THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Présentée par

Vincent NOËL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement - ED 398

Spéciation et dynamique du fer et du nickel dans les sédiments de mangrove situés en aval de massifs ultrabasiques (Nouvelle-Calédonie)

Soutenue le 03 Avril 2014 devant le jury composé de :

CHARLET Laurent (Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble), Rapporteur

ANSCHUTZ Pierre (Professeur, Université de Bordeaux), Rapporteur

BAUDIN François (Professeur, UPMC), Examinateur

ROSE Jérôme (Directeur de Recherche, CNRS), Examinateur

MORIN Guillaume (Directeur de Recherche, CNRS), Directeur de thèse

MARCHAND Cyril (Chargé de Recherche, IRD), Co-directeur de thèse

JUILLOT Farid (Chargé de Recherche, IRD), Invité

MARAKOVIC Grégory (Ingénieur d'Etude, KNS), Invité

BROWN Gordon E. Jr. (Professeur, Stanford University), Invité

Spéciation et dynamique du fer et du nickel dans les sédiments de mangrove situés en aval de massifs ultrabasiques (Nouvelle-Calédonie)



Photo de la mangrove en aval de creek Mine (Baie de vavouto)

Vincent NOËL

Résumé

La mangrove est un écosystème majeur des zones intertidales des côtes tropicales. En Nouvelle-Calédonie, les mangroves sont des zones tampon entre les massifs ultrabasiques, plus ou moins exploités, et un lagon inscrit au patrimoine mondial de l'UNESCO. Le long de l'estran, cet écosystème se décompose principalement en trois zones de végétation qui se développent parallèlement au trait de côte, avec du front de mer vers les terres : *Rhizophora* spp., *Avicennia marina*, tannes. Ce gradient botanique dépend de la durée d'immersion des marées, qui impose des gradients de teneur en eau, de salinité de l'eau interstitielle, d'oxygénation, et de teneur en matière organique dans les sédiments.

L'objectif de cette thèse était d'améliorer notre compréhension du cycle biogéochimique du fer et du nickel dans les sédiments de mangrove, et de déterminer le rôle des paramètres édaphiques sur la mobilité de ces éléments métalliques. Ce travail est plus spécifiquement focalisé sur l'évolution de la cristallochimie de Fe et Ni en liant avec les (bio)transformations minéralogiques. Les analyses de spectroscopie d'absorption à rayons X montrent clairement que les spéciations de Fe et Ni évoluent en fonction des gradients redox qui marquent d'une part, la zone intertidale, et d'autre part, la profondeur. La goethite et les phyllosilicates, hérités des bassins versants latériques, sont les principaux hôtes du Fe et Ni dans la partie supérieure des sédiments de mangrove. Ces espèces minérales sont intégralement préservés en profondeur des sédiments des tannes, qui sont pauvres en matière organique et bien oxygénés. En revanche, sous les *Rhizophor*a et les *Avicennia*, la goethite disparait rapidement avec la profondeur . Dans ces horizons inférieures anoxiques riches en matière organique, la sulphato-réduction se développe, et la pyrite et les complexes organiques sont les principales phases porteuses du Ni. A la limite entre les couches oxiques et anoxiques, une intense ré-oxydation du Fe (II) aqueux et des sulfures de fer conduit à la formation de ferrihydrite, lépidocrocite, et probablement de goethite. La proportion relative des oxyhydroxydes de fer néoformés et mal cristallisés, est plus élevé dans la mangrove à *Rhizophora*. En outre l'incorporation du Ni dans la pyrite est également moins prononcée dans cette zone. Une telle évolution latérale de la spéciation du Ni peut être liée à la réoxydation fréquente des pyrites porteuses de Ni en lien avec le balayage quotidien de cette zone par les marées. Ce cycle tidal, qui touche plus particulièrement la zone à *Rhizophora* du fait de sa position basse dans l'estran, peut être une cause majeure des cycles de réduction et d'oxydation des phases porteuses de Fe, et pourrait affecter de manière significative les bilans de masse du fer et du nickel dans les mangroves. En effet, le Ni tend à être immobile dans les tannes, à s'accumuler sous *Avicennia*, et à être partiellement libéré sous *Rhizophora*. Finalement, le comportement du Fe et du Ni dans des sédiments de mangrove subissant une oxydation intense, en réponse à un isolement de la mer, a été étudié. Au niveau du front d'oxydation, des concentrations très élevées de Ni en solution ont été mesurées , tandis que les concentrations en Ni dans la phase solide étaient quatre fois plus faible que dans l'horizon pyritisé , et 2,5 fois plus faibles que dans le sédiment supérieur. Ces résultats suggèrent que l'oxydation des sédiments de mangrove est une cause de perte en Ni pour l'écosystème. Cette thèse a permis une meilleure connaissance des processus minéralogiques qui conduisent à la fixation ou la libération des élémentes traces métalliques par les mangroves, et est donc utile pour la gestion des mangroves qui sont situés en aval de bassins versants latéritiques.

Abstract

Mangrove forests are the dominant intertidal ecosystem of tropical coastlines. In New Caledonia, mangroves act as a buffer zone between Ni open-cast mines and a lagoon registered as a UNESCO World Heritage site. Across the intertidal zone, mangroves are composed of three main stands; with from the seaward side to the landward side: *Rhizophora spp.*, *Avicennia marina*, salt-flat. This botanical gradient relies on the duration of tidal immersion, which imposes sedimentary gradients of water content, salinity, oxygenation, and organic content.

The objective of this PhD thesis was to improve our undestanding of the biogeochemistry of iron and nickel in mangrove sediments and to charaterize the role of edaphic parameters on trace metals dynamic. Particular emphasis was focused on the mineralogical (bio)transformation of Fe and Ni bearing phases and on crystal chemistry. Both XANES and EXAFS data showed that Fe and Ni speciation strongly followed the redox boundaries marking the intertidal and depth zonations. Fe(III)-bearing goethite and phyllosilicates, herited from lateritic outcrops, were the major Fe and Ni hosts in the upper mangrove sediments. These mineral species were fully preserved at depth in the dry and oxic salt flat area. By contrast, beneath the vegetated *Rhizophora* and *Avicennia* stands, goethite rapidly disappeared with depth. In these anoxic horizons, sulfate reduction occurred, and pyrite and organic complexes became the dominant Ni-species. At the limit between oxic and anoxic layers, intense re-oxidation of aqueous Fe(II) and Fe-sulfides led to the formation of ferrihydrite, lepidocrocite and likely goethite. The relative proportion of the newly formed poorly ordered iron-oxyhydroxides was found to be higher in the *Rhizophora* mangrove stand. Moreover Ni incorporation in pyrite was less developed beneath *Rhizophora* stand. Such lateral evolution of Ni speciation may be related to reoxidation of Ni-bearing pyrites in the *Rhizophora* stand, which is subjected to periodic alternation of reducing and oxidizing events due to daily tidal fluctuations. The latter may be a major cause for continuous Fe reduction-oxidation cycles in the vegetated mangrove stands, and could significantly affect iron and nickel mass balances in mangroves. Indeed, Ni was found to be immobile in the salt flat, to accumulate beneath *Avicennia* and to be partially leached beneath *Rhizophora*. Eventually, Fe and Ni behavior in mangrove sediments currently oxidizing in response to isolation from the sea, was studied. In the layer of the oxidation front, really high concentrations of dissolved Ni were measured, while Ni concentrations in the solid phase were 4 times lower than in the pyritized horizon, and 2.5 times lower than in the upper sediment. These results suggest that mangrove sediment oxidation was a cause of Ni loss. This PhD thesis allows a better assesment of the mineralogical processes that lead to the fixation or the release of trace metals by mangroves, and is thus useful for the management of mangroves that are situated downstram lateritic watershed.

Table des matières

Problématique et cadre de la recherche 1
A. Contexte du projet de recherche 1
B. Objectifs 3
C. Plan du manuscrit 4

Chapitre I: Etat de l'art sur les éléments métalliques dans les sédiments de mangrove 6
I-A. La mangrove, un écosystème au fonctionnement biogéochimique complexe 6
I-A.1. Définition et importance écologique 6
I-A.2. La mangrove, un écosystème zoné 8
I-A.3. Relations entre les caractéristiques physico-chimiques des sédiments de mangrove et le type des palétuviers 11
I-A.4. Etat de l'art sur les processus biogéochimiques dans les sédiments de mangrove 12
I-B. Capacités potentielles des sédiments de mangrove à la rétention des éléments métalliques ... 15
I-B.1. Recensement des concentrations des ETM dans les sédiments de mangroves 15
I-B.2. Mécanismes de piégeage des éléments métalliques dans les mangroves 17
I-C. La mangrove calédonienne : milieu privilégié pour l'étude du cycle des ETM 19
I-C.1. Distribution et zonation de la mangrove en Nouvelle-Calédonie 19
I-C.2. Les Massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie : une source importante d'ETM en amont des mangroves 21
I-C.3. Pression extérieure sur les mangroves de Nouvelle-Calédonie 23
I-C.3.1. Pression anthropique 23
I-C.3.2. Pression climatique 24

Chapitre II : Sites d'études, échantillonnage et démarche analytique 27
II-A. Sites d'études et échantillonnage 27
II-A.1. Mangroves de la baie de Vavouto 27
II-A.2. Mangrove de la baie de Dumbea 31
II-A.3. Echantillonnage 33
II-B. Méthode analytique 35
II-B.1. Démarche analytique générale 35
II-B.2. Spéciation par spectroscopie d'absorption à rayons X 37
II-B.2.1. Principe de la méthode 37
II-B.2.2. Intérêt de la spectroscopie XANES et EXAFS pour l'étude de la spéciation des ETM dans la fraction solide des sédiments de mangrove 40
II-B.2.3. Analyse quantitative des spectres EXAFS par combinaison linéaire 42
II-B.2.3.1 Méthodologie 42
II-B.2.3.2. Procédure de sélection des composés de références pour les décompositions linéaires 43
II-B.2.3.2. Base de données des composés modèles de références 45

Chapitre III : Le cycle du fer dans les sédiments de mangrove, caractérisation des transformations minérales et des processus biogéochimiques 50
***Intérêt et résumé de l'étude* 50**
***Article: EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia)* 52**
ABSTRACT 53
III-1. INTRODUCTION 54
III-2. MATERIALS AND METHODS 55
III-2.1. Natural samples studied 55
III-2.1.1. Natural setting of the studied site 55
III-2.1.2. Solid sediment sampling 57
III-2.1.3. Pore-water sampling 57

