la libération du nickel après les feux.

2. Perspectives

2.1. Suivi du comportement du chrome dans les sols et les eaux après un feu sur bassins versants ultrabasiques : le cas de la Côte Est

Compte tenu du très faible nombre de feux lors de son démarrage en raison des fortes précipitations caractéristiques de la Niña, la partie de cette thèse consacrée au chrome a été réalisée par le biais d'expériences de chauffage de sols en laboratoire. Bien qu'elle ait permis de mettre en évidence les effets du chauffage du sol sur la mobilité de cet ETM, cette approche

ne reproduit pas fidèlement les conditions naturelles. Il apparaît donc nécessaire de consolider les résultats obtenus dans le cadre des expériences de laboratoire par des suivis en conditions naturelles de la mobilité du chrome dans des sols et des eaux de bassins versants ultrabasiques plus ou moins impactés par des feux. Dans cette perspective, les bassins versants associés à certains captages AEP de la Côte Est dans lesquels des concentrations en Cr(VI) supérieures au seuil de potabilité de 50 µg/L ont été mesurées en dehors de toute influence minière apparaissent comme de très bons candidats. L'approche idéale consisterait à pouvoir engager un suivi comparatif de plusieurs mois, voire quelques années, sur deux bassins versants voisins présentant la même lithologie et le même couvert végétal, l'un ayant récemment brûlé et l'autre pas.

Dans le cadre d'un tel suivi, l'étude des sols brûlés *in-situ* permettrait de quantifier la fraction de Cr(III) oxydée en Cr(VI) par les feux et celle des eaux du bassin versant brûlé permettrait d'évaluer le risque de transfert du Cr(VI) vers les captages AEP. De plus, la mise en place d'un suivi sur plusieurs mois, voire quelques années, permettrait d'évaluer la cinétique de retour à l'équilibre du système, et donc la résilience des hydro-systèmes vis-vis des impacts des feux sur la qualité de la ressource en eau. Cette information pourrait s'avérer particulièrement importante pour les gestionnaires de cette ressource car elle permettrait de définir les périodes pendant lesquelles l'utilisation des captages AEP doit être proscrite afin d'éviter tout risque pour la santé humaine. En outre, compte tenu de l'existence possible de Cr(VI) dans certains niveaux des profils d'altération du fait de la présence d'oxydes de manganèse (Fandeur et al., 2009b), l'eau souterraine alimentant les captages AEP en période d'étiage est susceptible de présenter des concentrations élevées en Cr(VI) en dehors de toute influence des feux. Un suivi sur plusieurs mois, voire quelques années, permettrait de capturer

plusieurs épisodes de crue sur lesquels il serait alors possible de s'appuyer pour discriminer les deux mécanismes de remobilisation du Cr(VI) par une analyse précise des hydrogrammes de crue enregistrés (**Figure 1**). Cette approche permettrait ainsi de déterminer la source du Cr(VI) dans les captages AEP de la Côte Est.

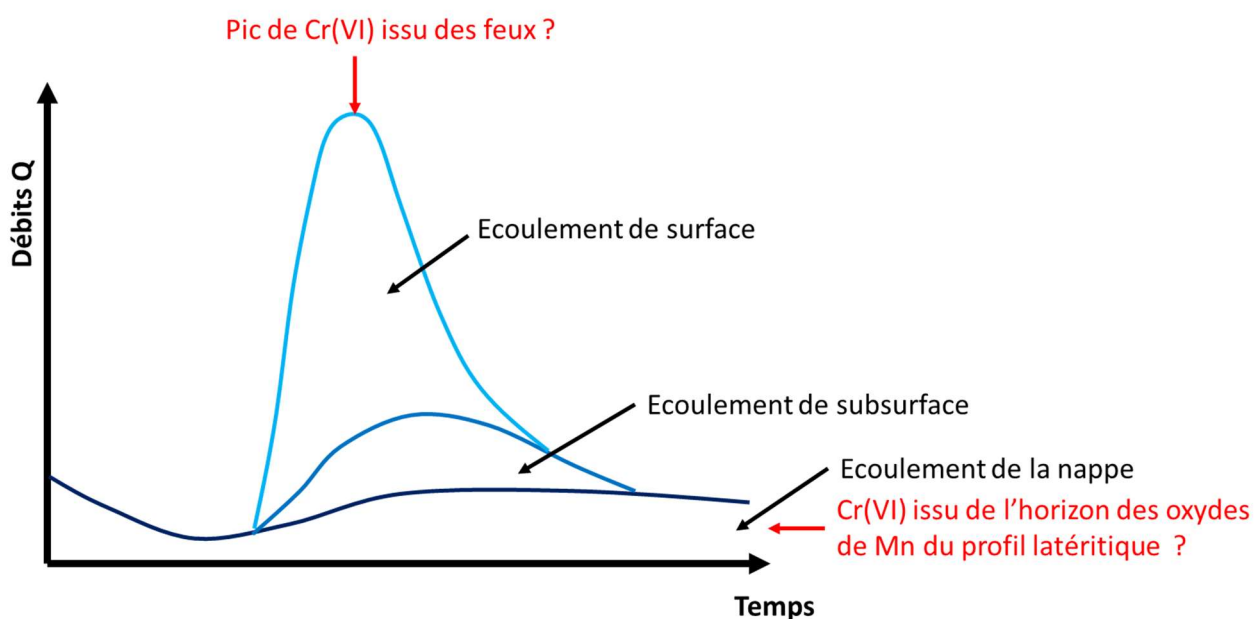


Figure 1: Hydrogramme de crue et évolution hypothétique des concentrations en Cr(VI) dans une rivière sur bassin versant ultrabasique brûlé. L'hypothèse de travail est que le Cr(VI) issu du chauffage du sol par le feu impacte essentiellement les écoulements de surface et qu'une forte augmentation de sa concentration doit être mesurable pendant le pic de crue. Plusieurs heures/jours après le pic de crue, la concentration résiduelle en Cr(VI) est censée être représentative des eaux souterraines.

2.2. Contamination en nickel des captages d'eau en l'absence de doline en amont : le cas du captage de Tapajidé

L'eau du captage de Tapajidé situé au Nord de l'île des Pins a également présenté une forte concentration en nickel (16 000 µg/L) en février 2021 et son pH était légèrement acide (i.e., pH = 5,8). La forêt de *Pinus caribaea* qui couvre le bassin versant de Tapajidé a brûlé

entièrement deux fois en 2016 et 2019. Cependant, aucune doline ne se trouve en amont de ce captage AEP qui est alimenté par un ruisseau. Le pH légèrement acide, la concentration élevée en nickel et le rapport molaire Mg/SO_4 de 0.92 suggèrent un mécanisme de remobilisation du nickel similaire à celui identifié dans les sédiments de la doline de Tokoin. L'hypothèse la plus simple serait que la rétention d'eau au niveau du captage et la zone inondée en amont (**Figure 2**) se comportent comme une doline. L'étude approfondie du captage de Tapajidé permettrait ainsi d'élargir notre compréhension des impacts des feux sur le comportement du nickel dans les bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie à des captages non alimentés par des dolines. Dans cette perspective, il semblerait opportun d'adopter la même démarche que celle employée pour l'étude du bassin versant de Tokoin dans le but d'identifier les sources du nickel, mais également les mécanismes qui contrôlent la mobilité de cet ETM, à l'échelle des différentes composantes du bassin versant (sols et sédiments du creek, ainsi qu'eaux du creek et du captage).



Figure 2 : Photographie du captage de Tapajidé. La flèche rouge représente le sens d'écoulement.

2.3. Contamination des eaux par les cendres issues de différentes végétations en Nouvelle-Calédonie

En contexte naturel, les cendres constituent un élément essentiel de l'écosystème après le passage du feu. Au-delà de leur grande alcalinité, elles présentent une chimie particulière avec des concentrations élevées en calcium, potassium et magnésium (Ubeda et al., 2005 ; Ferreira et al., 2013 ; Alcaniz et al., 2016). Cependant, elles peuvent également contenir des concentrations significatives en ETM (Bodi et al., 2014) et elles sont donc susceptibles de jouer un rôle direct dans la contamination des eaux. Ce volet n'a pas pu être abordé dans le cadre de ce travail de thèse car aucun feu ne s'était déclaré lorsque les différentes pistes de travail à suivre ont été définies. En outre, la composition chimique des cendres dépend de la quantité et du type de biomasse brûlée, ainsi que de la température du feu (Balfour and Woods, 2013; Bodí et al., 2014). La végétation sur les massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie est particulièrement marquée par la présence de plantes hyperaccumulatrices d'ETM, et notamment de nickel telles que *Pycnanandra acuminata* (Gei et al., 2020; Paul et al., 2021). Les feux sur des bassins versants colonisés par une densité significative de ces plantes pourraient ainsi générer des cendres particulièrement riches en ETM, dont le nickel. Ces cendres seraient alors susceptibles de représenter une source importante d'ETM mobiles qui pourraient être lessivés vers les eaux des captages AEP lors des premières pluies après les feux et provoquer leur contamination.

L'évaluation du risque associé à une telle contamination des captages AEP en fonction de la couverture végétale du bassin versant représente ainsi une perspective particulièrement pertinente à ce travail de thèse. Compte tenu de la diversité d'espèces hyperaccumulatrices de nickel en Nouvelle-Calédonie, cette évaluation pourrait dans un premier temps être

focalisée sur cet ETM. Elle pourrait être envisagée sous la forme d'une étude comparative des cendres produites par différents types de végétation (i.e., savane, forêt sèche, forêt humide et maquis minier). Cette étude pourrait être mise en œuvre au travers de deux approches : i) l'étude de cendres produites *in-situ* sous différentes végétations et ii) l'étude de cendres produites en laboratoire à différentes températures par chauffage d'échantillons d'espèces végétales représentatives du territoire. Son objectif principal serait d'évaluer la mobilité du nickel dans les cendres en fonction de leur origine, mais un objectif complémentaire pourrait consister à caractériser la spéciation de cet ETM dans ces cendres afin de tenter de relier d'éventuelles variations de cette mobilité à la présence ou l'absence de formes organométalliques et/ou minérales. Les informations ainsi collectées pourraient notamment apporter de nouveaux éléments de compréhension des impacts des feux sur la dynamique du nickel en permettant de hiérarchiser le risque de contamination des captages AEP par cet ETM en fonction du couvert végétal des bassins versants.

2.4. Formation des dolines par dissolution dans les zones riches en sulfures de la roche-mère ?

Les résultats du présent travail de thèse ont montré l'acidification de l'eau dans la doline de Tokoin suite à l'oxydation des sulfures des sédiments consécutivement aux feux. Cette acidification a provoqué la dissolution des chrysotiles nickélifères, et par la suite, la formation de l'hexahydrate lors de l'évaporation de l'eau de la doline. Cependant, certains des résultats suggèrent également une oxydation possible des sulfures de nickel primaires contenus dans les péridotites serpentinisées sous-jacentes aux sédiments de la doline de Tokoin. Cette seconde hypothèse amène à penser qu'un tel mécanisme pourrait être à l'origine de la formation de cette doline, et par extension d'autres dolines à fond plat sur

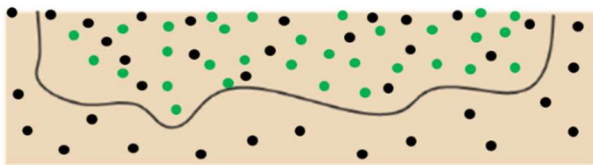
substrat ultrabasique. En effet, les mécanismes de formation proposés pour les dolines sur péridotites sont similaires à ceux rencontrés dans les systèmes karstiques calcaires, à savoir la dissolution, l'effondrement, la subsidence et la suffosion (Trescases, 1975; Bargier et al., 2017; Jeanpert, 2017).

Ainsi, certaines des dolines à fond plat observées dans les paysages ultrabasiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie pourraient initialement avoir été formées au niveau des zones de la roche mère plus spécifiquement enrichies en sulfures de nickel primaires. Suite à l'obduction de l'ophiolite à l'Eocène, les zones enrichies en sulfures de la roche mère ont été exposées à l'altération météorique dont la conséquence serait l'oxydation des sulfures (**Figure 3**). Cette oxydation des sulfures aurait libéré suffisamment d'acide sulfurique pour provoquer la dissolution optimale des minéraux silicatés de la péridotite serpentinisée (**Figure 3**). Un tel processus se produisant sur plusieurs centaines de milliers d'années, voire quelques millions d'années, serait susceptible de créer une dépression topographique dans le paysage similaire à une doline. En soutien de cette hypothèse sur la formation de certaines dolines à fond plat sur substrat ultrabasique, on peut rappeler que la formation de sulfures tels que la millerite, la pentlandite et la pyrrhotite par le biais de réactions hydrothermales est une des conséquences connues de la serpentinisation (Alt and Shanks, 2003). Par ailleurs, la présence de blocs de cuirasses plurimétriques autour de la doline de Tokoin pourrait constituer un indice de la présence de paléosols sulfatés acides non actifs (Fanning et al., 2017; McLennan et al., 2017). Enfin, les analyses minéralogiques des sédiments de la doline de Tokoin ont montré la présence d'une forte quantité de magnésiochromites et chromites dans les horizons de surface. Une telle accumulation de ces minéraux hérités de la roche mère pourrait résulter

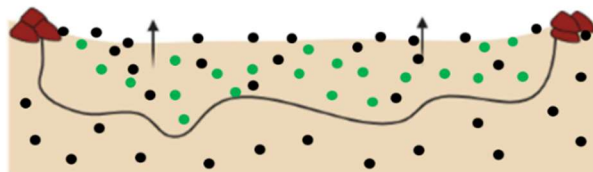
de la fonte géochimique liée à la dissolution des minéraux silicatés de la roche mère (**Figure 3**).

Une perspective originale au présent travail de thèse pourrait ainsi consister à vérifier cette hypothèse de formation des dolines à fond plat sur substrat ultrabasique. Une approche intéressante pourrait consister à prélever des carottes dans la roche mère sous-jacente de plusieurs dolines dans le but de vérifier la présence de sulfures primaires. Les analyses isotopiques en nickel et soufre des sulfures identifiés permettraient ensuite de mieux contraindre le système étudié et de caractériser la source précise du nickel dans l'eau des dolines. Une telle étude pourrait être envisagée sur l'île des Pins, mais également dans le Massif du Grand Sud où une acidification de l'eau et des concentrations excessives en sulfates ont été mesurées dans certaines dolines (VALE, 2019).