III-2.2. Chemical analyses **58**
III-2.3. Mineralogical analysis **59**
III-2.4. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) **60**
III-2.4.1. XAS data collection 60
III-2.4.2. Principal Component Analysis (PCA) and Linear Combination Least-Squares Fitting (LC-LSF) of the EXAFS spectra 60
III-2.4.3. Model compounds for XAS analyses 61
III-3. RESULTS **62**
III-3.1. Physico-chemical analyses of the mangrove sediments **62**
III-3.2. Speciation and concentration of dissolved Fe and S in the pore-waters **64**
III-3.3. Fe concentration of solid fraction and mineralogical composition **67**
III-3.4. X-Ray absorption spectroscopy analysis of iron speciation **68**
III-3.5. Quantitative Fe speciation in the mangrove sediments **70**
III-4. DISCUSSION **74**
III-4.1. Physico-chemistry of the studied mangrove sediments in relation with physiography and vegetation gradient **74**
III-4.2. Fe-bearing mineral species inherited from eroded materials **75**
III-4.3. Pyritization with depth and across the intertidal zone **76**
III-4.4. Iron cycling in the studied mangrove sediments **79**
III-4.5. Origin and evolution of the Fe-bearing phyllosilicate minerals in the mangrove sediments and contribution to the iron cycling **81**
III-5. CONCLUSION **81**
SUPPORTING INFORMATION **84**

Chapitre IV : Le cycle du nickel dans les sédiments de mangrove **94**
Intérêt et résumé de l'étude **94**
Article: Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia **97**
ABSTRACT **98**
IV-1. INTRODUCTION **99**
IV-2. MATERIALS AND METHODS **100**
IV-2.1. Field site and sampling location **100**
IV-2.2. Mineralogy and chemistry of the mangrove sediments studied **101**
IV-2.3. Model compounds for X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) analyses **101**
IV-2.4. Mineralogical and chemical analyses **102**
IV-2.5. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) data collection and analysis **102**
IV-3. RESULTS **104**
IV-3.1. Macro- and micro-scale distribution of Ni in the mangrove sediments **104**
IV-3.2. Variability of the Ni K-edge XAS data for the mangrove sediments **107**
IV-3.3. Quantitative speciation of Ni in the mangrove sediments based on LC-LSF EXAFS Analysis **109**
IV-3.4. Local structure around Ni in pyrite as a function of Ni substitution rate **111**
IV-4. DISCUSSION **112**
IV-4.1. Evolution of the Ni-speciation along the major redox gradients **112**
IV-4.2. Crystal-chemistry of the Ni-pyrites across the intertidal zone **113**
IV-4.3. Ni complexation by organic matter **114**
IV-4.4. Potential influence of redox cycling on Ni mobility across the intertidal zone **115**
SUPPORTING INFORMATION **117**

Chapitre V : Mécanisme de formation des pyrites et étude du comportement des éléments traces au cours de la pyritisation **131**
Intérêt et résumé de l'étude **131**
Article: Dissolved Ni^{2+} and Co^{2+} impurities accelerate pyrite formation **134**
V-1. INTRODUCTION **135**

V-2. MATERIALS AND METHODS **135**
V-2.1. Pyrite synthesis and kinetic sampling **135**
V-2.2. Aqueous phase analyses **136**
V-2.3. Mineral and crystallography analyses of solid phase **136**
V-3. RESULTS **137**
V-4. DISCUSSION **141**
V-5. CONCLUSION **143**
SUPPORTING INFORMATION **145**

Chapitre VI : Forçages anthropiques sur le cycle de Fe et Ni dans les sédiments de mangrove **153**
Intérêt et résumé de l'étude **153**
VI.A. Effets de l'exploitation minière sur le cycle biogéochimique de Fe et Ni **155**
VI.A.1 Contraste chimique et minérale le long des profils sédimentaires de la mangrove de Creek Mine **155**
VI.A.2 Influence de l'exploitation minière sur la minéralogie et la cristallochimie du Fe et du Ni des matériaux hérités de l'érosion **157**
VI.A.3 Faible réactivité de la couche de goethite héritée de l'exploitation minière, sur une échelle d'étude de 30 ans **160**
VI.A.4 Conclusion **162**
VI.B. Evolution de la spéciation du Fe et du Ni au cours de l'oxydation intense d'une ancienne mangrove sous influence minière **163**
Article: Fe and Ni behavior during re-oxidation of former mangrove sediments in response to isolation from the sea (Dumbea Bay, New Caledonia) **163**
ABSTRACT **164**
VI-B-1. INTRODUCTION **166**
VI-B-2. MATERIALS AND METHODS **168**
VI-B-2.1. Natural samples studied **168**
VI-B-2.1.1. Natural setting of the studied site 168
VI-B-2.1.2. Solid sediment and pore-waters sampling 169
VI-B-2.2. Chemical analyses **170**
VI-B-2.3. Mineralogical analysis **170**
VI-B-2.4. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) **171**
VI-B-2.4.1. XAS data collection 171
VI-B-2.4.2. Model compounds for Fe K-edge XAS analyses 172
VI-B-2.4.3. Model compounds for Ni K-edge XAS analyses 172
VI-B-2.4.4. Principal Component Analysis (PCA) and Linear Combination Least-Squares Fitting (LC-LSF) of Fe and Ni K-edge EXAFS spectra 173
VI-B-3. RESULTS **174**
VI-B-3.1 Physico-chemical analyses along the studied core **174**
VI-B-3.1.1 Environmental parameters 174
VI-B-3.1.2 Concentration and speciation of dissolved Fe and S in the pore-waters 175
VI-B-3.1.3 Fe and Ni concentration and mineralogical composition of the solid fraction 176
VI-B-3.2 Fe speciation in the solid fraction of the sediments along the studied core **177**
VI-B-3.2.1 Qualitative analysis of Fe K-edge XAS data 177
VI-B-3.2.2 Quantitative analysis of Fe K-edge EXAFS data 180
VI-B-3.3 Ni speciation in the solid fraction of the sediments along the studied core **182**
VI-B-3.3.1 Qualitative analysis of Ni K-edge XAS data 182
VI-B-3.3.2 Quantitative analysis of Ni K-edge EXAFS data 183
VI-B-4. DISCUSSION **185**
VI-B-4.1. Consequences of the isolation from the sea on the physico-chemical properties of the studied mangrove sediments **185**

VI-B-4.2. Consequences of the re-oxidation of the studied mangrove sediments on the Fe cycling....187
VI-B-4.3. Consequences of the re-oxidation of the studied mangrove sediments on the Ni cycling....192
VI-B-5. CONCLUDING REMARKS....196
SUPPORTING INFORMATION....198

Chapitre VII : Conclusion générale et perspectives....209
VII-A. Schémas conceptuels des cycle du Fe et du Ni dans les sédiments de mangrove....209
VII-A-1. Cycle biogéochimique naturel du Fe dans les sédiments de mangrove....211
VII-A-2. Cycle biogéochimique naturel du Ni dans les sédiments de mangrove....213
VII-A-3. Cycle biogéochimique du Fe et du Ni à grande échelle : de l'exploitation minière à l'oxydation....215
VII-B. La pyritisation des éléments traces métalliques....218
VII-C. Perspectives de l'étude....221

Références bibliographiques....227

Problématique et cadre de la recherche

Problématique et cadre de la recherche

A. Contexte du projet de recherche

La mangrove est un écosystème spécifique de la zone intertidale, ayant développé des capacités d'adaptation à des conditions hypersalines et dont la distribution des différentes espèces végétales est fonction de la salinité (Walsh, 1974), la durée d'inondation (McKee, 1993), le taux de sédimentation (Ellison, 1998), ou bien encore la teneur en sulfures des sédiments (Nickerson et Thibodeau, 1985). La mangrove revêt une importance capitale, aussi bien au niveau écologique qu'économique, et représente, avec la forêt tropicale humide, un des écosystèmes les plus productifs en domaine terrestre, i.e. 30.0 Tmol y-1 C (Twilley et al., 1992; Jennerjahn et Ittekkot, 2002; Alongi et al., 2005; Kristensen et al., 2008). Actuellement, elle occupe environ 75 % des littoraux tropicaux sur près de 200 000 km2, et sa végétation est constituée par ~19 familles de palétuviers, se décomposant en ~27 genres et ~70 espèces (Ellison and Farnsworth, 2001). Cependant, du fait de la croissance démographique, d'une urbanisation accrue, de l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, la mangrove disparaît actuellement à un taux de 1 à 2% par an. Ce taux est équivalent voire supérieur à celui des écosystèmes menacés, tels que les récifs coralliens ou la forêt tropicale primaire (UNEP-WCMC, 2006 ; Valiela et al., 2001 ; Wilkie et Fortuna, 2003). La destruction de cet écosystème se déroule partout à travers le monde, et particulièrement dans les pays émergents, où se trouvent 90 % des mangroves. Une des menaces évoquée pour cet écosystème est l'accumulation potentielle d'éléments traces métalliques (ETM) au sein de son substratum, en relation avec sa richesse en matières organiques (MO) (Harbison, 1986). Cependant, il n'y a encore que très peu de connaissances sur le devenir et l'impact des ETM dans ces écosystèmes, de même que sur la capacité de ces derniers à stocker les ETM ou bien à les relarguer vers l'océan et les zones récifales frangeantes.

En Nouvelle-Calédonie, la superficie des mangroves est particulièrement étendue (35 000 ha sur près de 80 % du littoral occidental et 14 % du littoral oriental) et leur richesse floristique est très significative (24 espèces, dont 1 endémique). Du fait d'un contexte géomorphologique particulier, la mangrove calédonienne constitue une zone tampon entre un lagon de plus de 20.000 km2, délimité par la plus longue barrière récifale continue au monde, et les massifs ultrabasiques (péridotites) et leurs couvertures d'altération, couvrant 1/3 du territoire calédonien. Ces massifs sont caractérisés par leur grande richesse en Fe et dans une moindre

mesure en Mn, Ni, Co, Cr qui font de la Nouvelle-Calédonie, le 3ème producteur mondial de nickel (9,3 % des réserves mondiales de nickel recensées par l'USGS en 2009).

En période de crue cyclonique, les processus naturels d'érosion et de sédimentation représentent des facteurs importants de transfert des matériaux latéritiques riches en ETM vers le littoral, la mangrove, les récifs frangeants et le lagon. Par conséquent, les mangroves de Nouvelle-Calédonie subissent des pressions naturelles importantes et représentent un formidable laboratoire naturel pour mener à bien un projet de recherche concernant la dynamique des ETM au sein de cet écosystème. En outre, ces phénomènes de transferts érosifs peuvent être localement accentués par l'exploitation minière qui, depuis la fin du XIXe siècle, a remanié environ 300 millions de m^3 de stériles latéritiques riches en ETM, dont une partie a été transportée par érosion vers les zones littorales à la faveur d'épisodes climatiques violents.

Dans ce contexte, une volonté s'est exprimée de limiter les dégradations environnementales potentielles. Elle se traduit par la formulation d'un code minier (loi de pays 2010), et de codes de l'environnement des provinces Nord (2008) et Sud (2009). Désormais l'activité minière est encadrée depuis l'ouverture de la mine (études préliminaires, état initial) jusqu'à sa fermeture (plan de restauration).

Un regard particulier est porté sur les systèmes côtiers et récifaux. En effet, le transport terrigène peut affecter les milieux en aval, engorgeant les rivières, dégradant la qualité des eaux et étouffant les écosystèmes littoraux sensibles à la turbidité. C'est pourquoi, l'étude d'impact suite à la réalisation de projets susceptible d'affecter le domaine public maritime est obligatoire et indispensable (Arrêté n° 2002-1567 du 30 mai 2002 relatif aux études d'impact préalables à la réalisation d'aménagements ou d'ouvrages prévues dans la loi de pays n° 2001-017 du 11 janvier 2002 sur le domaine public maritime de la Nouvelle-Calédonie et des provinces).

C'est dans ce contexte général que s'inscrit cette thèse, financé par Koniambo Nickel SAS, société d'exploitation minière de Ni du massif du Koniambo (province Nord, Nouvelle-Calédonie).

Les motivations premières de KNS sont :

- établir un état des lieux du comportement des métaux au sein des sédiments de mangroves situés en aval de la future zone d'exploitation du massif du Koniambo

- et prédire les effets potentiels de l'exploitation minière et de l'aménagement des installations relatives à l'entreprise, sur cet écosystème

Ce projet de recherche est développé au sein de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC) de Paris VI, en partenariat avec l'Institut de Recherche pour le développement (IRD) de Nouméa, l'Université de la Nouvelle Calédonie (UNC), et le Laboratoire de Géochimie des Eaux (LGE) de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP, Paris VII).

B. Objectifs

Le projet a pour objectifs d'identifier les mécanismes contrôlant la dynamique de certains Fe et Ni au sein des sédiments d'une mangrove située en aval d'un massif ultrabasique minéralisé. Une attention particulière est portée aux relations entre l'évolution de la spéciation des éléments métalliques au sein des environnements littoraux de dépôt et la composition chimique des eaux porales, tout en tenant compte de la zonation de la diversité floristique intertidale. Cette étude s'inscrit dans une optique de meilleure connaissance globale des processus régissant l'écosystème mangrove.

Les questions spécifiques auxquelles nous nous proposons de répondre sont les suivantes :

- Quelle sont les relations entre les paramètres externes (saison, marée, type de végétation) et les conditions redox du milieu ?

- Quelle est la spéciation des éléments métalliques dans les fractions solides (modes d'association avec les phases minérales et la matière organique) et les eaux porales de cet écosystème ?

- Quelles sont les voies de transformation microbienne et/ou abiotique des phases porteuses des éléments métalliques engendrées par la variabilité des conditions redox et comment influent-elles sur la spéciation des éléments métalliques dans les solides et les eaux porales ?

- Quelles sont les effets de l'activité minière sur le cycle naturel des éléments métalliques ?

- Quel est le devenir des éléments métalliques suite aux modifications importantes des paramètres physico-chimiques engendrées par l'aménagement du territoire ? Par exemple,

quel est le devenir de ces éléments au cours de l'oxydation des sédiments isolés des marées ?

Nous souhaitions, en premier lieu, obtenir une meilleure compréhension du fonctionnement biogéochimique des sédiments de mangroves en fonction de la végétation et des conditions environnementales. L'étude a contribué à montrer l'influence des paramètres physico-chimiques sur les processus de transformation/néoformation des phases minérales, et le rôle de ces dernières sur la dynamique de Fe et Ni. Nous confirmons également le rôle de la matière organique (MO) sur la dynamique de ces éléments dans cet écosystème spécifique. Finalement, cette étude permet de déterminer les conditions dans lesquelles la mangrove agit comme piège vis-à-vis du nickel, ainsi que les conditions qui influencent la stabilité de ce piège, à longue échelle.

Au-delà de ces résultats qui sont transposables à d'autres mangroves se développant dans des conditions physiographiques similaires, les résultats attendus concernent la gestion environnementale des mangroves de Nouvelle-Calédonie vis-à-vis de l'activité minière qui est en plein essor.

C. Plan du manuscrit

- La première partie de ce mémoire de thèse est consacrée à une étude bibliographie d'une part, sur les mangroves et leur intérêt dans le cycle des éléments métalliques, et d'autre part sur le contexte particulier de la Nouvelle-Calédonie, véritable laboratoire naturel pour l'étude de l'impact anthropique sur le cycle des éléments trace métalliques.

- La seconde partie de ce mémoire de thèse est consacrée à la présentation des sites d'études, de la stratégie d'échantillonnage et la démarche analytique entreprise au cours de la thèse.

- Le troisième chapitre est consacré à la détermination de la spéciation quantitative du fer dans les sédiments de mangrove. Les relations entre les transformations minérales et les paramètres externes (végétation, bioturbation, etc.), sont recherchées. Elle a donné lieu à une publication soumise dans *Geochimica et Cosmichimica Acta*.

- Le quatrième chapitre s'intéresse au comportement du nickel au cours de ces transformations minérales au sein des sédiments de mangrove. L'objectif principal était de comprendre

l'influence à long terme du cycle d'oxydoréduction sur la mobilité réelle de cet élément à l'interface continent-océan. Les résultats sont présentés sous la forme d'une publication en préparation pour *Environmental Science and Technology*.

- Le cinquième chapitre est consacré à la cinétique de synthèse des pyrites en présence d'ETM dissous, ainsi qu'à l'étude du comportement de ces ETM vis-à-vis des phases minérales précipitées au cours de la pyritisation. Elle fera l'objet d'une publication.

- Dans le sixième chapitre, l'attention est portée sur les effets de l'activité anthropique sur le cycle biogéochimique naturel du fer et du nickel. Les résultats sont présentés sous la forme d'une publication en préparation pour *Science of the Total Environment*.

- Enfin, la septième et dernière partie décrit les conclusions et perspectives du travail. Elle présente une synthèse et une discussion conduites en reprenant les résultats majeurs et elle propose des perspectives de recherche.

Chapitre I : Etat de l'art sur les éléments métalliques dans les mangroves

Chapitre I: Etat de l'art sur les éléments métalliques dans les sédiments de mangrove

I-A. La mangrove, un écosystème au fonctionnement biogéochimique complexe

I-A.1. Définition et importance écologique

La mangrove, écosystème singulier à l'interface entre le milieu terrestre et le milieu marin, est souvent définie comme étant l'ensemble des arbres, arbustes et herbiers à caractère halophile, qui se développe dans la zone de balancement des marées des régions littorales tropicales et subtropicales (Trochain, 1980 ; Blasco, 1991). Une acceptation plus large considère la mangrove comme l'ensemble de l'écosystème colonisé par cette végétation. Il se développe le long de plus de 75% des régions intertropicales entre 32°N (îles des Bermudes) et environ 39°S (Victoria, Australie) (Day et al., 1987 ; Food and Agriculture Organisation FAO, 1994 ; IFRECOR, 2006). Selon les estimations, elle couvre de par le monde une surface de 100 000 km^2 à 181 000 km^2 (Blasco, 1991 ; Spalding et al., 1997 ; Giri et al., 2011, *Figure I-1*). Les mangroves représentent ainsi un des écosystèmes majeurs de la biosphère tropicale.

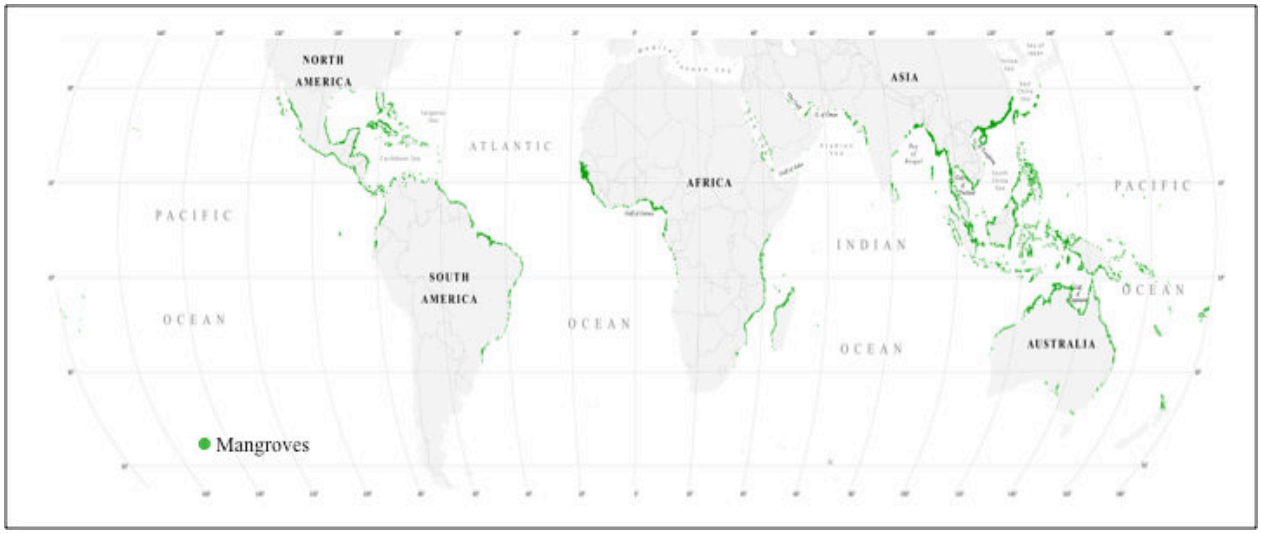


Figure I-1 : *Distribution des forêts de mangrove dans le monde (Giri et al., 2011).*

Cette forêt littorale de faible diversité spécifique est principalement composée de ligneux appelés palétuviers (Tomlinson, 1986). Ces derniers se développent préférentiellement sur des cordons littoraux, sableux ou argileux, à l'abri des courants marins qui érodent le littoral et empêchent les propagules (organe asexué de propagation apte à se développer en nouvelle

plante) de s'implanter. Ainsi, cet écosystème se développe essentiellement dans des zones calmes et peu profondes, tels que dans les estuaires et les systèmes lagunaires. Les palétuviers sont régulièrement inondés d'eau saline, depuis des zones quotidiennement inondées par les marées jusqu'à des zones inondées uniquement durant les marées de vives eaux. Ces eaux sont également diluées par les ruissellements d'eau douce en provenance du milieu continental. Ces dernières sont porteuses de sédiments, chargés en minéraux, qui viennent se déposer dans le marécage. Ainsi, les mangroves doivent leur forme et leur nature à des influences aussi bien marines que terrestres.