1) Etat initial : mise en place de la péridotite serpentinisée contenant des zones riches en sulfures de nickel



2) Oxydation des sulfures de nickel et dissolution des minéraux silicatés (formation de paléosols sulfatés acides)



- Sulfure de Ni
- Chromite
- Perte du Mg, Si, Ni et SO₄

3) Etat actuel : accumulation de chromite et formation de cuirasses plurimétriques sur les bords

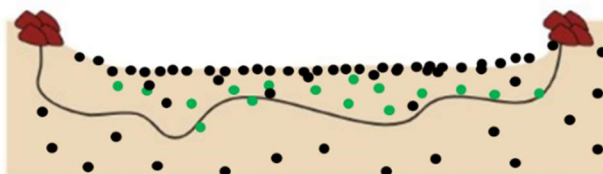


Figure 3 : Schéma conceptuel et hypothétique de la formation des dolines de l'île des Pins.

Bibliographie

- Abraham, J., Dowling, K., and Florentine, S. (2017). Risk of post-fire metal mobilization into surface water resources: A review. *Science of The Total Environment* 599–600, 1740–1755. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.096.
- Abraham, J., Dowling, K., and Florentine, S. (2018a). Controlled burn and immediate mobilization of potentially toxic elements in soil, from a legacy mine site in Central Victoria, Australia. *Science of The Total Environment* 616–617, 1022–1034. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.216.
- Abraham, J., Dowling, K., and Florentine, S. (2018b). Effects of prescribed fire and post-fire rainfall on mercury mobilization and subsequent contamination assessment in a legacy mine site in Victoria, Australia. *Chemosphere* 190, 144–153. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.117.
- Adams, C. J., Cluzel, D., and Griffin, W. L. (2009). Detrital-zircon ages and geochemistry of sedimentary rocks in basement Mesozoic terranes and their cover rocks in New Caledonia, and provenances at the Eastern Gondwanaland margin. *Australian Journal of Earth Sciences* 56, 1023–1047. doi: 10.1080/08120090903246162.
- Aitchison, J. C., Clarke, G. L., Meffre, S., and Cluzel, D. (1995). Eocene arc-continent collision in New Caledonia and implications for regional southwest Pacific tectonic evolution. *Geology* 23, 161. doi: 10.1130/0091-7613(1995)023<0161:EACCIN>2.3.CO;2.
- Alcañiz, M., Outeiro, L., Francos, M., and Úbeda, X. (2018). Effects of prescribed fires on soil properties: A review. *Science of The Total Environment* 613–614, 944–957. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.144.
- Aldmour, S. T., Burke, I. T., Bray, A. W., Baker, D. L., Ross, A. B., Gill, F. L., Cibir, G., Ries, M., Stewart, D. (2019). Abiotic reduction of Cr(VI) by humic acids derived from peat and lignite: kinetics and removal mechanism. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 4717–4729. doi: 10.1007/s11356-018-3902-1.
- Almendros, G., Gonzalez-Vila, F. J., and Martin, F. (1990). Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest : an experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science* 149, 158–168. doi: 10.1097/00010694-199003000-00005.
- Almendros, G., Knicker, H., and González-Vila, F. J. (2003). Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry* 34, 1559–1568. doi: 10.1016/S0146-6380(03)00152-9.
- Alt, J. C., and Shanks, W. C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 641–653. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01142-0.
- Andriessse, W., and Mensvoort, M. E. F. V. (2002). “Acid sulfate soils, distribution and extent”, in *Encyclopedia of soil science* (New York: Marcel Dekker), 6–6.

Bibliographie

- Åström, M., and Spiro, B. (2000). Impact of Isostatic Uplift and Ditching of Sulfidic Sediments on the Hydrochemistry of Major and Trace Elements and Sulfur Isotope Ratios in Streams, Western Finland. *Environmental Science of Technology* 34, 1182–1188. doi: 10.1021/es990986g.
- Avias, J. (1967). Overthrust structure of the main ultrabasic new caledonian massives. *Tectonophysics* 4, 531–541. doi: 10.1016/0040-1951(67)90017-0.
- Babuškin, V. I., Matveev, G. M., and Mčedlov-Petrosjan, O. P. (1985). *Thermodynamics of Silicates*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Baird, M., Zabowski, D., and Everett, R. L. (1999). Wildfire effects on carbon and nitrogen in inland coniferous forests. *Plant and Soil* 209, 233–243. doi: 10.1023/A:1004602408717.
- Bala, P., Samantaray, B. K., and Srivastava, S. K. (2000). Dehydration transformation in Camontmorillonite. *Bulletin of Materials Science* 23, 61–67. doi: 10.1007/BF02708614.
- Balfour, V. N., and Woods, S. W. (2013). The hydrological properties and the effects of hydration on vegetative ash from the Northern Rockies, USA. *Catena* 111, 9–24. doi: 10.1016/j.catena.2013.06.014.
- Barbero, R., Moron, V., Mangeas, M., Despinoy, M., and Hély, C. (2011). Relationships between MODIS and ATSR fires and atmospheric variability in New Caledonia (SW Pacific): MODIS fires and climate in New Caledonia. *Journal of Geophysical Research : Atmosphere*. 116. doi: 10.1029/2011JD015915.
- Bargier, N., Dominique, Y., Humbert, J., Parpet, J., Lacroix, G., Jeanpert, J., Genthon, P. (2017). Diagnose des dolines de Nouvelle-Caledonie - Rapport scientifique final. CNRT "Nickel et son environnement". 109 p.
- Barlow, J., Berenguer, E., Carmenta, R., and França, F. (2020). Clarifying Amazonia's burning crisis. *Global Change Biology* 26, 319–321. doi: 10.1111/gcb.14872.
- Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives* 92, 17–24. doi: 10.1289/ehp.919217.
- Becquer, T., Quantin, C., and Boudot, J. P. (2010). Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *European Journal of Soil Science* 61, 994–1004. doi: 10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x.
- Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., and Herbillon, A. J. (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia: Trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science* 57, 200–213. doi: 10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., and Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of The Total Environment* 301, 251–261. doi: 10.1016/S0048-9697(02)00298-X.
- Bento-Gonçalves, A., Vieira, A., Úbeda, X., and Martin, D. (2012). Fire and soils: Key concepts and recent advances. *Geoderma* 191, 3–13. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.01.004.
- Bertschi, I., Yokelson, R. J., Ward, D. E., Babbitt, R. E., Susott, R. A., Goode, J. G., Hao, M. (2003). Trace gas and particle emissions from fires in large diameter and belowground biomass fuels:

Bibliographie

- emissions from smoldering biomass. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*. 108. doi: 10.1029/2002JD002100.
- Bibi, I., Niazi, N. K., Choppala, G., and Burton, E. D. (2018). Chromium(VI) removal by siderite (FeCO₃) in anoxic aqueous solutions: An X-ray absorption spectroscopy investigation. *Science of The Total Environment* 640–641, 1424–1431. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.003.
- Bishop, M. E., Dong, H., Glasser, P., Briggs, B. R., Pentrak, M., Stucki, J. W., Boyanov, M., Kemmer, K., Kovarik. (2019). Reactivity of redox cycled Fe-bearing subsurface sediments towards hexavalent chromium reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 252, 88–106. doi: 10.1016/j.gca.2019.02.039.
- Biswas, A., Blum, J. D., Klaue, B., and Keeler, G. J. (2007). Release of mercury from Rocky Mountain forest fires. *Global Biogeochemical Cycles* 21. doi: 10.1029/2006GB002696.
- Black, P. M., and Brothers, R. N. (1977). Blueschist ophiolites in the melange zone, northern New Caledonia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 65, 69–78. doi: 10.1007/BF00373572.
- Bladon, K. D., Emelko, M. B., Silins, U., and Stone, M. (2014). Wildfire and the Future of Water Supply. *Environmental Science & Technology* 48, 8936–8943. doi: 10.1021/es500130g.
- Blake, D., Boyce, M. C., Stock, W. D., and Horwitz, P. (2021). Fire in Organic-Rich Wetland Sediments: Inorganic Responses in Porewater. *Water, Airn Soil Pollution* 232, 101. doi: 10.1007/s11270-021-05013-6.
- B.M. Gallaher and R.J. Koch (2004). Cerro Grande Fire Impact to Water Quality and Stream Flow near Los Alamos National Laboratory: Results of Four Years of Monitoring. doi: 10.2172/835908.
- Bodí, M. B., Doerr, S. H., Cerdà, A., and Mataix-Solera, J. (2012). Hydrological effects of a layer of vegetation ash on underlying wettable and water repellent soil. *Geoderma* 191, 14–23. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.01.006.
- Bodí, M. B., Martin, D. A., Balfour, V. N., Santín, C., Doerr, S. H., Pereira, P., et al. (2014). Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. *Earth-Science Reviews* 130, 103–127. doi: 10.1016/j.earscirev.2013.12.007.
- Botsou, F., Koutsopoulou, E., Andrioti, A., Dassenakis, M., Scoullou, M., and Karageorgis, A. P. (2022). Chromium speciation, mobility, and Cr(VI) retention–release processes in ultramafic rocks and Fe–Ni lateritic deposits of Greece. *Environmental Geochemistry and Health* 44, 2815–2834. doi: 10.1007/s10653-021-01078-8.
- Boula, A., Laporte-Magoni, C., Gunkel-Grillon, P., Bour, O., and Selmaoui-Folcher, N. (2022). Potential contamination of stream waters by ultramafic mining sediments: Identification of geochemical makers (New Caledonia). *Journal of Geochemical Exploration* 232, 106879. doi: 10.1016/j.gexplo.2021.106879.
- Brett, N. H., MacKenzie, K. J. D., and Sharp, J. H. (1970). The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides. *Quarterly Review, Chemical Society* 24, 185. doi: 10.1039/qr9702400185.

Bibliographie

- BRGM (1981). Etude complémentaire des ressources en eau de la partie méridionale de l'île des Pins (Nouvelle-Calédonie et dépendances). Interprétation des mesures hydrométéorologiques effectuées en 1980. Rapport d'étude 81 AGE 008. 55 p.
- Brown, G. E., and Sturchio, N. C. (2002). An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49, 1–115. doi: 10.2138/gsrmg.49.1.1.
- Buerge, I. J., and Hug, S. J. (1997). Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II). *Environ. Sci. Technol.* 31, 1426–1432. doi: 10.1021/es960672i.
- Burke, A., Present, T. M., Paris, G., Rae, E. C. M., Sandilands, B. H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W., McClelland, J., Spencer, R., Voss, B., Adkins, J. (2018). Sulfur isotopes in rivers: Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 496, 168–177. doi: 10.1016/j.epsl.2018.05.022.
- Burke, M. P., Hogue, T. S., Ferreira, M., Mendez, C. B., Navarro, B., Lopez, S., et al. (2010). The Effect of Wildfire on Soil Mercury Concentrations in Southern California Watersheds. *Water, Air, Soil Pollution* 212, 369–385. doi: 10.1007/s11270-010-0351-y.
- Burke, M. P., Hogue, T. S., Kinoshita, A. M., Barco, J., Wessel, C., and Stein, E. D. (2013). Pre- and post-fire pollutant loads in an urban fringe watershed in Southern California. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 10131–10145. doi: 10.1007/s10661-013-3318-9.
- Burton, C. A., Hoefen, T. M., Plumlee, G. S., Baumberger, K. L., Backlin, A. R., Gallegos, E., Fisher, R. (2016). Trace Elements in Stormflow, Ash, and Burned Soil following the 2009 Station Fire in Southern California. *PLoS ONE* 11, e0153372. doi: 10.1371/journal.pone.0153372.
- Burton, E. D., Bush, R. T., Sullivan, L. A., Johnston, S. G., and Hocking, R. K. (2008). Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. *Chemical Geology* 253, 64–73. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.04.006.
- Burton, E. D., Choppala, G., Karimian, N., and Johnston, S. G. (2019a). A new pathway for hexavalent chromium formation in soil: Fire-induced alteration of iron oxides. *Environmental Pollution* 247, 618–625. doi: 10.1016/j.envpol.2019.01.094.
- Burton, E. D., Choppala, G., Vithana, C. L., Karimian, N., Hockmann, K., and Johnston, S. G. (2019b). Chromium(VI) formation via heating of Cr(III)-Fe(III)-(oxy)hydroxides: A pathway for fire-induced soil pollution. *Chemosphere* 222, 440–444. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.172.
- Butt, C. R. M., and Cluzel, D. (2013). Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinites. *Elements* 9, 123–128. doi: 10.2113/gselements.9.2.123.
- Cai, W., Borlace, S., Lengaigne, M., van Rensch, P., Collins, M., Vecchi, G., et al. (2014). Increasing frequency of extreme El Niño events due to greenhouse warming. *Nature Climate Change* 4, 111–116. doi: 10.1038/nclimate2100.
- Cai, W., Lengaigne, M., Borlace, S., Collins, M., Cowan, T., McPhaden, M. J., Timmermann, A., Power, S., Brown, J., Menkes, C., Ngari, A., Vincent, E., Widlansky, M. (2012). More extreme swings of the South Pacific convergence zone due to greenhouse warming. *Nature* 488, 365–369. doi: 10.1038/nature11358.

Bibliographie

- Caillaud, J., Proust, D., Philippe, S., Fontaine, C., and Fialin, M. (2009). Trace metals distribution from a serpentinite weathering at the scales of the weathering profile and its related weathering microsystems and clay minerals. *Geoderma* 149, 199–208. doi: 10.1016/j.geoderma.2008.11.031.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., and France-Lanord, C. (2007). Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology* 35, 1003. doi: 10.1130/G24132A.1.
- Cameron, V., and Vance, D. (2014). Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 195–211. doi: 10.1016/j.gca.2013.12.007.
- Cameron, V., Vance, D., Archer, C., and House, C. H. (2009). A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* 106, 10944–10948. doi: 10.1073/pnas.0900726106.
- Campos, I., Abrantes, N., Keizer, J. J., Vale, C., and Pereira, P. (2016). Major and trace elements in soils and ashes of eucalypt and pine forest plantations in Portugal following a wildfire. *Science of The Total Environment* 572, 1363–1376. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.190.
- Campos, I., Vale, C., Abrantes, N., Keizer, J. J., and Pereira, P. (2015). Effects of wildfire on mercury mobilisation in eucalypt and pine forests. *Catena* 131, 149–159. doi: 10.1016/j.catena.2015.02.024.
- Canfield, D. E. (2001). Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 607–636. doi: 10.2138/gsrmg.43.1.607.
- Cattaneo, A., Gualtieri, A. F., and Artioli, G. (2003). Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 177–183. doi: 10.1007/s00269-003-0298-2.
- Cawley, K. M., Hohner, A. K., Podgorski, D. C., Cooper, W. T., Korak, J. A., and Rosario-Ortiz, F. L. (2017). Molecular and Spectroscopic Characterization of Water Extractable Organic Matter from Thermally Altered Soils Reveal Insight into Disinfection Byproduct Precursors. *Environmental Science & Technology* 51, 771–779. doi: 10.1021/acs.est.6b05126.
- Cerdà, A., and Doerr, S. H. (2008). The effect of ash and needle cover on surface runoff and erosion in the immediate post-fire period. *Catena* 74, 256–263. doi: 10.1016/j.catena.2008.03.010.
- Certini, G. (2005). Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia* 143, 1–10. doi: 10.1007/s00442-004-1788-8.
- Chandler, C. ed. (1983). *Fire in forestry. 2: Forest fire management and organization*. New York: Wiley.
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F., and Sparks, D. L. (2007). Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements* 3, 321–326. doi: 10.2113/gselements.3.5.321.
- Chuvieco, E., Lizundia-Loiola, J., Pettinari, M. L., Ramo, R., Padilla, M., Tansey, K., Mouillot, F., Laurent, P., Storm, T., Heil, A., Plummer, S. (2018). Generation and analysis of a new global burned area product based on MODIS 250 m reflectance bands and thermal anomalies. *Earth System Science Data* 10, 2015–2031. doi: 10.5194/essd-10-2015-2018.