Les rôles écologiques de la mangrove sont multiples et agissent à différents niveaux, qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques :

- Tout d'abord, elle joue un rôle physique, en stabilisant le trait de côte, et protégeant les côtes contre les vagues et l'érosion due au vent (Wolanski, 1992 ; Furukawa *et al.*, 1997 ; UNEP-WCMC, 2006). De plus, il s'est avéré que les mangroves modèrent les effets des tempêtes et des cyclones côtiers (Dahdouh-Guebas et al., 2005).

- D'autre part, elle joue un rôle important de piégeage physique et chimique. Elle piège notamment les sédiments telluriques issus de l'érosion des bassins versants, assurant la protection des récifs côtiers et réduisant la turbidité de l'eau sortant vers le lagon, dont la limpidité est nécessaire pour la survie des herbiers et des coraux situés en aval de la mangrove.

- Elle joue également le rôle de régulateur des échanges de nutriments entre terre et mer, et contrôle notamment le transfert des éléments métalliques majeurs et traces le long des côtes tropicales (Ponnamperuma, 1972; Harbison, 1986; Lacerda et al., 1995; Tam et Wong, 2000; Burton et al., 2011). La mangrove est notamment reconnue aujourd'hui comme un filtre contre les pollutions anthropiques biologiques.

- Par ailleurs, les processus de stockage et de transfert du carbone entre les différents réservoirs de son cycle biogéochimique jouent un rôle essentiel sur la pression de CO_2 dans l'atmosphère (Berner, 1989 ; Hedges, 1992, Donato, 2012).

- L'importance des mangroves comme zones de nourriture, de reproduction et d'alevinage pour de nombreux poissons et mollusques commerciaux est reconnue (MacNae, 1974 ; Martosubroto et Naamin, 1977).

- Enfin, dans de nombreux pays, la mangrove est un lieu de récolte et d'utilisation traditionnelle de produits utilisés par la population locale, elle produit du bois pour

> le charbon, mais aussi pour les constructions d'habitations. Elle fournit aussi de nombreuses plantes qui alimentent l'artisanat et la pharmacopée locale. (Walters et al., 2008)

La mangrove est ainsi un écosystème essentiel des zones tropicales, et motive les études pour une meilleure compréhension du fonctionnement géochimique de son écosystème. Malheureusement, cet écosystème est grandement menacé du fait de la croissance de population en zone côtière et de sa surexploitation, de la déforestation et du "traitement" des rejets anthropiques. A l'échelle de la planète, sa superficie totale diminue de 1 à 2 % par an (Duke et al., 2007).

I-A.2. La mangrove, un écosystème zoné

A l'échelle d'un estuaire, les différents genres et familles s'organisent en bandes de végétation, chacune dominées par une espèce végétale différente. Ces faciès successifs sont grossièrement parallèles au trait de côte et offrent une zonation répondant aux exigences écologiques de chaque type de végétation. Cette zonation est communément observée dans les mangroves de par le monde, elle varie en fonction de la durée d'inondation des marées - liées à l'élévation topographique - (McKee, 1993 ; Baltzer, 1969), la salinité (Walsh, 1974), les propriétés des microorganismes présents (Rabinowitz, 1978), les conditions d'oxydoréduction et des teneurs en sulfures des sédiments (Nickerson and Thibodeau, 1985; McKee, 1993; Youssef and Saenger, 1999), du taux de sédimentation (Ellison, 1998) et de la dynamique de développement végétal. La majorité de ces facteurs étant fortement corrélée à la durée et la fréquence d'inondation des marées, ainsi une immersion prolongée entraine une anoxie du milieu, l'oxygène ne diffusant que quelques millimètres à travers un sédiment saturé en eau (Pastor *et al*, 2011), tandis qu'un faible temps d'inondation entraine une plus forte évaporation, donc l'augmentation de la salinité, ainsi qu'une meilleure oxygénation du sédiment. La zonation peut donc être plus spécifiquement représentée en fonction de l'élévation topographique (*Figure I-2*).

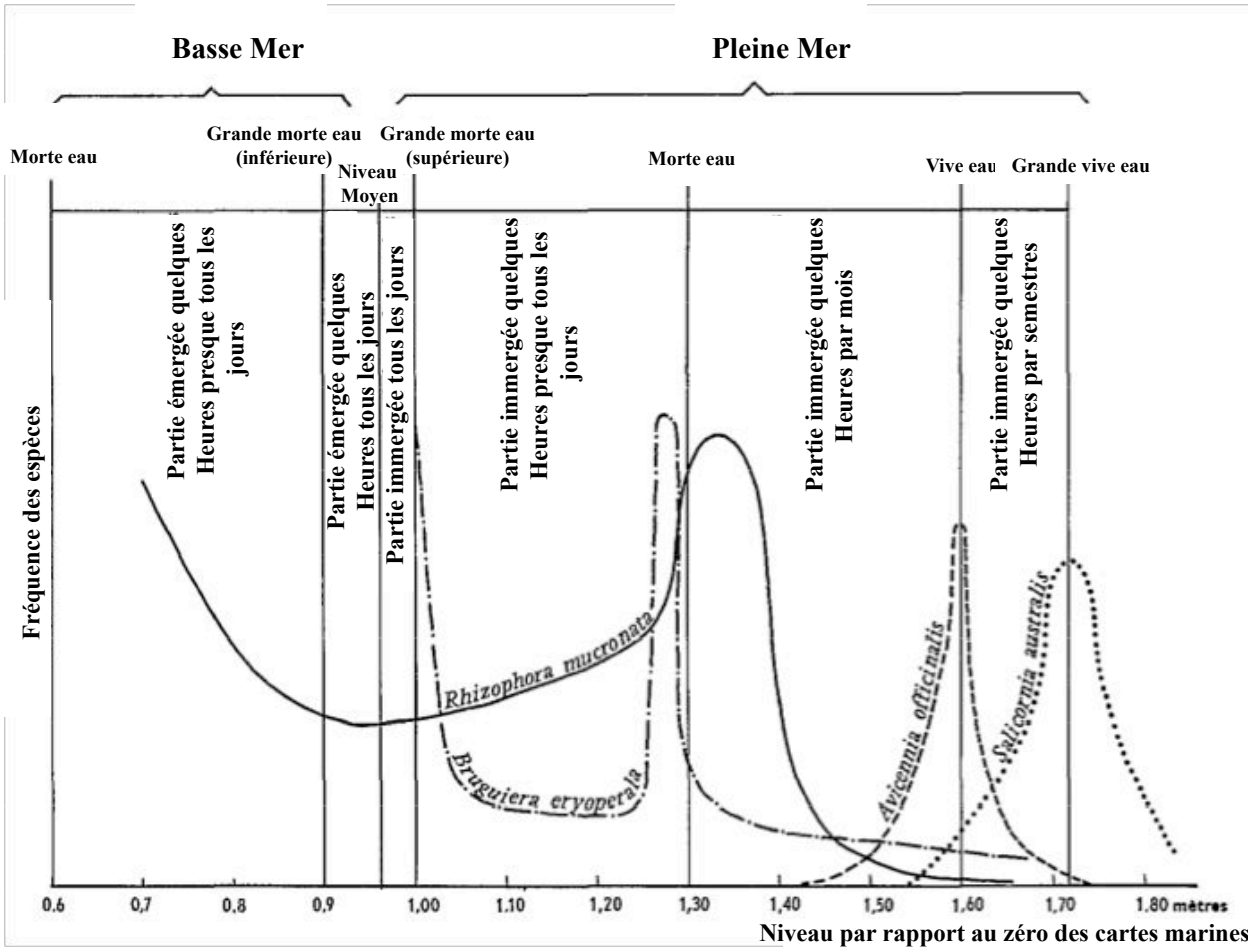


Figure I-2 : *Courbe de fréquence sellons laquelle chaque espèce végétale occupe un niveau topographique, et rapport de ces courbes de fréquence avec les hauteurs caractéristiques des marées dans une mangrove de Nouvelle Calédonie (d'après Baltzer, 1969).*

Globalement, les *Avicenniae* et les *Rhizophorae* sont présents dans toutes les mangroves du monde (à de rares exceptions près) et y sont les genres dominants. La schématisation classique de la distribution des ces différentes familles végétales est schématisée en *Figure I-3*, le long d'une coupe topographique verticale (exemple de la répartition classique des mangroves de Nouvelle-Calédonie).

Du front de mer vers l'intérieur des terres:

- La **zone à *Rhizophora*** : *Rhizophora*, reconnaissable à ses racines échasses, est le genre le mieux adapté à l'immersion et aux sols gorgés d'eau. Ce genre peut résister sans souffrir à l'anoxie. Il se développe sur des sols d'une salinité proche du milieu marin ou d'un milieu saumâtre (entre 19 et 49 $g.L^{-1}$, de moyenne $40g.L^{-1}$) et dans des conditions anoxiques (Eh<100 mV ; sédiment continuellement sous la colonne d'eau) ou suboxiques (Eh entre 100 et 400 mV) au dessus de - 6 cm, dût à la bioturbation de la macrofaune benthique ou de la porosité élevée du sédiment (ZONECO, 2007). **Ainsi, il se développe**

principalement dans des zones quotidiennement balayées par les marées (quelques heures par jours), dans les zones à plus faibles topographies, dont les salinités sont rendues homogènes par le brassage des eaux (0,6 – 1,5 m au-dessus du 0 des cartes marines; *Figure I-2*).

- La **zone à *Avicennia*** : *Avicennia* se distingue par de nombreux pneumatophores, organes respiratoires transmettant l'oxygène à travers les racines. Le sédiment est classiquement suboxique sur les 20 premiers centimètres en grande partie à cause de la diffusion d'oxygène des racines et anoxique en profondeur (cf. Chapitre I-A.3). Il pousse sur des sédiments à salinités plus élevées (17 à 92 $g.L^{-1}$ avec une moyenne à $68g.L^{-1}$; ZONECO, 2007), qu'il supporte par une évapotranspiration plus importante au niveau des racines (ce qui augmente d'autant la salinité des eaux porales) et une capacité d'excrétion foliaire du sel (MacFarlane et Burchett, 1999). **Il se développe ainsi préférentiellement dans des zones à plus fortes topographies (1,5 – 1,7 m au-dessus du 0 des cartes marines ; *Figure I-2*), balayées moins régulièrement par les marées (quelques heures par semaine – mois).**

- Les **Tannes** présentent des salinités très élevés (>$100g.L^{-1}$; ZONECO, 2007). La salinité de cette zone est bien trop importante pour que les palétuviers puissent s'y développer, ce qui implique que ces zones soient uniquement couvert de quelques salicornes, voir dépourvues de végétation. Le milieu est généralement suboxique sur les 50 premiers centimètres. Ils se développent dans **les zones à plus forte topographie, et ne sont immergés qu'en période de forte marée (1,6 – 1,8 m au-dessus du 0 des cartes marines ; *Figure I-2*).**

L'évolution d'une zone à une autre se fait en fonction des variations de pluviométrie et des variations d'hydrocirculation. Par exemple, un tanne drainé pourra être recolonisé par les *Avicennia* (Lebigre, 2004). Les hydrocirculations de surface et souterraines ont un rôle prépondérant d'une part dans la zonation des mangroves et d'autre part dans les échanges entre la grande Terre et le lagon. La prise en considération des Tannes comme zone constitutive des mangroves peut être discutée. Cependant, la dynamique permanente des zonations laisse entrevoir les tannes comme une future zone d'ancrage des palétuviers, ou plus simplement comme une ancienne mangrove. Cette zone sont également très intéressantes, puisqu'elles peuvent servir de référentielle dans l'étude géochimique des sédiments de mangrove, de part une plus faible réactivité de ces sédiments

I-A.3. Relations entre les caractéristiques physico-chimiques des sédiments de mangrove et le type des palétuviers

Inversement, la nature du palétuvier influence considérablement la physico-chimie du sédiment. En effet, les interactions physiques, chimiques et biologiques qui s'établissent entre le système racinaire de la plante et le substrat dans une zone donnée, influencent considérablement la géochimie des sédiments. Par exemple, les influences respectives des palétuviers à *Avicennia* et à *Rhizophora* sur la géochimie des sédiments sont radicalement opposées (McKee, 1993 ; Marchand et al., 2004).

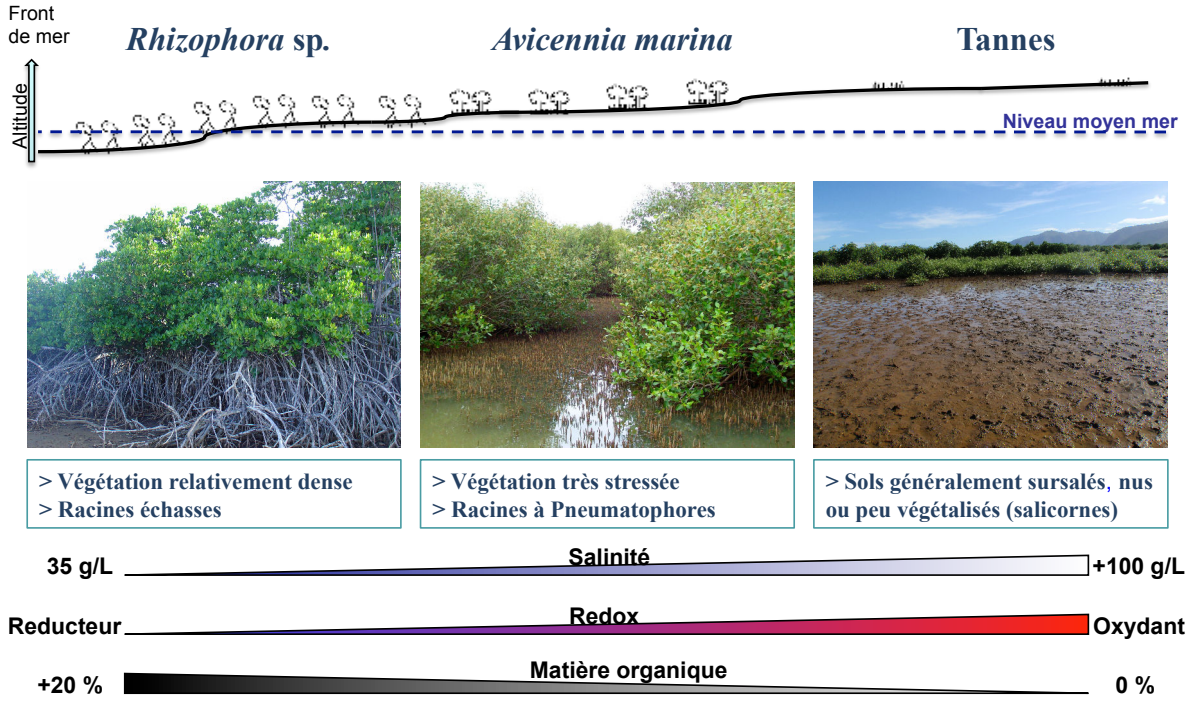


Figure I-3 : *Coupe topographique schématisée de la zone intertidale d'une mangrove de Nouvelle-Calédonie, et répartition des gradients de salinité, des conditions redox, et du carbone organique total.*

La *Figure I-3* schématise la répartition des paramètres physico-chimiques le long de la zone intertidale.

Le système racinaire plus développé de *Rhizophora* (Hesse, 1961), enrichit le sédiment en carbone organique de façon plus significative que le système racinaire d'*Avicennia* (de Granville, 1974), ce qui influence les conditions redox dans les sédiments suite à la consommation d'oxygène lors de la dégradation de la matière organique produite (Alongi et al., 2000). Le substrat sous *Rhizophora* est principalement anoxique, sauf dans des zones à forte bioturbation, générée par les crabes, ou bien dans des zones de plus forte élévation

topographique, position qui entraîne un dessèchement périodique du sédiment. Ceci étant la dynamique des marées est susceptible de modifier temporairement les conditions d'oxygénation, en particulier lors de l'apport d'eau de mer saturée en oxygène à la marée montante. A contrario, les lenticelles, qui sont des organes de respiration présents sur les pneumatophores des *Avicennia*, ont la capacité de diffuser de l'oxygène dans le sédiment (Scholander et al., 1955) et de provoquer des conditions suboxiques à oxiques. Il existe une corrélation négative entre la densité de pneumatophores et le degré d'anoxie du sédiment (McKee *et al.*, 1988), ces racines peuvent créer des rhizosphères oxydantes plus larges que les autres espèces, le dégazage d'O_2 étant estimé entre 28 et 179mmol.m^{-2}.d^{-1} (Nedwell *et al*., 1994).

La nature réductrice ou oxydante du sédiment apparaît être une conséquence de l'élévation topographique, entrainant une saturation en eau plus ou mois importante, mais aussi de la nature du palétuvier et du développement de la mangrove. En conclusion, **la distance au front de mer et le type de végétation influence largement les conditions physico-chimiques du milieu, et par conséquence, peuvent modifier plus spécifiquement la spéciation, la dynamique et la biodisponibilité des métaux vis-à-vis des organismes vivants, le long de la zone intertidale** (Otero et al., 2009; Marchand et al., 2011, 2012).

I-A.4. Etat de l'art sur les processus biogéochimiques dans les sédiments de mangrove

La géochimie des sédiments de mangrove diffère profondément de la géochimie des sédiments continentaux et marins avoisinant du fait de la forte variabilité des conditions physico-chimiques (redox, pH, salinité) qui s'y développent. Cette spécificité induit, d'une part, une grande diversité des processus de décomposition des MO (Marchand et al., 2006, et 2008), et d'autre part, de nombreuses dissolutions/précipitations des phases minérales (Otero et al., 2009).

Cette particularité du point de vue des cycles d'oxydation et de réduction qui interviennent au niveau des interfaces liquide-solide favorisent le développement d'une intense activité bactérienne basée sur les réactions d'oxydoréduction de Fe^{3+}/Fe^{2+} et de SO_4^{2-}/S^{2-} qui interviennent dans plusieurs cycles métaboliques vitaux (en particulier la respiration hétérotrophe).

Dans ces environnements sédimentaires hydromorphes, les sulfates constituent la principale source de soufre disponible à l'interface eau - sédiment. La réduction des sulfates en sulfures

d'hydrogène (H_2S) s'opère sous l'action de bactéries sulfato-réductrices, en présence de MO réactive (Morse et Wang, 1997 ; Wilkin et Barnes, 1997 a). En milieu marin, la forme qui prédomine est HS^-. Par la suite, le sulfure d'hydrogène peut évoluer suivant plusieurs voies : soit former des composés organo-soufrés avec la MO, soit réagir avec du fer ferreux (1) ou d'autres cations bivalents (2) (Billon, 2001 ; El Hmaidi et al., 2002 ; Lesven, 2008), pour précipiter des sulfures métalliques, soit réduire directement les oxyhydroxydes de Fe(III) en sulfures de fer, y compris la pyrite (Neal et al. 2001 ; Hellige et al. 2012). Dans un environnement riche en Fe, les sulfures produits par la réduction bactérienne des sulfates sont précipités essentiellement sous forme de mackinawite (FeS), de greigite (Fe_3S_4) et de pyrite (FeS_2) (Marchand, 2003 ; Otero et al., 2009 ; Burton et al., 2011). A l'inverse, dans les vasières intertidales qui occupent la même situation physiographique en zone tempérée, les sulfures libres, dans un contexte faible en fer, correspondent à la forme dominante du soufre sédimentaire. Les sulfures peuvent notamment s'associer au soufre élémentaire pour former des polysulfures (S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, …) (Billon, 2001 ; Kribi, 2005 ; Gabelle, 2006 ; Lesven, 2008 ; Zhou, 2009) qui sont des précurseurs connus comme nécessaires pour la formation de la pyrite (Luther and Rickard 2007).

La sulfato-réduction est généralement considérée comme le processus de respiration dominant (Lallier-Vergès et al., 1998; Alongi et al., 2000). Cependant, des études récentes dans les sédiments de mangrove riche en Fe, ont suggérées que le rôle de la respiration du Fe dans l'oxydation du carbone peut être comparable ou supérieur à la réduction du sulfate (Nielsen et al, 2003; Canfield et al, 2005). En condition anoxique, la réduction microbienne des oxyhydroxydes de Fe(III) peut conduire à la transformation de ces phases minérales en oxyhydroxydes de Fe(II)-Fe(III), tels que magnétite (Lovley et al., 1987) et rouille verte (fougérite) (Génin et al., 1998) et des sulfures de fer (Johnson et al., 1993).

Inversement, les variations de pH, de teneur en oxygène, de taux de saturation en eau, de température, de surface spécifique des phases minérales réductrices, et de la capacité métabolique des bactéries, peuvent entrainer de nombreux phénomènes d'oxydation dans les sédiments marins (Billon, 2001). Par exemple, les sulfures (FeS, greigite, FeS_2 amorphe) peuvent s'oxyder par simple contact avec l'oxygène dissous (Quénée, 1990 ; Billon, 2001), provenant de la diffusion d'oxygène par les systèmes racinaires (Kristensen et al., 2008), de la bioturbation, par exemple due aux crabes (Ferreira et al., 2007), ou bien au cours des premières heures de la marée haute (Caetano et al., 1997). L'oxydation des sulfures de fer peut conduire à la transformation de ces phases minérales en oxyhydroxydes de Fe(III), tels

que la ferrihydrite, la schwertmannite (Majzlan et al., 2004), la goethite, ou bien la jarosite (Parkhurst and Appelo, 1999).