Bibliographie

- Clark, K. L., Skowronski, N., Gallagher, M., Renninger, H., and Schäfer, K. (2012). Effects of invasive insects and fire on forest energy exchange and evapotranspiration in the New Jersey pinelands. *Agricultural and Forest Meteorology* 166–167, 50–61. doi: 10.1016/j.agrformet.2012.07.007.
- Cluzel, D., Aitchison, J. C., and Picard, C. (2001). Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics* 340, 23–59. doi: 10.1016/S0040-1951(01)00148-2.
- Cluzel, D., Chiron, D., and Courme, M.-D. (1998). Discordance de l'Éocène supérieur et événements pré-obduction en Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 327, 485–491. doi: 10.1016/S1251-8050(99)80077-9.
- Cluzel, D., Maurizot, P., Collot, J., and Sevin, B. (2012). An outline of the Geology of New Caledonia; from Permian–Mesozoic Southeast Gondwanaland active margin to Cenozoic obduction and supergene evolution. *Episodes* 35, 72–86. doi: 10.18814/epiiugs/2012/v35i1/007.
- Cluzel, D., and Meffre, S. (2002). L'unité de la Boghen (Nouvelle-Calédonie, Pacifique sud-ouest) : un complexe d'accrétion jurassique. Données radiochronologiques préliminaires U/Pb sur les zircons détritiques. *Comptes Rendus Geoscience* 334, 867–874. doi: 10.1016/S1631-0713(02)01823-0.
- Cluzel, D., Meffre, S., Maurizot, P., and Crawford, A. J. (2006). Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific: evidence from pre-obduction dikes in the ophiolite of New Caledonia: Earliest Eocene (53 Ma) convergence in the Southwest Pacific. *Terra Nova* 18, 395–402. doi: 10.1111/j.1365-3121.2006.00704.x.
- Coote, D. R., Malcom-McGovern, C. A., Wall, G. J., Dickinson, W. T., and Rudra, R. P. (1988). Seasonal variation of erodibility indices based on shear strength and aggregate stability in some Ontario Soil. *Canadian Journal of Soil Science* 68, 405–416. doi: 10.4141/cjss88-037.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2., Weinheim: Wiley-VCH.
- Costa, M. (2003). Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology* 188, 1–5. doi: 10.1016/S0041-008X(03)00011-5.
- Creeper, N. L., Hicks, W. S., Shand, P., and Fitzpatrick, R. W. (2015). Geochemical processes following freshwater reflooding of acidified inland acid sulfate soils: An in situ mesocosm experiment. *Chemical Geology* 411, 200–214. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.07.009.
- Crémière, L., and Ehrhart, Y. (1990). 30 ans d'introduction d'espèces de pins en Nouvelle-Calédonie. *Bois et Forêts des Tropiques* 223.3-23.
- Cui, L., Zhu, C., Zou, Z., Yao, C., Zhang, C., and Li, Y. (2023). The Spatiotemporal Characteristics of Wildfires across Australia and Their Connections to Extreme Climate Based on a Combined Hydrological Drought Index. *Fire* 6, 42. doi: 10.3390/fire6020042.
- Curt, T., Borgniet, L., Ibanez, T., Moron, V., and Hély, C. (2015). Understanding fire patterns and fire drivers for setting a sustainable management policy of the New-Caledonian biodiversity hotspot. *Forest Ecology and Management* 337, 48–60. doi: 10.1016/j.foreco.2014.10.032.

Bibliographie

- Davis, K. P. (1959). *Forest fire: control and use*. Americal forestry series. New York: McGraw-Hill. 584 p. ISBN : 10.1016/S1631-0713(02)01823-0
- De La Rosa, J. M., Faria, S. R., Varela, M. E., Knicker, H., González-Vila, F. J., González-Pérez, J. A., Gonzalez-Perez, J-A., Keizer, J. (2012). Characterization of wildfire effects on soil organic matter using analytical pyrolysis. *Geoderma* 191, 24–30. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.01.032.
- De Souza Santos, H., Kiyohara, P. K., and De Souza Santos, P. (1996). Thermal transformation of synthetic euhedral and fibrillar crystals of boehmite into aluminas. *Materials Research Bulletin* 31, 799–807. doi: 10.1016/0025-5408(96)00068-2.
- DeBano, L. F., Neary, D. G., and Ffolliott, P. F. (1998). *Fire's effects on ecosystems*. New York: J. Wiley. 333 p. ISBN : 978-0-471-16356-5
- Delina, R. E., Arcilla, C., Otake, T., Garcia, J. J., Tan, M., and Ito, A. (2020). Chromium occurrence in a nickel laterite profile and its implications to surrounding surface waters. *Chemical Geology* 558, 119863. doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119863.
- Deng, T.-H.-B., Cloquet, C., Tang, Y.-T., Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., Morel, J-L., Qiu, R-L. (2014). Nickel and Zinc Isotope Fractionation in Hyperaccumulating and Nonaccumulating Plants. *Environmental Science & Technology*. 48, 11926–11933. doi: 10.1021/es5020955.
- Dixon, J. B., and Weed, S. B. eds. (1989). *Minerals in Soil Environments*. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America doi: 10.2136/sssabookser1.2ed.
- Długogorski, B. Z., and Balucan, R. D. (2014). Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31, 353–367. doi: 10.1016/j.rser.2013.11.002.
- Dogramaci, S. S., Herczeg, A. L., Schiff, S. L., and Bone, Y. (2001). Controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfate in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes. *Applied Geochemistry* 16, 475–488. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00052-4.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., and Brown, G. E. (2015). Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 160, 1–15. doi: 10.1016/j.gca.2015.03.015.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., Brown, G.E. (2012). Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 119–133. doi: 10.1016/j.gca.2012.07.030.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Noel, V., Brest, J., Brown, G.E. (2014). XAS evidence for Ni sequestration by siderite in a lateritic Ni-deposit from New Caledonia. *American Mineralogist* 99, 225–234. doi: 10.2138/am.2014.4625.
- Dumas, P., Toussaint, M., Herrenschildt, J.-B., Conte, A., and Mangeas, M. (2013). Le risque de feux de brousse sur la Grande Terre de Nouvelle-Calédonie : l'Homme responsable, mais pas coupable. *Revue Géographique de l'Est* 53. doi: 10.4000/rge.4598.
- Earnest, C. M. (1991). "Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part I. Illite clay specimens," in *Thermal Analysis in the Geosciences Lecture Notes in Earth Sciences.*, eds. W.

Bibliographie

- Smykatz-Kloss and S. St. J. Warne (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag), 270–286. doi: 10.1007/BFb0010271.
- Eary, L. Edmond., and Rai, Dhanpat. (1987). Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology*. 21, 1187–1193. doi: 10.1021/es00165a005.
- Eggleton, R. A., and Taylor, G. (2008a). Impact of fire on the Weipa Bauxite, northern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 55, S83–S86. doi: 10.1080/08120090802438266.
- Eggleton, R. A., and Taylor, G. (2008b). Impact of fire on the Weipa Bauxite, northern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 55, S83–S86. doi: 10.1080/08120090802438266.
- Emelko, M. B., Silins, U., Bladon, K. D., and Stone, M. (2011). Implications of land disturbance on drinking water treatability in a changing climate: Demonstrating the need for “source water supply and protection” strategies. *Water Research* 45, 461–472. doi: 10.1016/j.watres.2010.08.051.
- EMR (2017). Etude hydrogéologique en vue de la production d'eau souterraine pour le réseau AEP de la commune de l'île des Pins. Rapport d'étude Ra-17-1175. 42 p.
- Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T., Tang, Y., Morel, J-L. (2015). Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). *Earth and Planetary Science Letters* 423, 24–35. doi: 10.1016/j.epsl.2015.04.018.
- Evans, C. D., Malcolm, I. A., Shilland, E. M., Rose, N. L., Turner, S. D., Crilly, ANorris, D., Granath, G., Monteith, D.T. (2017). Sustained Biogeochemical Impacts of Wildfire in a Mountain Lake Catchment. *Ecosystems* 20, 813–829. doi: 10.1007/s10021-016-0064-1.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Ambrosi, J.-P., Guyot, G., Fritsch, E. (2009a). Synchrotron-based speciation of chromium in an Oxisol from New Caledonia: Importance of secondary Fe-oxyhydroxides. *American Mineralogist* 94, 710–719. doi: 10.2138/am.2009.3073.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., Ambrosi, J-P, Fritsch, E., Guyot, F., Brown, G., (2009b). XANES Evidence for Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Environmental Science & Technology* 43, 7384–7390. doi: 10.1021/es900498r.
- Fanning, D. S., Rabenhorst, M. C., and Fitzpatrick, R. W. (2017). Historical developments in the understanding of acid sulfate soils. *Geoderma* 308, 191–206. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.07.006.
- Fendorf, S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67, 55–71. doi: 10.1016/0016-7061(94)00062-F.
- Fendorf, S. E., Fendorf, M., Sparks, D. L., and Gronsky, R. (1992). Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *Journal of Colloid and Interface Science* 153, 37–54. doi: 10.1016/0021-9797(92)90296-X.

Bibliographie

- Fendorf, S. E., and Zasoski, R. J. (1992). Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide (MnO_2). 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*. 26, 79–85. doi: 10.1021/es00025a006.
- Feng, X. H., Zhai, L. M., Tan, W. F., Zhao, W., Liu, F., and He, J. Z. (2006). The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 258–266. doi: 10.1016/j.jcis.2005.12.012.
- Fernández, I., Cabaneiro, A., and Carballas, T. (1997). Organic matter changes immediately after a wildfire in an atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil Biology and Biochemistry* 29, 1–11. doi: 10.1016/S0038-0717(96)00289-1.
- Fischer, M. (2004). A non-linear statistical downscaling model: El Niño/Southern Oscillation impact on precipitation over New Caledonia. *Geophysical Research Letters*. 31, L16204. doi: 10.1029/2004GL020112.
- Fitzpatrick, R., Mosley, L., Raven, M. D., and Shand, P. (2017a). Schwertmannite formation and properties in acidic drain environments following exposure and oxidation of acid sulfate soils in irrigation areas during extreme drought. *Geoderma* 308, 235–251. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.08.012.
- Fitzpatrick, R., Raven, M., Self, P., Shand, P., Grealish, G., and Mosley, L. (2014). Irreversible clay mineral transformations from bushfires in acid sulfate soils: An indicator of soil processes involved in climate variability and climate change. *Australian Clay Minerals Society Conference*. Perth.
- Fitzpatrick, R., Shand, P., and Hicks, W. (2011). Technical guidelines for assessment and management of inland freshwater areas impacted by acid sulfate soils. CSIRO Client Report. 175p. doi: <https://doi.org/10.5072/83/5849a13e94e13>
- Fitzpatrick, R., Shand, P., and Merry, R. (2009). Chapter 3 “Acid sulfate soils,” in *Natural History of the Riverland and Murraylands* (The University of Adelaide). 40p.
- Fitzpatrick, R., Shand, P., and Mosley, L. (2017b). Acid sulfate soil evolution models and pedogenic pathways during drought and reflooding cycles in irrigated areas and adjacent natural wetlands. *Geoderma* 308, 270–290. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.08.016.
- Fitzpatrick, R., Shand, P., Thomas, M., Merry, R., Raven, M., and Simpson, S. (2008). Acid sulfate soils in subaqueous, waterlogged and drained soil environments of nine wetlands, below Blanchetown (Lock 1), South Australia: Properties, genesis, risks and management. *CSIRO Land and Water Science Report 42/08*.
- Freyssinet, Ph., Butt, C. R. M., Morris, R. C., and Piantone, P. (2005). “Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering,” in *One Hundredth Anniversary Volume* (Society of Economic Geologists). doi: 10.5382/AV100.21.
- Fritsch, E. (2012). “Les sols,” in *Atlas de la Nouvelle-Calédonie* (Nouméa: IRD), 73–76.
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., and Hayes, J. M. (1988). Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 73, 205–210. doi: 10.1016/0168-9622(88)90001-2.