En conséquence, l'évolution des dépôts sédimentaires de mangroves est dominée et caractérisée par les cycles biogéochimiques du fer et du soufre.

I-B. Capacités potentielles des sédiments de mangrove à la rétention des éléments métalliques

I-B.1. Recensement des concentrations des ETM dans les sédiments de mangroves

Par contraste avec les polluants organiques, les éléments traces métalliques (ETM) ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement, et donc peuvent s'accumuler localement. Par conséquent, et en raison de leur toxicité potentielle pour les organismes vivants (Di Toro et al., 1992), notamment humain, leur dynamique dans l'écosystème de mangrove a reçu beaucoup d'attention dans les dernières décennies (Lewis et al., 2011; Bayen et al., 2012).

Les concentrations en ETM, de nombreux écosystèmes de mangroves ont été répertoriées dans les articles de revue de Lewis et al. (2011) et de Bayen (2012). Le *Tableau I-1*, modifié de Lewis et al. (2011), répertorie les concentrations de nombreux ETM (Cd, Cu, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, et Fe) pour les sédiments des écosystèmes de mangroves situées à Hong Kong (Chan, 1992; Fung, 1993; Tam et Wong, 1995b ; Ong Che et Cheung, 1998), en République populaire de Chine (Jingchun et al., 2006), en Malaisie (Kamaruzzaman et al., 2008), en Australie (McConchie et al., 1988; Mackey et al., 1992), en Inde (Ray et al., 2006), aux Philippines (Prudente et al., 1994), au Mexique (Soto-Jimenez et Paez-Osuna , 2001), en Tanzanie (DeWolf et al., 2001), au Brésil (Lacerda et Abrao , 1984 ; Otero et al., 2009), et en Nouvelle-Calédonie (Marchand et al., 2011a, 2011b, 2012).

Pour certains sites d'étude, l'accumulation des ETM peut être très importante. Par exemple, l'étude de Marchand et al. (2012), montre notamment que les concentrations de Ni dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie, en aval de massifs ultrabasiques (21 à 65 $\mu mol.g^{-1}$) sont 11 à 36 fois supérieures à la concentration maximale répertoriée dans les mangroves du monde (1,8 $\mu mol.g^{-1}$; Lewis et al., 2011). Il paraît alors évident, de renforcer les études sur la biodisponibilité et la mobilité des ETM accumulés dans ces sédiments (Caçador et al., 1996 ; Lacerda, 2002 ; Machado et al., 2002 ; Adeyeye, 2005; Cox et Preda, 2005; Gonzalez- Mendoza et al., 2007 ; Otero et al., 2009 ; Marchand et al., 2012).

Location		Cd (µg.g^{-1})	Cu (µg.g^{-1})	Cr (µg.g^{-1})	Hg (µg.g^{-1})	Mn (µg.g^{-1})	Ni (µg.g^{-1})	Pb (µg.g^{-1})	Zn (µg.g^{-1})	Fe (%)	References
Malaysia	R		2.1-49					24-69	12-93		Praveena et al.. 2007
Puerto Rico	R		45-94	70	200, 400	420-1100	47-75		69-160		Ragsdale and Thorhaug. 1980
Brazil	R	0.01-87	0.01-300			72-539	1-31.7	BD-169.5	16-795		Farias et al.. 2007
Multiple locations (review)	R	0.3-7.5	1-102	1-72		96-623	2.9-102	3-443	10.3-351		Defew et al.. 2005
Brazil					22-60						Silva et al.. 2003a.b
Australia	R	BD-0.4	BD-13	2-24		4-397	BD-9	BD-14	15-118		Preda and Cox. 2002
French Guiana	R		3.8-38.8	31.72-72.8	28-48	10.5-13	18.7-44.6	16.6-37.3	79-388		Marchand et al.. 2006
India	R		10-845			158-1124		1100-1950	31-2372		Thomas and Fernandez. 1997
Australia	RMC		0.6-135					<0.1-456	7.1-680		MacFarlane et al.. 2000
Multiple locations (review)		0.1-2.4	0.3-75			1.23-640		1-650	0.28-379		Peters et al.. 1997
China	R	0.12-0.14	23.6-38.3	6.1-8		408-537	18.4-25	28.7-33.8	76-114		Peng et al.. 1997
Brazil	R		32-58		260-890				170-850		Machado et al.. 2002a
Brazil	RMC		18-80			71.7-273	6-12	20-130	53.3-610		Machado et al.. 2002b
Hong Kong	RMC						65-66	162-220	277-321		Ong Che. 1999
Brazil	R	0.02-0.19	0.34-46.2	0.55-10	30-510		1.13-25	2.28-56.5	5.6-97.2		Silva et al.. 1996
Hong Kong Harbor	RMC		1.1-30.8			34-223		7.6-240.9	16.6-147.4		Tam and Wong. 1995b
Brazil	MC	3.1. 2.8	12.4, 12.5					17.8, 21.5	191, 311		Lacerda et al.. 1993
Malaysia Peninsula	RMC	1.0-8.9	3.3-62.8					21.6-53.1	21.8-107		Yap et al.. 2009
Nigeria	RMC		24.1-32.4	19.9-27.4			15.2-30.3	8.8-24.7	140.1-188.9		Essien et al.. 2009
China	R	0.08-0.14	18.9-38.3	4.7-8		89.5-83	14.6-25	10-28.7	46.6-114		Zheng et al.. 1996a.b
											Zheng and Lin. 1996a.b
United Arab Republic	RMC	4.5-5.2	6.3-9.1	10.2-14.1			18-76.3	20.4-37.3	9.1-13.2		Shriadah. 1999
Multiple locations (review)	R		2.7-303					3-1484	0.9-610		MacFarlane et al.. 2007
Australia	RMC	BD-2	5-134	6-131		35-576	6-26	4-395	26-757		Melville and Pulkownik. 2007
Brazil											
Polluted		1.6	15.4						59.9		Harris and Santos. 2000
Unpolluted	*MC*	0.6	3.8						24.2		
Hong Kong Harbor	RMC	0.01-3.2	0.5-74.8	BD-125		20-430	0.3-64.1	7.9-82	12-282		Tam and Wong. 2000
Singapore	MC	0.18, 0.27	7.1, 32	16.6-32.1			7.4, 11.7	12.3, 31	51.2, 120		Cuong et al.. 2005
Columbia											
Dry season	*R*	0.9-3.2	11.7-32.9	5.5-13.7	2.1-4.9	179-615	12.1-8.8	4.6-18	50.4-93.5		Perdomo et al.. 1998
Wet season India		1.1-1.9	13.3-31.7	8.9-13.8	2.4-2.6	287-652	12.9-2.5	4.9-17.8	65.3-91		
India	R		23.7-150.6		130-1120			10.3-72.6	114-495		Sarkar et al.. 2008
Arabian Gulf	R	0.17-3.0	0.14-3.83	2.45-12.67		2-69.3	2-18.1	6.1-18.7	2.2-17.1		Sadiq and Zaidi. 1994
Taiwan	R	<0.05-0.35	5.6-24.8				1.3-6.1	7-24	6.4-65.3		Chiu and Chou. 1991
Australia	R	<BD-2.0	3.1-34.1	7.6-116.8			2.4-57.6	7.7-84.7	40.8-144		Mackey and Hodgkinson. 1995
China	R	0.8-0.14	18.9-38.3	4.7-9.3		89.5-583	14.6-5	10-28.7	46.6-114		Weng-jiao et al.. 1997
India	R	6.0-17.0	34-58	1.5-2.7		439-3253	7.5-52	16-95			Ray et al.. 2006
China	RMC	2.5-3.8	39.2-61			942.9-1026	13.5-15.7	49.2-71	355.5-394.1		Jingchun et al.. 2006
Tanzania	MC	1.1, 1.2	9.5, 4.9	22.7, 19.9	90, 20			14.6, 8.2	35.1, 19.6		Mtanga and Machiwa. 2007a
Brazil	MC	0.6	2.8	10.8		52		9.4	18		Silva et al.. 1990
Brazil	MC		92	43	2			166	448		Kehrig et al.. 2003
Brazil										0.5-6	Otero et al.. 2009
New-Caledonia											
downstream a volcanic watershed			5.1-33.4	18.7-162		62-275	1.76-208.3		44.5-154	0.13-4	Marchand et al.. 2011a
downstream a lateritized ultramafic watershed				1049-2091		121-1153	1285-3837			5.6-15	Marchand et al.. 2012

Tableau I-1 : *Exemple de la concentration des éléments traces métalliques mesurée dans les sédiments de mangrove dans le monde (modifié de Lewis et al., 2011).*

I-B.2. Mécanismes de piégeage des éléments métalliques dans les mangroves

La mangrove, grâce sa position géomorphologique et son réseau racinaire, piège physiquement les sédiments. En effet, les racines des arbres créent petit à petit leur substrat en retenant les alluvions, et augmentent ainsi la sédimentation, permettant alors à d'autres plantules de prendre racine. Ainsi, cet écosystème se comporte comme un bassin de rétention des particules provenant des systèmes fluviaux continentaux. D'autre part, les matières en suspension de la colonne d'eau sont efficacement piégées (Furukawa et al., 1997).

La mangrove possède également toutes les conditions requises pour une forte capacité de piégeage chimique de nombreux éléments, tels que les ETM (Tam et Wong, 2000 ; Marchand et al., 2012). Les observations de Martin et Kaplan (1998), montrent que la fraction de métaux biodisponibles, apportée par les eaux continentales, diminue généralement au cours du temps, suggérant que ces derniers interagissent soit avec les divers composants dissous, soit avec la fraction solide.

Un grand nombre d'interactions avec les divers composants des eaux interstitielles peut affecter la biodisponibilité des ETM. En outre, l'augmentation de la salinité entraîne la formation de complexes métal - chlorure stables, diminuant ainsi la biodisponibilité des ETM (Lerner, 1999 ; Mader et al, 1995). D'autre part, la matière organique dissoute peut également former de nombreux complexes avec les ETM, comme le Ni (Doig et al., 2006).

Par ailleurs, les ETM peuvent interagir avec la fraction solide du sédiment, selon différents processus chimiques :

(1) par adsorption des ETM à la surface des matériaux composants le substrat, notamment les particules à grains fins qui s'accumulent physiquement dans les sédiments de mangroves, tels que les argiles et les oxydes métalliques (Harbison, 1986; Silva et al., 1990; Tam et Wong, 1996, 1997 ; Defew et al., 2005; Cuong et al., 2005; Janaki - Raman et al., 2007; MacFarlane et al., 2007; Chatterjee et al., 2009). Cette capacité dépend de la nature des matériaux, du redox et de la concentration relative des ions présents dans la solution aqueuse du sédiment, et des conditions de pH (Hutchings et Saenger, 1987 ; Lerner, 1999), les cations métalliques étant plus mobiles à pH acide.

(2) par complexation des ETM avec la matière organique. En effet, la matière organique présente de fortes affinités pour les cations métalliques (Nissenbaum et Swaine, 1976). D'autre part, le système racinaire des palétuviers génère de grandes quantités de matière

organique dans le sédiment (Alongi et al., 2000). En effet, le carbone organique total (COT) dans les sédiments de mangrove est en moyenne de 2,2% (Kristensen et al., 2008), cependant il existe de fortes variations entre les sites et la concentration en COT peut atteindre des valeurs supérieure à 10 % (Marchand et al., 2011b). Dans un environnement enrichi en matière organique, cette dernière peut exercer un fort contrôle sur le cycle des ETM par complexation, tel que pendant l'oxydation de phases réductrices porteuses d'ETM (Fritzsche et al 2012).

(3) par incorporation dans la structure des minéraux en cours des transformations minéralogiques. En effet, les conditions réductrices régnant en profondeur dans les sédiments de mangroves peuvent directement affecter la mobilité et la biodisponibilité des ETM présents dans le sédiment et l'eau. Des études ont montré que les sulfures minéraux de type MeS (Acid Volatile Sulfides) peuvent se former avec Cu, Pb, et Zn, car ils sont moins solubles que FeS (Morse et Luther III, 1999 ; Wen et Allen, 1999 ; Billon, 2001). Ceci aurait pour conséquence une diminution de la mobilité de ces éléments en raison de la forte insolubilité d de leurs sulfures métalliques (Tack et Verloo, 1995 ; Wen et Allen, 1999). Les cations métalliques peuvent également être substitués dans la structure des sulfures de fer (Huerta-Diaz et Morse, 1992; Burton et al., 2008a, b; Johnston et al., 2010a, b).

Si la mangrove est reconnue comme un écosystème ayant développé de fortes capacités à la rétention des métaux sur le court terme, il semble plus complexe d'évaluer la biodisponibilité et la mobilité de ces contaminants sur le long terme du fait de l'alternance des conditions redox.

La variation saisonnière de la pluviométrie influence le niveau piézométrique sous la mangrove, particulièrement dans les mangroves éloignées du littoral, pour lesquelles l'influence des marées est faible (Marchand et al., 2006). Durant les périodes d'intenses précipitations, le niveau élevé de la nappe devrait entraîner des conditions anoxiques sur la quasi-totalité du profil sédimentaire. Par opposition, durant la saison sèche, la chute du niveau de la nappe favoriserait le développement de conditions suboxiques dans la partie supérieure du sédiment. Il pourrait en résulter une alternance entre précipitation et dissolution de certaines phases minérales porteuses d'ETM (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1988; Clark et al., 1998; Tam et Wong, 2000, Marchand et al , 2006a; 2012), et engendrer des variations dans la salinité, la température et le pH, qui ont un impact sur les propriétés de rétention et/ou

libération des métaux par les argiles, les matières organiques, les oxydes et les sulfures (Lacerda , 1998; Rai , 2008). Sur une échelle de temps plus courte, l'influence des flux et reflux successifs de la marée pourrait être comparable à celle des variations saisonnières, et influencer également la spéciation et la mobilité des ETM.

I-C. La mangrove calédonienne : milieu privilégié pour l'étude du cycle des ETM

Appartenant à l'ensemble mélanésien, l'archipel de la Nouvelle-Calédonie se localise dans le Pacifique sud occidental (19-23°S ; 158-172°E), à l'Est Nord-Est de l'Australie (*Figure I-4*). L'archipel est constitué d'une île principale appelée « Grande Terre », d'îles au Nord (les îles Bélep), d'une île au Sud (l'île des Pins), et des quatre îles Loyauté à l'Est (Ouvéa, Lifou, Tiga, et Maré). La superficie totale émergée de la « grande terre » est de 16 372 km^2, elle s'étend selon un axe NW-SE sur 400 km de long, et 50 à 70 km de large.

I-C.1. Distribution et zonation de la mangrove en Nouvelle-Calédonie

Les mangroves de Nouvelle-Calédonie couvrent une superficie de 35 100 ha (dont 10 000 ha de tannes) répartie sur plus de 80 % du littoral occidental et près de 20 % de la côte est, de la Grande-Terre (Zonéco, 2007). Entre terre et mer, elles constituent une zone tampon entre, d'une part, un lagon de plus de 20 000 km^2 délimité par la plus longue barrière récifale continue au monde et dont de nombreux sites sont classés patrimoine mondial par l'UNESCO, et d'autre part les massifs ultrabasiques et leurs couvertures d'altération. La topographie actuelle de l'île est marquée par une chaîne centrale montagneuse aux vallées encaissées. La côte Est, dans le prolongement de la chaîne centrale, plonge dans le lagon en falaises escarpées. À l'inverse, la côte Ouest est relativement plane sauf au niveau des klippes ophiolitiques. La morphologie de la côte Ouest est donc plus propice au bon développement de la mangrove (ZONECO, 2007).

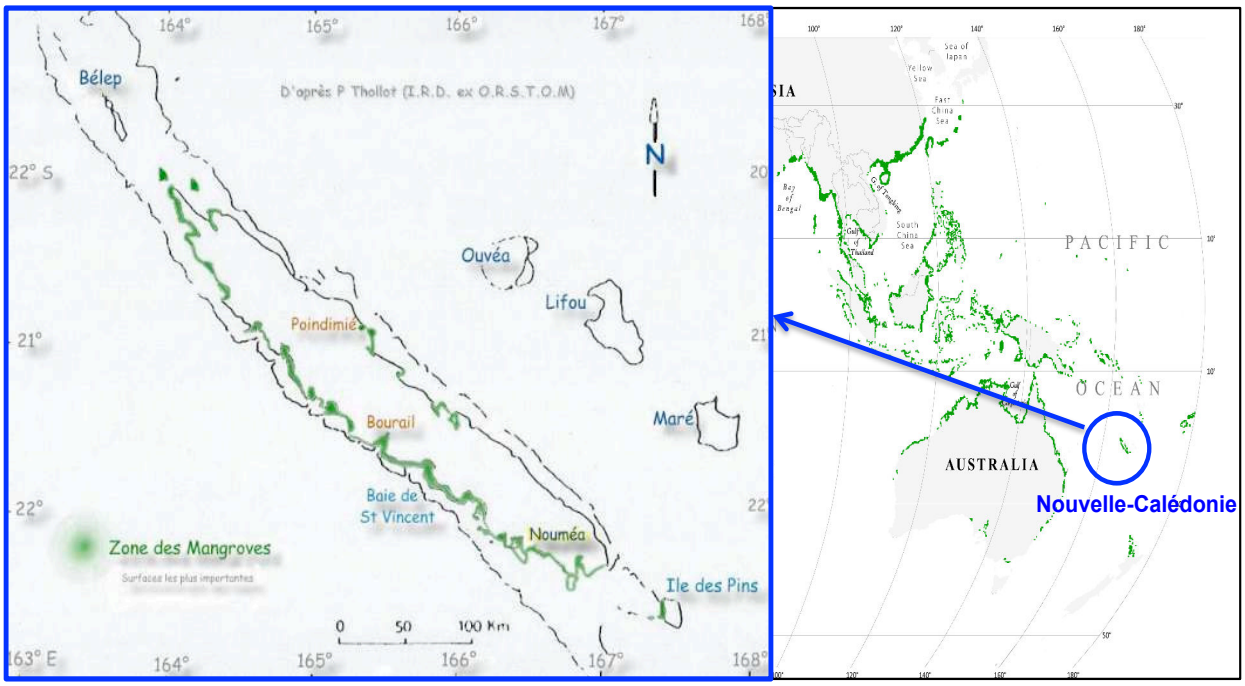


Figure I-4 : *Localisation géographique de la Nouvelle-Calédonie et distribution des mangroves le long des côtes calédoniennes (Thollot, Cahier de l'ORSTOM ; Giri et al., 2011).*

Dans les mangroves calédoniennes jusqu'à 24 espèces végétales de palétuviers ont été recensées (Duke et al., 2006). Malgré cette grande diversité, la flore de ces mangroves est cependant dominée par deux espèces : *Rhizophora* spp., qui couvre 50 % des zones de mangrove, et *Avicennia marina*, sur plus de 15 %. Ces zones boisées, sont bordées par une bande de terre hyper-salée peu végétalisée, les tannes, qui représente près de 26 % de la zone intertidale, sur l'ensemble de la Nouvelle-Calédonie.

La morphologie du trait de côte, à l'Ouest, permet le développement d'une forte zonation de la végétation, qui peut être observée sur tout le long de l'île. En effet, du front de mer vers le haut de l'estran, nous pouvons observer la présence de forêts à *Rhizophora*, puis de forêts à *Avicennia*, et enfin des tannes.

Ces mangroves, bien développées, sont de très bons laboratoires naturels, pour de mener des études comparatives de l'influence des palétuviers et de la topographie de l'estran sur le cycle des ETM.

I-C.2. Les Massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie : une source importante d'ETM en amont des mangroves

L'île principale « Grande Terre », est recouverte pour un tiers de sa superficie par des massifs ultrabasiques (Trescases, 1975, Latham, 1986 ; Perrier, 2005 ; Becquer et al., 2006) : un grand massif dans le sud et un chapelet de klippes ultramafiques le long de la façade Ouest (Latham, 1986 ; *Figure I-5*). Ces roches mantelliques affleurent à la surface terrestre, suite aux processus d'obduction datant du Miocène/Pliocène (Brand et al., 1998, Dalvi et al., 2004).