Bibliographie

- Gall, L., Williams, H. M., Siebert, C., Halliday, A. N., Herrington, R. J., and Hein, J. R. (2013). Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 375, 148–155. doi: 10.1016/j.epsl.2013.05.019.
- Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E. M., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., and Becquer, T. (2013). Cr(VI) genesis and dynamics in Ferralsols developed from ultramafic rocks: The case of Niquelândia, Brazil. *Geoderma* 193–194, 256–264. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.08.031.
- Gasparik, T. (2014). “System Enstatite–Diopside–Jadeite,” in *Phase Diagrams for Geoscientists* (New York, NY: Springer New York), 315–374. doi: 10.1007/978-1-4614-5776-3_9.
- Gasser, U. G., Juchler, S. J., Sticher, H., and Hobson, W. A. (1995). The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*. 75, 187–195. doi: 10.4141/cjss95-026.
- Gavin, P., and Chevrier, V. (2010). Thermal alteration of nontronite and montmorillonite: Implications for the martian surface. *Icarus* 208, 721–734. doi: 10.1016/j.icarus.2010.02.027.
- Geary, W. L., Buchan, A., Allen, T., Attard, D., Bruce, M. J., Collins, L., et al. (2022). Responding to the biodiversity impacts of a megafire: A case study from south-eastern Australia’s Black Summer. *Diversity and Distributions* 28, 463–478. doi: 10.1111/ddi.13292.
- Gei, V., Isnard, S., Erskine, P. D., Echevarria, G., Fogliani, B., Jaffré, T., et al. (2020). A systematic assessment of the occurrence of trace element hyperaccumulation in the flora of New Caledonia. *Botanical Journal of the Linnean Society* 194, 1–22. doi: 10.1093/botlinnean/boaa029.
- Gentien, V. (2017). Visite DAVAR-DASS suite au problème de taux de nickel élevé dans l’eau à l’île des Pins. Compte-rendu DAVAR. 4 p.
- Giglio, L., Randerson, J. T., van der Werf, G. R., Kasibhatla, P. S., Collatz, G. J., Morton, D. C., et al. (2010). Assessing variability and long-term trends in burned area by merging multiple satellite fire products. *Biogeosciences* 7, 1171–1186. doi: 10.5194/bg-7-1171-2010.
- Gillon, D., Gomendy, V., Houssard, C., Marechal, J., and Valette, J. (1995). Combustion and Nutrient Losses During Laboratory Burns. *Internatinal Journal of Wildland Fire* 5, 1. doi: 10.1071/WF9950001.
- Giovannini, C., Lucchesi, S., and Giachetti, M. (1990). Effects of heating on some chemical parameters related to soil fertility and plant growth: *Soil Science* 149, 344–350. doi: 10.1097/00010694-199006000-00005.
- Giovannini, G., and Lucchesi, S. (1997). Modification induced in soil physico-chemical parameters by experimental fires at different intensities: *Soil Science* 162, 479–486. doi: 10.1097/00010694-199707000-00003.
- Goldberg, E. D. (1985). *Black carbon in the environment: properties and distribution*. New York: J. Wiley. 198 p. ISBN : 978-0-471-81979-0.

Bibliographie

- Golightly, J. P. (2010). "Progress in Understanding the Evolution of Nickel Laterites," in *The Challenge of Finding New Mineral Resources, Global Metallogeny, Innovative Exploration, and New Discoveries* (Society of Economic Geologists). doi: 10.5382/SP.15.2.07.
- Gomez, C., Mangeas, M., Curt, T., Ibanez, T., Munzinger, J., Dumas, P., Jérémy, A., Despinoy, M., Hély, C. (2015). Wildfire risk for main vegetation units in a biodiversity hotspot: modeling approach in New Caledonia, South Pacific. *Ecology and Evolution* 5, 377–390. doi: 10.1002/ece3.1317.
- González-Pérez, J. A., González-Vila, F. J., Almendros, G., and Knicker, H. (2004). The effect of fire on soil organic matter—a review. *Environment International* 30, 855–870. doi: 10.1016/j.envint.2004.02.003.
- González-Vila, F. J. and Galmendros (2003). "Thermal Transformation of Soil Organic Matter by Natural Fires and Laboratory-Controlled Heatings," in *Natural and Laboratory-Simulated Thermal Geochemical Processes*, ed. R. Ikan (Dordrecht: Springer Netherlands), 153–200. doi: 10.1007/978-94-017-0111-2_4.
- Goss, M., Swain, D. L., Abatzoglou, J. T., Sarhadi, A., Kolden, C. A., Williams, A. P., Diffenbaugh, N. (2020). Climate change is increasing the likelihood of extreme autumn wildfire conditions across California. *Environmental Research Letters* 15, 094016. doi: 10.1088/1748-9326/ab83a7.
- Gras, A. P. (2021). Aperçu comparatif de la législation minière, entre France métropolitaine et Nouvelle-Calédonie : 16 740 de distance, et bien plus encore... *Geologues Geosciences et Société*, 59–63.
- Greene-Kelly, R. (1953). The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science* 4, 232–237. doi: 10.1111/j.1365-2389.1953.tb00657.x.
- Grogan, K. L., Gilkes, R. J., and Lottermoser, B. G. (2003). Maghemite Formation in Burnt Plant Litter at East Trinity, North Queensland, Australia. *Clays Clay Miner.* 51, 390–396. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510404.
- Gualtieri, A. F., Giacobbe, C., and Viti, C. (2012). The dehydroxylation of serpentine group minerals. *American Mineralogist* 97, 666–680. doi: 10.2138/am.2012.3952.
- Gualtieri, A. F., and Venturelli, P. (1999). In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist* 84, 895–904. doi: 10.2138/am-1999-5-624.
- Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., and Fouquet, Y. (2013). Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 37, 297–317. doi: 10.1111/j.1751-908X.2013.00209.x.
- Gueguen, B., Sorensen, J. V., Lalonde, S. V., Peña, J., Toner, B. M., and Rouxel, O. (2018). Variable Ni isotope fractionation between Fe-oxyhydroxides and implications for the use of Ni isotopes as geochemical tracers. *Chemical Geology* 481, 38–52. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.01.023.
- Guillon, J.-H., Trescases, J.-J., and Prinzhofer, A. (1986). Carte géologique à l'échelle 1/50 000, Notice explicative sur la feuille Ile des Pins. 40 p. BRGM.

Bibliographie

- Gunkel-Grillon, P., Laporte-Magoni, C., Lemestre, M., and Bazire, N. (2014). Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia. *Environmental Chemistry Letters* 12, 511–516. doi: 10.1007/s10311-014-0475-1.
- Hély-Allaeume, C. (2012). INC : Incendies et biodiversité des écosystèmes en Nouvelle-Calédonie. Rapport final. 96 p. Agence Nationale de la Recherche.
- Hequet, V., Le Corre, M., Rigault, F., and Blanfort, V. (2009). Les espèces exotiques envahissantes de Nouvelle-Calédonie. IRD. 87 p.
- Hiebert, R. S., Bekker, A., Houlié, M. G., and Rouxel, O. J. (2022). Nickel isotope fractionation in komatiites and associated sulfides in the hart deposit, Late Archean Abitibi Greenstone Belt, Canada. *Chemical Geology* 603, 120912. doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.120912.
- Hofmann, A., Bekker, A., Dirks, P., Gueguen, B., Rumble, D., and Rouxel, O. J. (2014). Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. *Mineralium Deposita* 49, 75–100. doi: 10.1007/s00126-013-0476-1.
- Hongo, T. (2016). Dissolution of the chrysotile structure in nitric-acid solutions at different pH. *Clay minerals* 51, 715–722. doi: 10.1180/claymin.2016.051.5.02.
- Horwitz, P., and Sommer, B. (2005). Water quality responses to fire, with particular reference to organic-rich wetlands and the Swan Coastal Plain: a review. *Journal of the Royal Society of Western Australia* 88. 121-128
- Hosseini, M., Keizer, J. J., Pelayo, O. G., Prats, S. A., Ritsema, C., and Geissen, V. (2016). Effect of fire frequency on runoff, soil erosion, and loss of organic matter at the micro-plot scale in north-central Portugal. *Geoderma* 269, 126–137. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.02.004.
- Houba, V. J. G., Novozamsky, I., Lexmond, Th. M., and van der Lee, J. J. (1990). Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 21, 2281–2290. doi: 10.1080/00103629009368380.
- Houba, V. J. G., Temminghoff, E. J. M., Gaikhorst, G. A., and van Vark, W. (2000). Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31, 1299–1396. doi: 10.1080/00103620009370514.
- Houles, A., Vincent, B., David, M., Ducouso, M., Galiana, A., Juillot, F., Hannibal, L., Carriconde, F., Fritsch, E., Jourand, P. (2018). Ectomycorrhizal Communities Associated with the Legume *Acacia spirorbis* Growing on Contrasted Edaphic Constraints in New Caledonia. *Microbial Ecology* 76, 964–975. doi: 10.1007/s00248-018-1193-1.
- Huffman, E. L., MacDonald, L. H., and Stednick, J. D. (2001). Strength and persistence of fire-induced soil hydrophobicity under ponderosa and lodgepole pine, Colorado Front Range. *Hydrological Processes*. 15, 2877–2892. doi: 10.1002/hyp.379.
- Huggins, F. E., Najih, M., and Huffman, G. P. (1999). Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Fuel* 78, 233–242. doi: 10.1016/S0016-2361(98)00142-2.

Bibliographie

- Ignatavičius, G., Sakalauskienė, G., and Oškinis, V. (2006). Influence of land fires on increase of heavy metal concentrations in rivers waters of Lithuania. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 14, 46–51. doi: 10.3846/16486897.2006.9636878.
- Intergovernmental Panel On Climate Change (2023). *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 1st ed. Cambridge University Press doi: 10.1017/9781009157896.
- Intergovernmental Panel On Climate Change (Ippc) (2023). *Climate Change 2022 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 1st ed. Cambridge University Press doi: 10.1017/9781009325844.
- Isbell, R. F., and National Committee on Soils and Terrain (2016). *The Australian Soil Classification, Second Edition*. CSIRO Publishing. 153 p. doi : 10.1071/9781486304646
- Isnard, S., L’huillier, L., Rigault, F., and Jaffré, T. (2016). How did the ultramafic soils shape the flora of the New Caledonian hotspot? *Plant Soil* 403, 53–76. doi: 10.1007/s11104-016-2910-5.
- Jaffré, T., Rigault, F., and Dagostini, G. (1998). Impact des feux de brousse sur les maquis ligno-herbacés des roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *Adansonia* 3. 18 p.
- Jaffré, T., Rigault, F., and Muzinger, J. (2012). “La végétation,” in *Atlas de la Nouvelle-Calédonie* (Marseille: IRD). p 77-80.
- Jaffré, T., Veillon, J.-M., Rigault, F., and Dagostini, G. (1997). Impact des feux de brousse sur le milieu naturel en Nouvelle-Calédonie. ORSTOM. 100 p.
- Jeanpert, J. (2017). Structure et fonctionnement hydrogéologiques des massifs de péridotites de Nouvelle-Calédonie. Université de la Réunion. Français. NNT : 2017LARE0047ff.tel-01845503
- Jeanpert, J., Genthon, P., Maurizot, P., Folio, J.-L., Vendé-Leclerc, M., Sérino, J., Join, J.-L., Iseppi, I. (2016). Morphology and distribution of dolines on ultramafic rocks from airborne LiDAR data: the case of southern Grande Terre in New Caledonia (SW Pacific): Dolines of New Caledonia. *Earth Surface Processes and Landforms* 41, 1854–1868. doi: 10.1002/esp.3952.
- Jeanpert, J., Join, J.-L., Gunkel-Grillon, P., Monge, O., Bouard, O., Lejars, C., et al. (2021). Ressources en eau dans les massifs de péridotites : état des connaissances et enjeux. *Géologues Géosciences et société*, 66–75.
- Joe-Wong, C., Weaver, K. L., Brown, S. T., and Maher, K. (2021). Chromium isotope fractionation during reduction of Chromium(VI) by Iron(II/III)-bearing clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 292, 235–253. doi: 10.1016/j.gca.2020.09.034.
- Johnston, F., Hanigan, I., Henderson, S., Morgan, G., and Bowman, D. (2011). Extreme air pollution events from bushfires and dust storms and their association with mortality in Sydney, Australia 1994–2007. *Environmental Research* 111, 811–816. doi: 10.1016/j.envres.2011.05.007.
- Johnston, S. G., Burton, E. D., Aaso, T., and Tuckerman, G. (2014). Sulfur, iron and carbon cycling following hydrological restoration of acidic freshwater wetlands. *Chemical Geology* 371, 9–26. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.02.001.

Bibliographie

- Johnston, S. G., Karimian, N., and Burton, E. D. (2019). Fire Promotes Arsenic Mobilization and Rapid Arsenic(III) Formation in Soil via Thermal Alteration of Arsenic-Bearing Iron Oxides. *Frontiers in Earth Science*. 7, 139. doi: 10.3389/feart.2019.00139.
- Join, J., Bouichet, G., Jeanpert, J., Dewandel, B., Genthon, P., Marechal, P., Ladouche, B., dler, P.M., Morgensten, U., Taupin, J.D. (2017). - Guide pour l'analyse et le suivi des circulations d'eau souterraine en milieu minier. Programme « HyperK ». Rapport final. Projet CNRT "Nickel et son environnement". 56 p.
- Journal officiel de la Nouvelle-Calédonie (1979). L'arrêté n°79-153 du 19 juin 1979 portant modification à l'arrêté n°79-153/SGCG du 3 avril 1979.
- Kampschulte, A., Bruckschen, P., and Strauss, H. (2001). The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 175, 149–173. doi: 10.1016/S0009-2541(00)00367-3.
- Kaplan, I. R., and Rafter, T. A. (1958). Fractionation of Stable Isotopes of Sulfur by *Thiobacilli*. *Science* 127, 517–518. doi: 10.1126/science.127.3297.517.
- Kapoor, R. T., Bani Mfarrej, M. F., Alam, P., Rinklebe, J., and Ahmad, P. (2022). Accumulation of chromium in plants and its repercussion in animals and humans. *Environmental Pollution* 301, 119044. doi: 10.1016/j.envpol.2022.119044.
- Karimian, N., Johnston, S. G., and Burton, E. D. (2017). Acidity generation accompanying iron and sulfur transformations during drought simulation of freshwater re-flooded acid sulfate soils. *Geoderma* 285, 117–131. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.09.030.
- Kaupenjohann, M., and Wilcke, W. (1995). Heavy Metal Release from a Serpentine Soil Using a pH-Stat Technique. *Soil Science Society of America Journal* 59, 1027–1031. doi: 10.2136/sssaj1995.03615995005900040010x.
- Kavouras, I. G., Nikolich, G., Etyemezian, V., DuBois, D. W., King, J., and Shafer, D. (2012). In situ observations of soil minerals and organic matter in the early phases of prescribed fires: soil particles in fire emissions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 117,. doi: 10.1029/2011JD017420.
- Kemter, M., Fischer, M., Luna, L. V., Schönfeldt, E., Vogel, J., Banerjee, A., Korup, O., Thonicke, K.(2021). Cascading Hazards in the Aftermath of Australia's 2019/2020 Black Summer Wildfires. *Earth's Future* 9, e2020EF001884. doi: 10.1029/2020EF001884.
- Ketterings, Q. M., Bigham, J. M., and Laperche, V. (2000). Changes in Soil Mineralogy and Texture Caused by Slash-and-Burn Fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society of America Journal*. 64, 1108–1117. doi: 10.2136/sssaj2000.6431108x.
- Kim, J. G., Dixon, J. B., Chusuei, C. C., and Deng, Y. (2002). Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides. *Soil Science Society of America Journal*. 66, 306–315. doi: 10.2136/sssaj2002.3060.
- Kohler, J. M. (1984). *Pour ou contre le Pinus : les mélanésiens face aux projets développement*. Institut culturel mélanésien. 173 p.

Bibliographie

- Komárek, M., Ratié, G., Vaňková, Z., Šípková, A., and Chrastný, V. (2022). Metal isotope complexation with environmentally relevant surfaces: Opening the isotope fractionation black box. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 52, 3573–3603. doi: 10.1080/10643389.2021.1955601.
- Kristensen, L. J., Taylor, M. P., Odigie, K. O., Hibdon, S. A., and Flegal, A. R. (2014). Lead isotopic compositions of ash sourced from Australian bushfires. *Environmental Pollution* 190, 159–165. doi: 10.1016/j.envpol.2014.03.025.
- Labaz, A., Bogacz, P., and Wozniczka, B. (2011). Concentration and pools of heavy metals in organic soils in post-fire areas used as forests and meadows. *Journal of Elementology*. doi: 10.5601/jelem.2011.16.4.01
- Lee, R. M., Shoshitaishvili, B., Wood, R. L., Bekker, J., and Abbott, B. W. (2023). The meanings of the Critical Zone. *Anthropocene* 42, 100377. doi: 10.1016/j.ancene.2023.100377.
- Legifrance (2007). Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique.
- Legrand, D. L., Nesbitt, H. W., and Bancroft, G. M. (1998). X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation. *American Mineralogist* 83, 1256–1265. doi: 10.2138/am-1998-11-1214.
- Leyden, E., Cook, F., Hamilton, B., Zammit, B., Barnett, L., Lush, A. M., Stone, D., Mosley, L. (2016). Near shore groundwater acidification during and after a hydrological drought in the Lower Lakes, South Australia. *Journal of Contaminant Hydrology* 189, 44–57. doi: 10.1016/j.jconhyd.2016.03.008.
- Li, Y., Liang, J., He, X., Zhang, L., and Liu, Y. (2016). Kinetics and mechanisms of amorphous FeS₂ induced Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* 320, 216–225. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.010.
- Liang, Z.-S., Song, B.-D., Liu, Y.-L., Liu, Y., Ren, H.-T., Wu, S.-H., Jia, S.-Y., Han, X. (2019). Reactivity Comparison of Different Ni(II)-Pyrites during Oxidative Dissolution under Acidic and pH-Neutral Conditions. *ACS Earth Space Chemistry* 3, 1096–1108. doi: 10.1021/acsearthspacechem.8b00191.
- Liodakis, S., Katsigiannis, G., and Kakali, G. (2005). Ash properties of some dominant Greek forest species. *Thermochimica Acta* 437, 158–167. doi: 10.1016/j.tca.2005.06.041.
- Lucas-Borja, M. E., Plaza-Álvarez, P. A., Gonzalez-Romero, J., Sagra, J., Alfaro-Sánchez, R., Zema, D. A., Moya, D., de la Heras, J. (2019). Short-term effects of prescribed burning in Mediterranean pine plantations on surface runoff, soil erosion and water quality of runoff. *Science of The Total Environment* 674, 615–622. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.114.
- Lv, D., Zhou, J., Cao, Z., Xu, J., Liu, Y., Li, Y., Yang, K., Lou, Z., Lou, L., Xu, X. (2019). Mechanism and influence factors of chromium(VI) removal by sulfide-modified nanoscale zerovalent iron. *Chemosphere* 224, 306–315. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.02.109.
- MacKenzie, K. J. D., and Meinhold, R. H. (1994). The thermal reactions of talc studied by ²⁹Si and ²⁵Mg MAS NMR. *Thermochimica Acta* 244, 195–203. doi: 10.1016/0040-6031(94)80219-X.

Bibliographie

- Mai, T. (2020). Etude bibliographique sur l'impact des feux sur la chimie de l'environnement. Projet SEASE. 31 p. Available at: <https://archimer.ifremer.fr/doc/00617/72895/>.
- Maitrepierre, L., Bonvallot, J., Gay, J. C., and Habert, E. (2012). "Les types de temps et les cyclones, les éléments du climat," in *Atlas de la Nouvelle-Calédonie* (Marseille), 53–60.
- Maletaškić, J., Stanković, N., Daneu, N., Babić, B., Stojković, M., Yoshida, K., Matovic, B. (2018). Acid leaching of natural chrysotile asbestos to mesoporous silica fibers. *Physics and Chemistry Minerals* 45, 343–351. doi: 10.1007/s00269-017-0924-z.
- Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M. C., Didier, B., and Spadini, L. (1992). Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science* 7, 201–223. doi: 10.1016/0169-1317(92)90040-T.
- Manceau, A., Marcus, M. A., and Tamura, N. (2002). Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49, 341–428. doi: 10.2138/gsrmg.49.1.341.
- Mao, L., Gao, B., Deng, N., Zhai, J., Zhao, Y., Li, Q., Cui, H (2015). The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO. *Chemosphere* 138, 197–204. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.097.
- Marcos, C., Arango, Y., and Rodriguez, I. (2009). X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science* 42, 368–378. doi: 10.1016/j.clay.2008.03.004.
- Masiello, C. A. (2004). New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry* 92, 201–213. doi: 10.1016/j.marchem.2004.06.043.
- Maurizot (2012). "La géologie" in *Atlas de la Nouvelle-Calédonie* (Marseille: IRD). p 65-68.
- McCoy, S., Jaffre, T., Rigault, F., and Ash, J. E. (1999). Fire and succession in the ultramafic maquis of New Caledonia. *Journal of Biogeography* 26, 579–594. doi: 10.1046/j.1365-2699.1999.00309.x.
- McCutcheon, J., Dipple, G. M., Wilson, S. A., and Southam, G. (2015). Production of magnesium-rich solutions by acid leaching of chrysotile: A precursor to field-scale deployment of microbially enabled carbonate mineral precipitation. *Chemical Geology* 413, 119–131. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.08.023.
- McLennan, S. M., Giles, D., and Hill, S. M. (2017). Late Miocene-Pliocene coastal acid sulphate system in southeastern Australia and implications for genetic mechanisms of iron oxide induration. *Geoderma* 294, 1–18. doi: 10.1016/j.geoderma.2016.12.021.
- Merrot, P. (2019). Géochimie, spéciation et mobilité des éléments traces métalliques (Fe, Ni, Cr et Mn) au sein des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie. PhD Thesis. Sorbonne Université. NNT : 2019SORUS551.tel-03137916
- Merrot, P., Juillot, F., Le Pape, P., Lefebvre, P., Brest, J., Kieffer, I., Menguy, N., Viollier, E., Fernandez, J.-M., Moreton, B., Radakovitch, O., Morin, G. (2021). Comparative Cr and Mn speciation across a shore-to-reef gradient in lagoon sediments downstream of Cr-rich Ferralsols upon ultramafic rocks in New Caledonia. *Journal of Geochemical Exploration* 229, 106845. doi: 10.1016/j.gexplo.2021.106845.

Bibliographie

- MICA Environnement NC (2011). Définitions des périmètres de protection des eaux des captages et du forage AEP de l'Île des Pins - Phase I : Synthèse géologique et hydrogéologique - Diagnostic des ouvrages. DAVAR. 188 p.
- Montargès-Pelletier, E., Chardot, V., Echevarria, G., Michot, L. J., Bauer, A., and Morel, J.-L. (2008). Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X-ray spectroscopic study. *Phytochemistry* 69, 1695–1709. doi: 10.1016/j.phytochem.2008.02.009.
- Moody, J. A., and Martin, D. A. (2001). Initial hydrologic and geomorphic response following a wildfire in the Colorado Front Range. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1049–1070. doi: 10.1002/esp.253.
- Moron, V., Barbero, R., Mangeas, M., Borgniet, L., Curt, T., and Berti-Equille, L. (2013). Prediction of September–December Fire in New Caledonia (Southwestern Pacific) Using July Niño-4 Sea Surface Temperature Index. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 52, 623–633. doi: 10.1175/JAMC-D-12-03.1.
- Mortimer, N., Campbell, H. J., Tulloch, A. J., King, P. R., Stagpoole, V. M., Wood, R. A., et al. (2017). Zealandia: Earth's Hidden Continent. *GSAT*, 27–35. doi: 10.1130/GSATG321A.1.
- Mosley, L., Biswas, T. K., Cook, F. J., Marschner, P., Palmer, D., Shand, P., Yuan, C., Fitzpatrick, R.W. (2017). Prolonged recovery of acid sulfate soils with sulfuric materials following severe drought: causes and implications. *Geoderma* 308, 312–320. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.03.019.
- Mosley, L. M., Dang, T., McLaughlin, M. J., and Fitzpatrick, R. W. (2022). Extreme biogeochemical effects following simulation of recurrent drought in acid sulfate soils. *Applied Geochemistry* 136, 105146. doi: 10.1016/j.apgeochem.2021.105146.
- Mosley, L., Palmer, D., Leyden, E., Cook, F., Zammit, B., Shand, P., Baker, A., Fitzpatrick, Rob., (2014a). Acidification of floodplains due to river level decline during drought. *Journal of Contaminant Hydrology* 161, 10–23. doi: 10.1016/j.jconhyd.2014.03.003.
- Mosley, L., Zammit, B., Jolley, A. M., and Barnett, L. (2014b). Acidification of lake water due to drought. *Journal of Hydrology* 511, 484–493. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.02.001.
- Moynier, F., Blichert-Toft, J., Telouk, P., Luck, J.-M., and Albarède, F. (2007). Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4365–4379. doi: 10.1016/j.gca.2007.06.049.
- Murad, E., and Wagner, U. (1998). Clays and clay minerals: the firing process. *Hyperfine Interactions* 117, 337–356. doi: 10.1023/A:1012683008035.
- Murphy, J. D., Johnson, D. W., Miller, W. W., Walker, R. F., and Blank, R. R. (2006). Prescribed fire effects on forest floor and soil nutrients in a Sierra Nevada Forest. *Soil Science* 171, 181–199. doi: 10.1097/01.ss.0000193886.35336.d8.
- Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., Da Fonseca, G. A. B., and Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* 403, 853–858. doi: 10.1038/35002501.

Bibliographie

- Mörth, C.-M., and Torssander, P. (1995). Sulfur and oxygen isotope ratios in sulfate during an acidification reversal study at Lake Gardsjön, Western Sweden. *Water Air Soil Pollution* 79, 261–278. doi: 10.1007/BF01100441.
- Nam, S.-N., Jeong, S., and Lim, H. (2014). Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. *Journal of Hazardous Materials* 265, 151–157. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.004.
- Neary, D. G., Klopatek, C. C., DeBano, L. F., and Ffolliott, P. F. (1999). Fire effects on belowground sustainability: a review and synthesis. *Forest Ecology and Management* 122, 51–71. doi: 10.1016/S0378-1127(99)00032-8.
- Neary, D., Gottfried, G., and Ffolliott, P. (2003). Post-wildfire watershed flood responses. *2nd International Fire Ecology Conference*, 16–20. Orlando.
- Neary, D., Ryan, K., and DeBano, L. (2005). Wildland fire in ecosystems: effects of fire on soils and water. Department of Agriculture, Forest Service. 262 p.
- Negra, C., Ross, D. S., and Lanzirotti, A. (2005). Soil Manganese Oxides and Trace Metals: Competitive Sorption and Microfocused Synchrotron X-ray Fluorescence Mapping. *Soil Science Society of America Journal* 69, 353–361. doi: 10.2136/sssaj2005.0353.
- Noël, V., Juillot, F., Morin, G., Marchand, C., Ona-Nguema, G., Viollier, E., Prévot, F., Dublet, G., Maillot, F., Delbes, L., Marakovic, G., Bargar, J., Brown, G.E. (2017). Oxidation of Ni-Rich Mangrove Sediments after Isolation from the Sea (Dumbea Bay, New Caledonia): Fe and Ni Behavior and Environmental Implications. *ACS Earth and Space Chemistry* 1, 455–464. doi: 10.1021/acsearthspacechem.7b00005.
- Noël, V., Morin, G., Juillot, F., Marchand, C., Brest, J., Bargar, J. R., Muñoz, M., Marakovic, G., Ardo, S., Brown, G.E. (2015). Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 169, 82–98. doi: 10.1016/j.gca.2015.07.024.
- Nolan, R. H., Boer, M. M., Collins, L., Resco De Dios, V., Clarke, H., Jenkins, M., Kenney, B., Bradstock. (2020). Causes and consequences of eastern Australia's 2019–20 season of mega-fires. *Global Change Biology* 26, 1039–1041. doi: 10.1111/gcb.14987.
- Nørnberg, P., Vendelboe, A. L., Gunnlaugsson, H. P., Merrison, J. P., Finster, K., and Jensen, S. K. (2009). Comparison of the mineralogical effects of an experimental forest fire on a goethite/ferrihydrite soil with a topsoil that contains hematite, maghemite and goethite. *Clay miner.* 44, 239–247. doi: 10.1180/claymin.2009.044.2.239.
- Nunes, M. C. S., Vasconcelos, M. J., Pereira, J. M. C., Dasgupta, N., Alldredge, R. J., and Rego, F. C. (2005). Land Cover Type and Fire in Portugal: Do Fires Burn Land Cover Selectively? *Landscape Ecol* 20, 661–673. doi: 10.1007/s10980-005-0070-8.
- Odigie, K. O., and Flegal, A. R. (2011). Pyrogenic Remobilization of Historic Industrial Lead Depositions. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6290–6295. doi: 10.1021/es200944w.
- Odigie, K. O., and Flegal, A. R. (2014). Trace Metal Inventories and Lead Isotopic Composition Chronicle a Forest Fire's Remobilization of Industrial Contaminants Deposited in the Angeles National Forest. *PLoS ONE* 9, e107835. doi: 10.1371/journal.pone.0107835.

Bibliographie

- Odigie, K. O., Khanis, E., Hibdon, S. A., Jana, P., Araneda, A., Urrutia, R., et al. (2016). Remobilization of trace elements by forest fire in Patagonia, Chile. *Regional Environmental Change* 16, 1089–1096. doi: 10.1007/s10113-015-0825-y.
- Onda, Y., Dietrich, W. E., and Booker, F. (2008). Evolution of overland flow after a severe forest fire, Point Reyes, California. *Catena* 72, 13–20. doi: 10.1016/j.catena.2007.02.003.
- Ormeño, E., Céspedes, B., Sánchez, I. A., Velasco-García, A., Moreno, J. M., Fernandez, C., Baldy, V. (2009). The relationship between terpenes and flammability of leaf litter. *Forest Ecology and Management* 257, 471–482. doi: 10.1016/j.foreco.2008.09.019.
- Oze, C., Bird, D. K., and Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* 104, 6544–6549. doi: 10.1073/pnas.0701085104.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., and Coleman, R. G. (2004). Chromium Geochemistry of Serpentine Soils. *International Geology Review* 46, 97–126. doi: 10.2747/0020-6814.46.2.97.
- Pahlman, J. E., and Reimers, G. W. (1986). Thermal gravimetric analysis of pyrite oxidation at low temperature. US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Palinkas, L. A. (2020). “The California Wildfires,” in *Global Climate Change, Population Displacement, and Public Health* (Cham: Springer International Publishing), 53–67. doi: 10.1007/978-3-030-41890-8_4.
- Panichev, N., Mabasa, W., Ngobeni, P., Mandiwana, K., and Panicheva, S. (2008). The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the environment by atmospheric oxygen during the bush fires. *Journal of Hazardous Materials* 153, 937–941. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.044.
- Parigi, R., Chen, N., Reid, J. W., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. (2022a). Nickel isotope fractionation during precipitation of Ni secondary minerals and synchrotron-based analysis of the precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 317, 91–105. doi: 10.1016/j.gca.2021.10.027.
- Parigi, R., Pakostova, E., Reid, J. W., Saurette, E. M., McBeth, J. M., Ptacek, C. J., Blowes, D. (2022b). Nickel Isotope Fractionation As an Indicator of Ni Sulfide Precipitation Associated with Microbially Mediated Sulfate Reduction. *Environmental Science Technology*. 56, 7954–7962. doi: 10.1021/acs.est.2c00523.
- Paris, G., Adkins, J. F., Sessions, A. L., Webb, S. M., and Fischer, W. W. (2014). Neoproterozoic carbonate-associated sulfate records positive $\Delta^{33}\text{S}$ anomalies. *Science* 346, 739–741. doi: 10.1126/science.1258211.
- Paris, G., Sessions, A. L., Subhas, A. V., and Adkins, J. F. (2013). MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology* 345, 50–61. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.022.
- Paul, A. L. D., Isnard, S., Wawryk, C. M., Erskine, P. D., Echevarria, G., Baker, A. J. M., Kirby, J., van der Ent, A. (2021). Intensive cycling of nickel in a New Caledonian forest dominated by hyperaccumulator trees. *The Plant Journal* 107, 1040–1055. doi: 10.1111/tpj.15362.
- Pereira, P., Jordán, A., Cerdà, A., and Martin, D. (2015). Editorial: The role of ash in fire-affected ecosystems. *Catena* 135, 337–339. doi: 10.1016/j.catena.2014.11.016.

Bibliographie

- Perrier, N., Ambrosi, J. P., Colin, F., and Gilkes, R. J. (2006a). Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 54–58. doi: 10.1016/j.gexplo.2005.08.015.
- Perrier, N., Gilkes, R. J., and Colin, F. (2006b). Heating Fe oxide-rich soils increases the dissolution rate of metals. *Clays Clay Miner.* 54, 165–175. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540203.
- Perrier, N., Gilkes, R. J., and Colin, F. (2006c). Heating Fe oxide-rich soils increases the dissolution rate of metals. *Clays and Clay Minerals*. 54, 165–175. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540203.
- Perrillat, J., Daniel, I., Koga, K., Reynard, B., Cardon, H., and Crichton, W. (2005). Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 899–913. doi: 10.1016/j.epsl.2005.06.006.
- Peterson, M. L., Brown, G. E., and Parks, G. A. (1996). Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 77–88. doi: 10.1016/0927-7757(95)03345-9.
- Plante, A. F., Fernández, J. M., and Leifeld, J. (2009). Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma* 153, 1–10. doi: 10.1016/j.geoderma.2009.08.016.
- Prinzhofer, A. (1981). Structure et pétrologie d'un cortège ophiolitique : le Massif du Sud (Nouvelle Calédonie). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 185 p.
- Quantin, C., and Guinoiseau, D. (2022). "The use of stable isotopes in soil science: Metals," in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (Elsevier), B9780128229743002000. doi: 10.1016/B978-0-12-822974-3.00092-6.
- Quill, E. S., Angove, M. J., Morton, D. W., and Johnson, B. B. (2010). Characterisation of dissolved organic matter in water extracts of thermally altered plant species found in box - ironbark forests. *Australian Journal of Soil Research* 48, 693. doi: 10.1071/SR09157.
- Quintana, J. R., Cala, V., Moreno, A. Ma., and Parra, J. G. (2007). Effect of heating on mineral components of the soil organic horizon from a Spanish juniper (*Juniperus thurifera* L.) woodland. *Journal of Arid Environments* 71, 45–56. doi: 10.1016/j.jaridenv.2007.03.002.
- Rabenhorst, M. C. (1988). Determination of Organic and Carbonate Carbon in Calcareous Soils Using Dry Combustion. *Soil Science Society of America Journal* 52, 965–968. doi: 10.2136/sssaj1988.03615995005200040012x.
- Rai, D., Eary, L. E., and Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of The Total Environment* 86, 15–23. doi: 10.1016/0048-9697(89)90189-7.
- Rand, E. C., Foster, T., Sami, E., and Sammy, E. (2022). Review of water safety planning processes and options for improved climate resilient infrastructure in Vanuatu. *Water Practice and Technology* 17, 675–683. doi: 10.2166/wpt.2022.014.
- Rascio, I., Allegretta, I., Gattullo, C. E., Porfido, C., Suranna, G. P., Grisorio, R., SPiers, K., Falkenberg, G., Terzano, R. (2022). Evidence of hexavalent chromium formation and changes of Cr speciation after laboratory-simulated fires of composted tannery sludges long-term amended agricultural soils. *Journal of Hazardous Materials* 436, 129117. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129117.

Bibliographie

- Ratié, G., Garnier, J., Calmels, D., Vantelon, D., Guimarães, E., Monvoisin, G., Nouet, J., Ponzevera, E., Quantin, C. (2018). Nickel distribution and isotopic fractionation in a Brazilian lateritic regolith: Coupling Ni isotopes and Ni K-edge XANES. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 230, 137–154. doi: 10.1016/j.gca.2018.03.026.
- Ratié, G., Jouvin, D., Garnier, J., Rouxel, O., Miska, S., Guimarães, E., Cruz Vieira, L., Sivry, Y., Zelano, I., Montarges-Pelletier, E., Thil, T., Quantin, C. (2015). Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology* 402, 68–76. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.02.039.
- Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., Cruz Viera, L., Ponzevera, E., Garnier, J. (2016). Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Applied Geochemistry* 64, 136–145. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.09.005.
- Ratié, G., Quantin, C., Maia De Freitas, A., Echevarria, G., Ponzevera, E., and Garnier, J. (2019). The behavior of nickel isotopes at the biogeochemical interface between ultramafic soils and Ni accumulator species. *Journal of Geochemical Exploration* 196, 182–191. doi: 10.1016/j.gexplo.2018.10.008.
- Rauch, J. N., and Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles: GLOBAL METAL CYCLES. *Global Biogeochemical Cycles* 23, doi: 10.1029/2008GB003376.
- Ravel, B., and Newville, M. (2005). ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Rad* 12, 537–541. doi: 10.1107/S0909049505012719.
- Rees, C. E., Jenkins, W. J., and Monster, J. (1978). The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 377–381. doi: 10.1016/0016-7037(78)90268-5.
- Reijonen, I., and Hartikainen, H. (2016). Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil – pH as the master variable. *Applied Geochemistry* 74, 84–93. doi: 10.1016/j.apgeochem.2016.08.017.
- Ren, D., Fu, R., Leslie, L. M., and Dickinson, R. E. (2011). Modeling the mudslide aftermath of the 2007 Southern California Wildfires. *Natural Hazards* 57, 327–343. doi: 10.1007/s11069-010-9615-5.
- Reneau, S. L., Katzman, D., Kuyumjian, G. A., Lavine, A., and Malmon, D. V. (2007). Sediment delivery after a wildfire. *Geology* 35, 151. doi: 10.1130/G23288A.1.
- Revels, B. N., Rickli, J., Moura, C. A. V., and Vance, D. (2021). Nickel and its isotopes in the Amazon Basin: The impact of the weathering regime and delivery to the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 293, 344–364. doi: 10.1016/j.gca.2020.11.005.
- Richard, F. C., and Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research* 25, 807–816. doi: 10.1016/0043-1354(91)90160-R.
- Robichaud, P. R., Wagenbrenner, J. W., Pierson, F. B., Spaeth, K. E., Ashmun, L. E., and Moffet, C. A. (2016). Infiltration and interrill erosion rates after a wildfire in western Montana, USA. *Catena* 142, 77–88. doi: 10.1016/j.catena.2016.01.027.

Bibliographie

- Robinne, F., Hallema, D. W., Bladon, K. D., Flannigan, M. D., Boisramé, G., Bréthaut, C. M., eDoeer, H., Di Baldassarre, G., Gallagher, L., Hohner, A., Khan, S., Kinoshita, A., Mordecai, R., Nunes, J-P., Nyman, P., Santin, C., Sheridan, G., Stooft, Thompson, M., Waddington, J., Wei, Y. (2021). Scientists' warning on extreme wildfire risks to water supply. *Hydrological Processes* 35. doi: 10.1002/hyp.14086.
- Rozalen, M., and Huertas, F. J. (2013). Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric and oxalic acids at room temperature. *Chemical Geology* 352, 134–142. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.06.004.
- Rozalen, M., Ramos, M. E., Fiore, S., Gervilla, F., and Huertas, F. J. (2014). Effect of oxalate and pH on chrysotile dissolution at 25 C: An experimental study. *American Mineralogist* 99, 589–600. doi: 10.2138/am.2014.4636.
- Sánchez, R. A., Meixner, T., Roy, T., Ferré, P. T., Whitaker, M., and Chorover, J. (2023). Physical and biogeochemical drivers of solute mobilization and flux through the critical zone after wildfire. *Frontiers Water* 5, 1148298. doi: 10.3389/frwa.2023.1148298.
- Santín, C., Doerr, S. H., Shakesby, R. A., Bryant, R., Sheridan, G. J., Lane, P. N. J., Smith, H., Beil, T. (2012). Carbon loads, forms and sequestration potential within ash deposits produced by wildfire: new insights from the 2009 'Black Saturday' fires, Australia. *European Journal of Forest Research*, 131, 1245–1253. doi: 10.1007/s10342-012-0595-8.
- Santos, F., Wymore, A. S., Jackson, B. K., Sullivan, S. M. P., McDowell, W. H., and Berhe, A. A. (2019). Fire severity, time since fire, and site-level characteristics influence streamwater chemistry at baseflow conditions in catchments of the Sierra Nevada, California, USA. *fire ecol* 15, 3. doi: 10.1186/s42408-018-0022-8.
- Saura-Mas, S., Paula, S., Pausas, J. G., and Lloret, F. (2010). Fuel loading and flammability in the Mediterranean Basin woody species with different post-fire regenerative strategies. *Int. J. Wildland Fire* 19, 783. doi: 10.1071/WF09066.
- Schmid, M. (2000). *Fleurs et plantes de Nouvelle-Calédonie*. Les éditions du Pacifique. 168 p. ISBN : 2-85700-117-7.
- Sellier, V., Navratil, O., Lacey, J. P., Allenbach, M., Lefèvre, I., and Evrard, O. (2021). Reconstructing the impact of nickel mining activities on sediment supply to the rivers and the lagoon of South Pacific Islands: Lessons learnt from the Thio early mining site (New Caledonia). *Geomorphology* 372, 107459. doi: 10.1016/j.geomorph.2020.107459.
- Sevin, B., Maurizot, P., Cluzel, D., Tournadour, E., Etienne, S., Folcher, N., et al. (2020). Chapter 7 Post-obduction evolution of New Caledonia. *Memoirs* 51, 147–188. doi: 10.1144/M51-2018-74.
- Sevin, B., Ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Cluzel, D., Lesimple, S., and Maurizot, P. (2012). First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia: new insight on the morphogenesis and palaeoweathering of 'Grande Terre': First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia. *Terra Nova* 24, 77–85. doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.01041.x.
- Shakesby, R., and Doerr, S. (2006). Wildfire as a hydrological and geomorphological agent. *Earth-Science Reviews* 74, 269–307. doi: 10.1016/j.earscirev.2005.10.006.

Bibliographie

- Sharan, A., Lal, A., and Datta, B. (2023). Evaluating the impacts of climate change and water over-abstraction on groundwater resources in Pacific island country of Tonga. *Groundwater for Sustainable Development* 20, 100890. doi: 10.1016/j.gsd.2022.100890.
- Sharples, J. J., Cary, G. J., Fox-Hughes, P., Mooney, S., Evans, J. P., Fletcher, M.-S., Fromm, M., Grierson, P., McRae, R., Baker, P. (2016). Natural hazards in Australia: extreme bushfire. *Climatic Change* 139, 85–99. doi: 10.1007/s10584-016-1811-1.
- Sileo, E. E., Daroca, D. P., Barrero, C. A., Larralde, A. L., Giberti, M. S., and Saragovi, C. (2007). Influence of the genesis on the structural and hyperfine properties of Cr-substituted hematites. *Chemical Geology* 238, 84–93. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.10.017.
- Silins, U., Anderson, A., Bladon, K. D., Emelko, M. B., Stone, M., Spencer, S. A., Williams, H.S., Wagner, M., Martens, A., Hawthorn, K. (2016). Southern Rockies Watershed Project. *The Forestry Chronicle* 92, 39–42. doi: 10.5558/tfc2016-012.
- Sim, M. S., Paris, G., Adkins, J. F., Orphan, V. J., and Sessions, A. L. (2017). Quantification and isotopic analysis of intracellular sulfur metabolites in the dissimilatory sulfate reduction pathway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 57–72. doi: 10.1016/j.gca.2017.02.024.
- Smith, H. G., Sheridan, G. J., Lane, P. N. J., Nyman, P., and Haydon, S. (2011). Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *Journal of Hydrology* 396, 170–192. doi: 10.1016/j.jhydrol.2010.10.043.
- Smykatz-Kloss, W. (1974). *Differential Thermal Analysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg doi: 10.1007/978-3-642-65951-5.
- Soil Science of America (1997). *Glossary of Soil Science Terms*. 134 p.
- Sommer, B., and Horwitz, P. (2009). Macroinvertebrate cycles of decline and recovery in Swan Coastal Plain (Western Australia) wetlands affected by drought-induced acidification. *Hydrobiologia* 624, 191–203. doi: 10.1007/s10750-008-9692-6.
- Sorensen, J. V., Gueguen, B., Stewart, B. D., Peña, J., Rouxel, O., and Toner, B. M. (2020). Large nickel isotope fractionation caused by surface complexation reactions with hexagonal birnessite. *Chemical Geology* 537, 119481. doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119481.
- Soubrand-Colin, M., Neel, C., Bril, H., Grosbois, C., and Caner, L. (2007). Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol–Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma* 137, 340–351. doi: 10.1016/j.geoderma.2006.08.017.
- Spivak-Birndorf, L. J., Wang, S.-J., Bish, D. L., and Wasylenki, L. E. (2018). Nickel isotope fractionation during continental weathering. *Chemical Geology* 476, 316–326. doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.11.028.
- Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A., and Günther, D. (2001). High pressure fluids in the system MgO–SiO₂–H₂O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 607–618. doi: 10.1007/s004100000212.
- Stankov Jovanovic, V. P., Ilic, M. D., Markovic, M. S., Mitic, V. D., Nikolic Mandic, S. D., and Stojanovic, G. S. (2011). Wildfire impact on copper, zinc, lead and cadmium distribution in soil and relation

Bibliographie

- with abundance in selected plants of Lamiaceae family from Vidlic Mountain (Serbia). *Chemosphere* 84, 1584–1591. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.048.
- Stein, E. D., Brown, J. S., Hogue, T. S., Burke, M. P., and Kinoshita, A. (2012). Stormwater contaminant loading following southern California wildfires. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2625–2638. doi: 10.1002/etc.1994.
- Stephens, S. L., Burrows, N., Buyantuyev, A., Gray, R. W., Keane, R. E., Kubian, R., Liu, S., Seijo, F., hu, L., Tolhurst., van Wagendork, J-W. (2014). Temperate and boreal forest mega-fires: characteristics and challenges. *Frontiers in Ecology and the Environment* 12, 115–122. doi: 10.1890/120332.
- Stoof, C. R., Ferreira, A. J. D., Mol, W., Van Den Berg, J., De Kort, A., Drooger, S., Slingerland, E.c., Mansholt, A.U., Ferreira, C., Ritsema, C. (2015). Soil surface changes increase runoff and erosion risk after a low–moderate severity fire. *Geoderma* 239–240, 58–67. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.09.020.
- Swamy, V., Saxena, S. K., Sundman, B., and Zhang, J. (1994). A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical Research*. 99, 11787–11794. doi: 10.1029/93JB02968.
- Terefe, T., Mariscal-Sancho, I., Peregrina, F., and Espejo, R. (2008). Influence of heating on various properties of six Mediterranean soils. A laboratory study. *Geoderma* 143, 273–280. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.11.018.
- Terzano, R., Rascio, I., Allegretta, I., Porfido, C., Spagnuolo, M., Khanghahi, M. Y., eCrecchio, C., Sakellariadou, F., Gattullo, C. (2021). Fire effects on the distribution and bioavailability of potentially toxic elements (PTEs) in agricultural soils. *Chemosphere* 281, 130752. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130752.
- They, G., Juillot, F., Meyer, M., Quiniou, T., David, M., Jourand, P., Ducouso, M., Fritsch, E. (2023). Wildfires on Cr-rich Ferralsols can cause freshwater Cr(VI) pollution: A pilot study in New Caledonia. *Applied Geochemistry* 148, 105513. doi: 10.1016/j.apgeochem.2022.105513.
- Toussaint, M. (2018). L'épreuve du feu. Politiques de la nature, savoirs, feux de brousse et décolonisation en Nouvelle-Calédonie. PhD Thesis. Université Paris Sciences et Lettres. 704 p.
- Toussaint, M. (2020). Are Bush Fires and Drought 'Natural Disasters'? The Naturalisation of Politics and Politicisation of Nature in New Caledonia. *Anthropological Forum* 30, 157–173. doi: 10.1080/00664677.2019.1647829.
- Trenberth, K. E., Dai, A., van der Schrier, G., Jones, P. D., Barichivich, J., Briffa, K. R., Sheffield, J. (2014). Global warming and changes in drought. *Nature Climate Change* 4, 17–22. doi: 10.1038/nclimate2067.
- Treccases, J.-J. (1975). *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale: formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie*. Paris: O.R.S.T.O.M. 288 p.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J., and Rocha, F. (2010). Firing Tests on Clay-Rich Raw Materials from the Algarve Basin (Southern Portugal): Study of Mineral Transformations with Temperature. *Clays and Clay Minerals*. 58, 188–204. doi: 10.1346/CCMN.2010.0580205.

Bibliographie

- Trittschack, R., Grobety, B., and Koch-Muller, M. (2012). In situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy of the phase transformation of lizardite. *American Mineralogist* 97, 1965–1976. doi: 10.2138/am.2012.4162.
- Tuhý, M., Ettler, V., Rohovec, J., Matoušková, Š., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Mapani, B. (2021). Metal(loid)s remobilization and mineralogical transformations in smelter-polluted savanna soils under simulated wildfire conditions. *Journal of Environmental Management* 293, 112899. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112899.
- Ubeda, X. (1998). Efectes de lês diferents intensitats de foc, Durant els incendis forestals, em els paràmetres físico-químics Del sol i em l'increment de l'escolament i l'erosió. PhD Thesis. Universitat de Barcelona. Spanish.
- Úbeda, X., Bernia, S., and Simelton, E. (2005). "Chapter 6 The long-term effects on soil properties from a forest fire of varying intensity in a Mediterranean environment," in *Developments in Earth Surface Processes* (Elsevier), 87–102. doi: 10.1016/S0928-2025(05)80012-4.
- Úbeda, X., Pereira, P., Outeiro, L., and Martin, D. A. (2009). Effects of fire temperature on the physical and chemical characteristics of the ash from two plots of cork oak (*Quercus suber*): effects of fire temperature on ash from cork oak. *Land Degradation & Development* 20, 589–608. doi: 10.1002/ldr.930.
- Ulery, A. L., Graham, R. C., and Bowen, L. H. (1996). Forest Fire Effects on Soil Phyllosilicates in California. *Soil Science Society of America Journal* 60, 309–315. doi: 10.2136/sssaj1996.03615995006000010047x.
- Ulrich, M., Cathelineau, M., Muñoz, M., Boiron, M.-C., Teitler, Y., and Karpoff, A. M. (2019). The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni, Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *Journal of Geochemical Exploration* 197, 93–113. doi: 10.1016/j.gexplo.2018.11.017.
- Unland, N. P., Taylor, H. L., Bolton, B. R., and Cartwright, I. (2012). Assessing the hydrogeochemical impact and distribution of acid sulphate soils, Heart Morass, West Gippsland, Victoria. *Applied Geochemistry* 27, 2001–2009. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.07.002.
- USGS (2012). Wildfire Effects on Source-Water Quality—Lessons from Fourmile Canyon Fire, Colorado, and Implications for Drinking-Water Treatment. 4 p.
- VALE (2019). Surveillance des milieux récepteurs Rapport annuel 2018 - Eaux douces de surface. VALE NC. 113 p.
- van Oldenborgh, G. J., Krikken, F., Lewis, S., Leach, N. J., Lehner, F., Saunders, K. R., van Weele, M., Hausteijn, K., Li, S., Wallon, D., Sparrow, S., Arrighi, J., Singh, R., van Aalst, M., Philip, S., Vautard, R., Otto, F. (2021). Attribution of the Australian bushfire risk to anthropogenic climate change. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 21, 941–960. doi: 10.5194/nhess-21-941-2021.
- Van Vliet, M. T. H., Jones, E. R., Flörke, M., Franssen, W. H. P., Hanasaki, N., Wada, Y., Yearsley, J. (2021). Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies. *Environmental Research Letters*. 16, 024020. doi: 10.1088/1748-9326/abbfc3.

Bibliographie

- Varga, K., Jones, C., Trugman, A., Carvalho, L. M. V., McLoughlin, N., Seto, D., Thompson, C., Daum, K. (2022). Megafires in a Warming World: What Wildfire Risk Factors Led to California's Largest Recorded Wildfire. *Fire* 5, 16. doi: 10.3390/fire5010016.
- Verbinnen, B., Billen, P., Van Coninckxloo, M., and Vandecasteele, C. (2013). Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5858–5863. doi: 10.1021/es4001455.
- Vergnoux, A., Di Rocco, R., Domeizel, M., Guiliano, M., Doumenq, P., and Théraulaz, F. (2011). Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV–vis and fluorescence spectroscopy approaches. *Geoderma* 160, 434–443. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.10.014.
- Vincent, B. (2018). Contribution de la symbiose fixatrice d'azote dans l'adaptation d'une légumineuse à des sols contrastés : le modèle *Acacia spirorbis* et les contraintes édaphiques extrêmes rencontrées en Nouvelle-Calédonie. PhD Thesis. Université de Montpellier. Disponible sur <https://ged.biu-montpellier.fr/florabium/jsp/nnt.jsp?nnt=2018MONTG050>.
- Vincent, B., Jourand, P., Juillot, F., Ducouso, M., and Galiana, A. (2018). Biological in situ nitrogen fixation by an *Acacia* species reaches optimal rates on extremely contrasted soils. *European Journal of Soil Biology* 86, 52–62. doi: 10.1016/j.ejsobi.2018.03.003.
- Vithana, C. L., Johnston, S. G., and Dawson, N. (2018). Divergent repartitioning of copper, antimony and phosphorus following thermal transformation of schwertmannite and ferrihydrite. *Chemical Geology* 483, 530–543. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.03.022.
- Vithanage, M., Kumarathilaka, P., Oze, C., Karunatilake, S., Seneviratne, M., Hseu, Z.-Y., Gunarathne, V., Dassanayke, M., Sik Ok, Y., Rinklebe, J. (2019). Occurrence and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: A critical review. *Environment International* 131, 104974. doi: 10.1016/j.envint.2019.104974.
- Viti, C., and Hirose, T. (2009). Dehydration reactions and micro/nanostructures in experimentally-deformed serpentinites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 157, 327–338. doi: 10.1007/s00410-008-0337-6.
- Viti, C., and Hirose, T. (2010). Thermal decomposition of serpentine during coseismic faulting: Nanostructures and mineral reactions. *Journal of Structural Geology* 32, 1476–1484. doi: 10.1016/j.jsg.2010.09.009.
- Wang, G., and Cai, W. (2020). Two-year consecutive concurrences of positive Indian Ocean Dipole and Central Pacific El Niño preconditioned the 2019/2020 Australian “black summer” bushfires. *Geoscience Letters*. 7, 19. doi: 10.1186/s40562-020-00168-2.
- Wang, H., Xu, B., Smith, P., Davies, M., DeSilva, L., and Wingate, C. (2006a). Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823–923K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 2567–2582. doi: 10.1016/j.jpcs.2006.07.016.
- Wang, J.-J., Dahlgren, R. A., and Chow, A. T. (2015). Controlled Burning of Forest Detritus Altering Spectroscopic Characteristics and Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter: Effects of Temperature and Oxygen Availability. *Environmental Sciences & Technology* 49, 14019–14027. doi: 10.1021/acs.est.5b03961.

Bibliographie

- Wang, L., Lu, A., Wang, C., Zheng, X., Zhao, D., and Liu, R. (2006b). Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 436–439. doi: 10.1016/j.jcis.2005.08.055.
- Wang, S.-J., and Wasylenki, L. E. (2017). Experimental constraints on reconstruction of Archean seawater Ni isotopic composition from banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 137–150. doi: 10.1016/j.gca.2017.02.023.
- Warrick, J. A., Hatten, J. A., Pasternack, G. B., Gray, A. B., Goni, M. A., and Wheatcroft, R. A. (2012). The effects of wildfire on the sediment yield of a coastal California watershed. *Geological Society of America Bulletin* 124, 1130–1146. doi: 10.1130/B30451.1.
- Wasserman, S. R., Allen, P. G., Shuh, D. K., Bucher, J. J., and Edelstein, N. M. (1999). EXAFS and principal component analysis: a new shell game. *Journal of Synchrotron Radiation* 6, 284–286. doi: 10.1107/S0909049599000965.
- Wasylenki, L. E., Howe, H. D., Spivak-Birndorf, L. J., and Bish, D. L. (2015). Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite: Implications for Ni in banded iron formations. *Chemical Geology* 400, 56–64. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.02.007.
- Waterloo, M. J., Bruijnzeel, L. A., and Vugts, H. F. (1999). Evaporation from *Pinus caribaea* plantations on former grassland soils under maritime tropical conditions. *Water Resources Research*, 2133–2144.
- Waterloo, M. J., Schellekens, J., Bruijnzeel, L. A., and Rawaqa, T. T. (2007). Changes in catchment runoff after harvesting and burning of a *Pinus caribaea* plantation in Viti Levu, Fiji. *Forest Ecology and Management* 251, 31–44. doi: 10.1016/j.foreco.2007.06.050.
- Wells, M. A., Ramanaidou, E. R., Zakaria Quadir, M., Roberts, M., Bourdet, J., and Verrall, M. (2022). Morphology, composition and dissolution of chromite in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia: Insight into ophiolite and laterite genesis. *Ore Geology Reviews* 143, 104752. doi: 10.1016/j.oregeorev.2022.104752.
- White, E. M., Thompson, W. W., and Gartner, F. R. (1973). Heat Effects on Nutrient Release from Soils under Ponderosa Pine. *Journal of Range Management* 26, 22. doi: 10.2307/3896875.
- Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology* 49, 2606–2624. doi: 10.1021/es504683e.
- Wilkinson, S. N., Wallbrink, P. J., Hancock, G. J., Blake, W. H., Shakesby, R. A., and Doerr, S. H. (2009). Fallout radionuclide tracers identify a switch in sediment sources and transport-limited sediment yield following wildfire in a eucalypt forest. *Geomorphology* 110, 140–151. doi: 10.1016/j.geomorph.2009.04.001.
- Wolska, E., and Schwertmann, U. (1989). Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 189, 223–237. doi: 10.1524/zkri.1989.189.3-4.223.
- World Health Organization (2022). *Guidelines for drinking-water quality*. Fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization.

Bibliographie

- WRB (2014). *World reference base for soil resources 2014: international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. Rome: FAO. ISBN : 978-92-5-108369-7.
- Xiao, W., Zhang, Y., Li, T., Chen, B., Wang, H., He, Z., et al. (2012). Reduction Kinetics of Hexavalent Chromium in Soils and Its Correlation with Soil Properties. *Journal of Environmental Quality* 41, 1452–1458. doi: 10.2134/jeq2012.0061.
- Xiong, X., Li, G., Zhu, K., Chen, S., Li, S., Tao, W., et al. (2021). Insights into the oxidation mechanism of millerite exposed to O₂ and H₂O using DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry* 1205, 113435. doi: 10.1016/j.comptc.2021.113435.
- Xu, R., Yu, P., Abramson, M. J., Johnston, F. H., Samet, J. M., Bell, M. L., Haines, A., Ebi, K., Li, S., Guo, Y. (2020). Wildfires, Global Climate Change, and Human Health. *The New England Journal of Medicine* 383, 2173–2181. doi: 10.1056/NEJMSr2028985.
- Yang, C.-Y., Tseng, Y.-L., and Hseu, Z.-Y. (2022). Kinetics of Chromium Reduction Associated with Varying Characteristics of Agricultural Soils. *Water* 14, 570. doi: 10.3390/w14040570.
- Yusiharni, E., and Gilkes, R. J. (2012). Changes in the mineralogy and chemistry of a lateritic soil due to a bushfire at Wundowie, Darling Range, Western Australia. *Geoderma* 191, 140–150. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.01.030.
- Zelano, I. O., Cloquet, C., Frayssé, F., Dong, S., Janot, N., Echevarria, G., et al. (2018). The influence of organic complexation on Ni isotopic fractionation and Ni recycling in the upper soil layers. *Chemical Geology* 483, 47–55. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.02.023.
- Zelano, I.O., Cloquet, C., van der Ent, A., Echevarria, G., Gley, R., Landrot, G., Pollastri, S., Frayssé, F., Montargues-Pelletier, E. (2020). Coupling nickel chemical speciation and isotope ratios to decipher nickel dynamics in the Rinorea cf. bengalensis-soil system in Malaysian Borneo. *Plant and Soil* 454, 225-243, doi: 10.1007/s11104-020-04541-0.

Table des illustrations

Chapitre I : Synthèse bibliographique de l'impact des feux sur la dynamique des éléments traces métalliques dans la Zone Critique

Figure 1 : Localisation des feux en août et décembre 2019 d'après le site https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOD14A1_M_FIRE	25
Figure 2 : Couleurs des cendres de <i>Quercus suber</i> en fonction de la température (adapté de Ubada et al., 2009).....	29
Figure 3 : Analyses de cendres produites à 300, 500, 700 et 900°C par Diffraction par Rayon X (DRX) (Balfour and Woords, 2013). Le signal bruité à 300°C est associé à la présence de matière organique	30
Figure 4 : Stabilité thermique des minéraux secondaires du sol (adapté de Terzano et al., 2021).....	32
Figure 5 : Différents scénarii possibles lors des pluies sur un sol couvert d'une couche de cendres (adapté de Bodi et al., 2012).	36
Figure 6 : Carte géologique simplifiée de la Nouvelle-Calédonie.....	41
Figure 7 : Précipitations cumulées en décembre lors d'une année El Nino et une année La Nina (https://www.meteo.nc/nouvelle-caledonie/climat/bulletins-climatiques/)	42
Figure 8 : Carte pédologique simplifiée de la Nouvelle-Calédonie (adapté de Fritsch, 2012).....	43
Figure 9 : Processus d'oxydo-réduction entre le Cr(III) et le Cr(VI).....	46
Figure 10 : Détection des feux par VIIRS en Nouvelle-Calédonie pendant la SAFF en 2019 et 2021. ..	48
Figure 11 : Schéma résumant les processus géochimiques, minéralogiques et hydrologiques menant à la remobilisation des ETM dans la Zone Critique après un feu de forêt (adapté de Sanchez et al., 2023)	51

Chapitre II : Sites d'études - Matériels et Méthodes

Figure 1 : Localisation des sols échantillonnés en Nouvelle-Calédonie dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome.....	54
Figure 2 : Photographies des sols utilisés dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome.....	55

Table des illustrations

Figure 3 : Géologie et topographie simplifiées de la Nouvelle-Calédonie illustrant l’alignement Nord-Ouest / Sud-Est des massifs reliques de la nappe de péridotites depuis Belep jusqu’à l’Ile des Pins. La topographie est présentée avec une exagération verticale de 10. D’après Sevin et al. (2012).....	57
Figure 4 : Carte géologique de l'Ile des Pins (source : https://dimenc.georep.nc)	58
Figure 5 : Pluviométrie et température au niveau de la station de Moué à l'Ile des Pins en 2019 (El Nino) et 2022 (La Nina).	59
Figure 6 : a) Forêt de <i>Pinus caribaea</i> brûlés en 2019 ; b) Maquis minier avec quelques plants de <i>Pinus</i> (entourés en rouge).....	60
Figure 7 : Les feux de forêt à l'Ile des Pins en 2016 (source : Yannick Vakié)	61
Figure 8 : Localisation des feux entre 2016 et 2019 ainsi que des trois captages AEP contaminés	62
Figure 9 : Photographie aérienne et coupe du bassin versant de Tokoin. Les parties colorées en marron représentent les blocs de cuirasse pluri-métriques visibles.	63
Figure 10 : Photographies des trois dolines du bassin versant de Tokoin.	64
Figure 11 : Photographies illustrant les cycles remplissage / évaporation-vidange de la doline 1 du bassin versant de Tokoin en lien avec la variation mensuelle des conditions météorologiques (voir Figure 5).....	64
Figure 12 : La source du creek (1) et son arrivée (2) juste avant le captage AEP de Tokoin (3).	65
Figure 13 : Le captage d’Oumagne alimenté par l’eau qui suinte au travers de la péridotite.....	65
Figure 14 : La doline 1 du bassin versant de Tokoin avant (2011) et après (2020) les feux de la période 2016-2019 (source de la photographie 2011 : Mica Environnement, 2012)	66
Figure 15 : Localisation des points d’échantillonnage des sédiments dans la doline 1 du bassin versant de Tokoin, avec photographies (haut) illustrant l’aspect de surface et (bas) détaillant les horizons échantillonnés.	69
Figure 16 : Photographies détaillant les horizons échantillonnés dans le sol sous <i>Pinus</i> et sous forêt à proximité de la doline 1 du bassin versant de Tokoin.....	70
Figure 17 : Photographies illustrant l’aven A et le profil d’altération associé à proximité de la doline 1 du bassin versant de Tokoin.....	70
Figure 18 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du nickel pour une serpentine riche en nickel (Merrot, 2019).....	81
Figure 19 : Exemple d’un spectre XANES au seuil K du chrome (A) et de la procédure d’extraction des pré-pics à 5990 eV et 5993 eV (B). Une fois les pré-pics extraits, leur intensité est comparée à celle des pré-pics dans des composés modèles dans lesquels les concentrations en Cr(III) et Cr(VI) sont connues (C et D)(Fandeur et al., 2009b).....	82

Table des illustrations

Figure 20 : Dérivées premières des spectres XANES au seuil K du chrome des échantillons de sols non chauffés étudiés dans le cadre de la première partie de la thèse (gauche) et des composés modèles utilisés lors de la procédure d'ajustement aux moindres carrés par combinaison linéaire (droite). ...	83
Figure 21 : Exemples de spectres EXAFS au seuil K du nickel des échantillons de sédiments de la doline 1 du bassin versant de Tokoin (Ile des Pins) étudiés dans le cadre de la deuxième partie de la thèse (gauche) et des composés modèles utilisés lors de la procédure d'ajustement aux moindres carrés par combinaison linéaire (droite).	85

Chapitre III : Influence du chauffage sur la spéciation et la mobilité du chrome dans les sols tropicaux : Une étude prospective en Nouvelle-Calédonie

Figure 1 : Composite maps showing the location of New Caledonia at the global scale and the location of the nine studied soils at the local scale superimposed on the pedological map of New Caledonia (after Fritsch et al., 2012).	95
Figure 2 : Boxplots of the fraction of mobile chromium (i.e., CaCl_2 -extracted) in the studied soils. Each boxplot represents the values for 3 soils. The numbers above each boxplot correspond to the p-value of a Wilcoxon comparison test on mean values with respect to the non-heated soils (i.e., temperature = 25°C).	101
Figure 3 : Correlation between total chromium and Cr(VI) in the CaCl_2 extracts. Standard deviations are within the dots size.	102
Figure 4 : Temperature-dependence speciation of chromium retrieved from the LC-LSF analysis of the first derivative of Cr K-edge XANES spectra collected on the subset of six soils before (25°C) and after heating at 200, 400 and 600°C. a : Posic Ferralsol (TIE), b : Ferralic Cambisol (PIND), c : Leptic Cambisol (PMMB), d : Haplic Vertisol (VERT), e : Gibbsic Ferralsol (WAN1), f : Gibbsic Ferralsol (WAN2).	102
Figure 5 : Pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on the Cr K-edge XANES spectra collected on the subset of six soils before (25°C) and after heating at 200, 400 and 600°C. a : Posic Ferralsol (TIE), b : Ferralic Cambisol (PIND), c : Leptic Cambisol (PMMB), d : Haplic Vertisol (VERT), e : Gibbsic Ferralsol (WAN1), f : Gibbsic Ferralsol (WAN2). The pre-edge peaks at 5990 eV and 5994 eV on the Cr K-edge XANES spectra collected on synthetic mixtures of $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$ containing 0, 5 and 25 % Cr(VI) are also shown for comparison (see Fandeur et al., 2009 for detailed information on these model compounds).....	110
Figure 6 : Correlation between the XAS-derived fraction of Cr(VI) and the fraction of free-Cr(III) (i.e., the fraction of Cr(III) that did not shift from goethite to hematite upon soil heating, as defined by Equation 1) in the soils heated at 400 and 600°C.	110

Figure 7 : Correlation between the XAS-derived fraction of Cr(VI) in the soils heated at 400 and 600°C and the pH measured in the corresponding non-burned soils. 115

Chapitre IV : Contamination en nickel d'un captage d'eau potable en raison de la formation de sols sulfatés acides après un épisode de feu en Nouvelle-Calédonie

Figure 1 : Location of the Tokoin watersheds (source : <https://georep.nc/>). Dots and triangles correspond to soil/sediment and water samples, respectively. SP1 and SP2 are the two sampled serpentinized peridotites. 133

Figure 2 : Observations with electron microscopy (SEM and TEM) : a) Iron oxides; b) Smectites; c) Hexahydrite (round precipitate); d) Chrysotile; e) Framboidal pyrites; f) Millerite g) Siderite; j) Ni-sulphides (white dots) in the serpentinized peridotite. 142

Figure 3 : Results of the LCF of experimental EXAFS spectra. 144

Figure 4 : Percentages of Ni, S and Mg extracted in the sediments and Ferralsols with 0.01M CaCl₂. 145

Figure 5 : Speciation of Mg and Ni in the water samples. 146

Figure 6 : Photographs of the studied doline before and after the bushfire in 2019 (source of the first photograph : MICA Environnement NC, 2011) 150

Figure 7 : Ni concentrations as a function of Mg/SO₄ molar ratio compared to the WHO and EU potability thresholds. The Mg/SO₄ molar ratio of 1 shows the oxidation of sulphides and dissolution of chrysotile or the dissolution of hexahydrite. 154

Figure 8 : Scenario of the impact of drought and bushfire on the formation of acid sulfate soil in the doline and the Ni-contamination of drinking water catchments. 156

Chapitre V : Impact des feux sur la dynamique du nickel dans les environnements de surface de la Nouvelle-Calédonie : couplage des isotopes du Ni et du S

Figure 1 : Localisation of the sampling position. Blue triangle = water sampling, yellow circle = acid sulphate soil sampling, red circle = Ferralsol sampling, green circle = serpentinised peridotite 178

Figure 2 : Evolution of Ni concentration in the studied sites water compared to the Mg:SO₄ molar ratio. The red line in the drinking water guideline of 1.19 µmol/L (World Health Organization). 184

Table des tableaux

Figure 3: Ni isotopes composition as a function of $1/\text{Ni}$ in the different water samples.	186
Figure 4 : S isotopes composition = as a function of $1/\text{SO}_4$ in the different water samples.	187
Figure 5 : Formation of the Ferralsols and the acid sulphate soil evaluated with the Ni isotopes as a function of Mg/Ni molar ratio.....	191
Figure 6 : Evolution of sulphur isotopes as a function of Cl/S molar ratio. The line shows the hypothetical mixing line between the rainwater/sea spray and the burned doline water.....	192
Figure 7 : Assessment of Ni-sulphides formation using S and Ni isotopes.	195
Figure 8 : Ni isotopes as a function of $(\text{Mg}+\text{Ni})/\text{SO}_4$	196

Synthèse globale et perspectives

Figure 1 : Hydrogramme de crue et évolution hypothétique des concentrations en Cr(VI) dans une rivière sur bassin versant ultrabasique brûlé. L'hypothèse de travail est que le Cr(VI) issu du chauffage du sol par le feu impacte essentiellement les écoulements de surface et qu'une forte augmentation de sa concentration doit être mesurable pendant le pic de cru. Plusieurs heures/jours après le pic de crue, la concentration résiduelle en Cr(VI) est censée être représentative des eaux souterraines.....	214
Figure 2 : Photographie du captage de Tapajide.....	215
Figure 3 : Schéma conceptuel et hypothétique de la formation des dolines de l'île des Pins.....	219

Table des tableaux

Chapitre II : Sites d'études - Matériels et Méthodes

Tableau 1: Classification WRB (World Reference Base for soil resources)(WRB, 2014) et concentrations en chrome dans les sols utilisés dans le cadre de la première partie de la thèse consacrée à l'étude de l'influence potentielle du chauffage du sol sur la spéciation et la mobilité du chrome.	55
Tableau 2 : Bilan des prélèvements durant les deux ans d'échantillonnage. X=prélevé, NP= Non prélevé, S=sec. Pour les piézomètres, l'ouvrage a été purgé 3 fois avant chaque prélèvement.....	67

Chapitre III : Influence du chauffage sur la spéciation et la mobilité du chrome dans les sols tropicaux : Une étude prospective en Nouvelle-Calédonie

Table 1 : Chemical composition of the 0-10 cm horizons of the 9 studied soils. Concentration for Fe, Al, Si, Ca and Mg are given in wt%, while those for Cr, Mn, Ni, Co, Zn, P are given in mg/kg and those for Corg are given in g/kg..... 100

Table 2 : Mineralogical composition of the samples (Ak=ankerite, Bh=boehmite, Ch=chlorite, Gt=goethite, Gi=gibbsite, Hm=hematite, Kl=kaolinite, Ma=magnetite, Mh=maghemite, Pg=plagioclases (albite/anorthite), Px=pyroxenes (enstatite/ferrosilite), Sm=Smectite, Sm-d=deshydrated smectite, Sr=serpentine, Sp=spinel, Ta=Talc).....103

Chapitre IV : Contamination en nickel d'un captage d'eau potable en raison de la formation de sols sulfatés acides après un épisode de feu en Nouvelle-Calédonie

Table 1 : Chemical composition of the sediments, soils and serpentinised peridotites..... 141

Table 2 : Chemical analysis of the water samples..... 147

Chapitre V : Impact des feux sur la dynamique du nickel dans les environnements de surface de la Nouvelle-Calédonie : couplage des isotopes du Ni et du S

Table 1 : Chemical analysis of the water samples..... 185

Table 2 : Chemical analysis of the solid samples..... 189