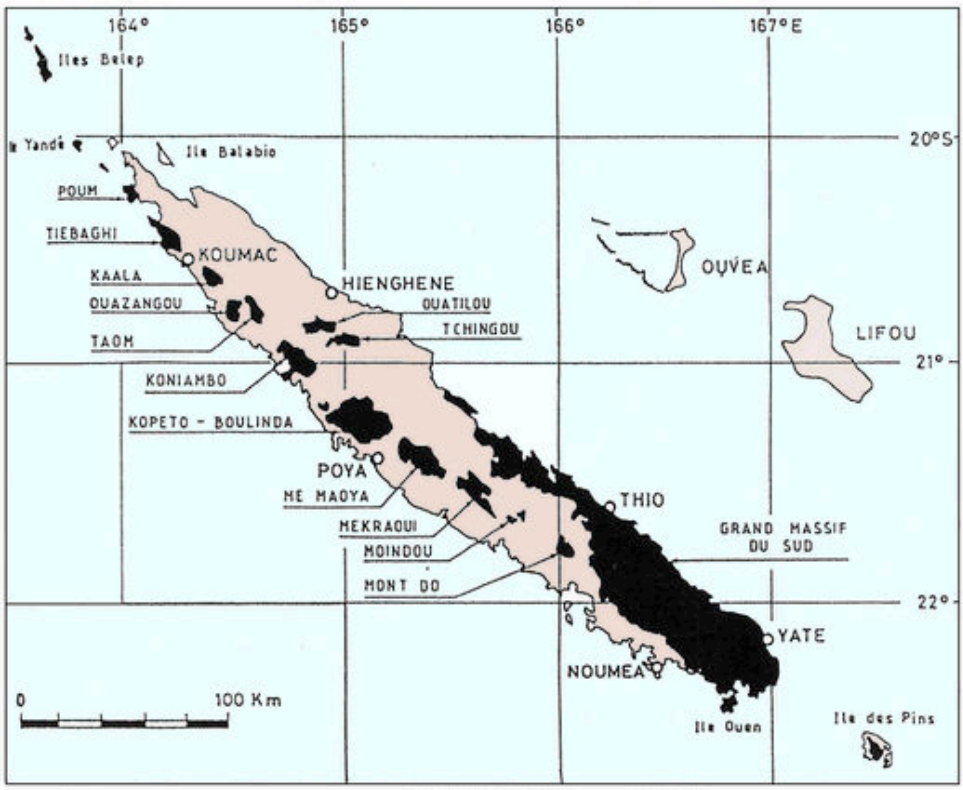


Figure I-5 : *Localisation des massifs de péridotites ou massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie. D'après les travaux de l'ORSTOM dans « Bulletin APBG n°2. 1990 »*

Les roches ultrabasiques sont essentiellement composées de minéraux ferromagnésiens (olivines, pyroxènes, amphiboles). Ces minéraux sont particulièrement sensibles à l'altération par les eaux météoriques du fait de la solubilité de Fe^{2+} et Mg^{2+}. Cette altération est d'autant plus rapide sous climat tropical et conduit à la formation d'épaisses couvertures d'altérations appelées latérites, formées de phyllosilicates et oxydes métalliques secondaires. La latéritisation consiste en un lessivage intense des éléments mobiles (alcalins et alcalinoterreux) et une concentration relative des ions les moins mobiles tels que Fe^{3+} ou Al^{3+}. La composition chimique des formations latéritiques dépend de la nature de la roche-mère. Les latérites développées sur des roches ultrabasiques (ex. péridotites constituées

essentiellement d'olivines et pyroxènes riches en Mg, Si et Fe) sont très riches en oxyhydroxydes de fer et contiennent des teneurs élevées en manganèse nickel, cobalt et chrome.

Le profil de latérisation classique des massifs ultrabasique de Nouvelle-Calédonie, est ainsi constitué, du bas vers le haut du profil, de trois unités :

- La roche mère, constituée de minéraux bien cristallisés, tel que de l'olivine de type forstérite $(Mg,Fe)_2SiO_4$, du pyroxène de type enstatite $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, de la serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, plus ou moins d'amphiboles et de spinelles, et plus ou moins de rares sulfures.

- L'unité intermédiaire saprolitique, constituée d'une part, d'une partie des minéraux hérités de la roche mère, et d'autre part, de minéraux néoformés. Parmi ces derniers figurent les phyllosilicates hydroxylés 1/1 et 2/1 souvent intimement mélangés, qui contiennent des teneurs très variables en nickel, généralement entre 1 et 2,6 %pds Ni (Brand et al., 1998 ; Gleeson et al., 2003) et localement jusqu'à 40 %pds Ni dans des veines. Ces assemblages sont alors appelés garniérite qui constitue le minerai classique de Ni en Nouvelle-Calédonie.

- L'unité supérieure latéritique est généralement dominée par la goethite, α-FeOOH. Elle contient aussi des proportions plus ou moins grandes d'oxydes de manganèse (asbolane, lithiophorite, birnessite, cryptomélane, ramsdellite, todrokite), d'hématite (α-Fe_2O_3), de maghémite (γ-Fe_2O_3), de magnétite (Fe_3O_4), de chromite ($FeCr_2O_4$), de gibbsite ($Al(OH)_3$), et de phyllosilicates résiduels (serpentines et talcs). Les teneurs en Ni dans ces horizons latéritiques sont souvent de l'ordre de 1 %pds Ni, mais les minerais dits latéritiques peuvent atteindre plus de 1,6 % pds Ni (Brand et al., 1998).

Les processus d'altération et d'érosion actuels de ces massifs ultrabasiques altérés, sont susceptibles de charger les eaux de pluies des bassins versants en aval des mangroves, de particules enrichies en ETM (*Figure I-6*). **A cet égard, Marchand et al. (2012) montrent que les concentrations de Ni dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie, sont 10 à 100 fois supérieure en aval de massifs ultrabasiques, à celle en aval de massifs qui ne sont pas constitués de roches ultrabasiques.**

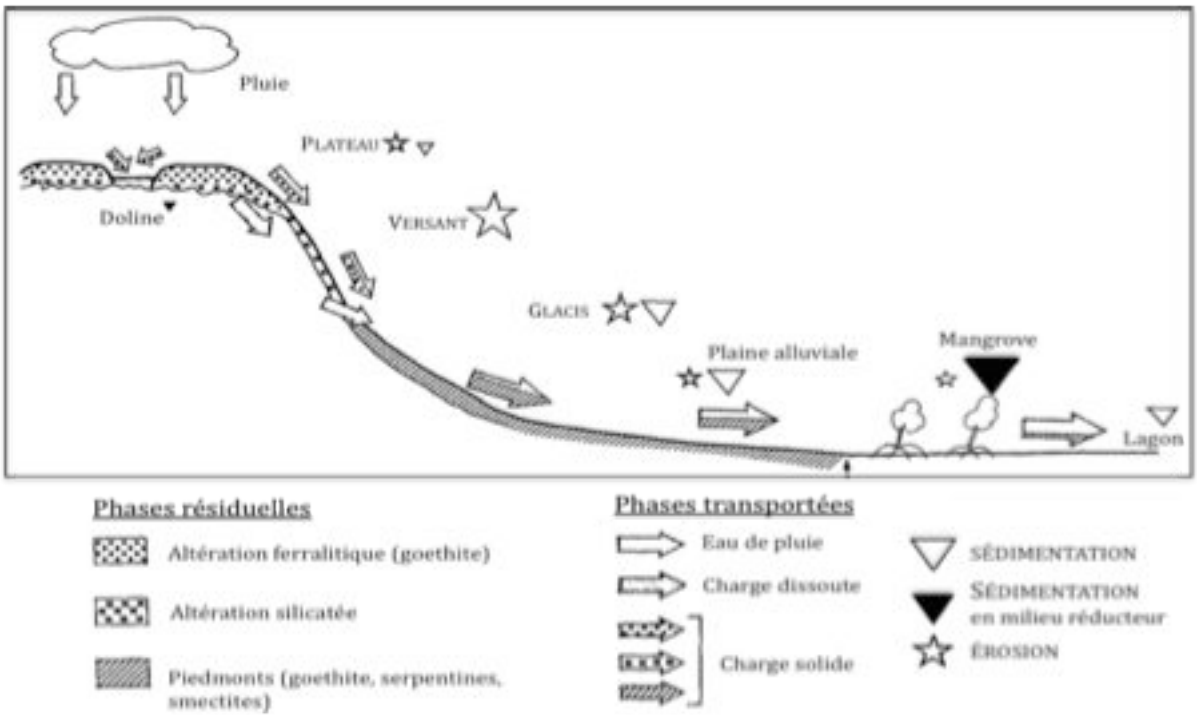


Figure I-6 : *Schéma simplifié du couple érosion - sédimentation en Nouvelle-Calédonie (modifié d'après Baltzer et Trecases, 1971).*

I-C.3. Pression extérieure sur les mangroves de Nouvelle-Calédonie

I-C.3.1. Pression anthropique

Exploitations minières. Les formations latéritiques développées sur les roches ultrabasiques contiennent environ 70% des ressources mondiales de nickel. La Nouvelle-Calédonie possède 30 % des réserves mondiales, ce qui fait d'elle le 3ème producteur mondial de nickel. L'intense activité minière que connaît la Nouvelle-Calédonie depuis la fin du XIXème siècle est susceptible d'avoir amplifié les processus naturels d'érosion : 160 millions de tonnes de minerai ont été extraits, ce qui représente environ 300 millions de m^3 de stériles latéritiques qui ont été remaniés. L'impact de l'activité minière sur les mangroves autour de l'île n'a pas été évalué. On estime néanmoins que quarante cours d'eau et, indirectement, les marais à mangroves autour des estuaires, en aval, sont touchés par l'activité (Bird et al. 1984).

Aménagement du territoire. Une des principales sources de dégradation des mangroves provient d'abord d'une pression démographique grandissante sur la zone côtière. En outre, les constructions de grandes infrastructures liées au transport (routes, aéroports et ports) ou au commerce (zones industrielles et commerciales) sont très souvent des projets publics qui

mobilisent des moyens importants. Ces aménagements conduisent à l'isolement ou la disparition de la mangrove. Par exemple, l'aménagement de la bande littorale dans la zone urbaine de Nouméa et la construction de certaines routes littorales sur la mer, entre 1955 et 1993, ont conduit à la destruction de 380 ha de mangroves et autres milieux biologiques (Holthus, 1997 ; Lebigre, 2006). Cette pression démographique au travers des rejets urbains peut aussi exercer un déséquilibre du fonctionnement biogéochimique des sédiments de mangrove, en venant perturber les paramètres physico-chimiques du sédiment.

La Nouvelle-Calédonie offre les conditions requises pour l'étude des effets anthropiques sur les paramètres physico-chimiques et le cycle des métaux au sein des sédiments de mangrove.

I-C.3.2. Pression climatique

La Nouvelle Calédonie subit plusieurs influences météorologiques et géographiques qui créent un climat très contrasté et irrégulier de type océanique (chaud et humide).

Il existe deux saisons principales et deux saisons de transitions (Trescases, 1975 ; Latham, 1986 ; Traoré, 2005 ; Perrier, 2005) :

- « L'été austral » (de 19 à 29 °C), de la mi-novembre à la mi-avril, correspondant à une saison chaude et humide avec de la pluie et des cyclones.

- Une première « saison de transition », de la mi-avril à la mi-mai, avec une décrue de la pluviosité.

- « L'hiver austral », de la mi-mai à la mi-septembre, avec des précipitations modérées et des températures minimales

- Et enfin une deuxième « saison de transition » (de 15 à 24°C), de la mi-septembre à la mi-novembre, saison sèche avec une hausse des températuree.

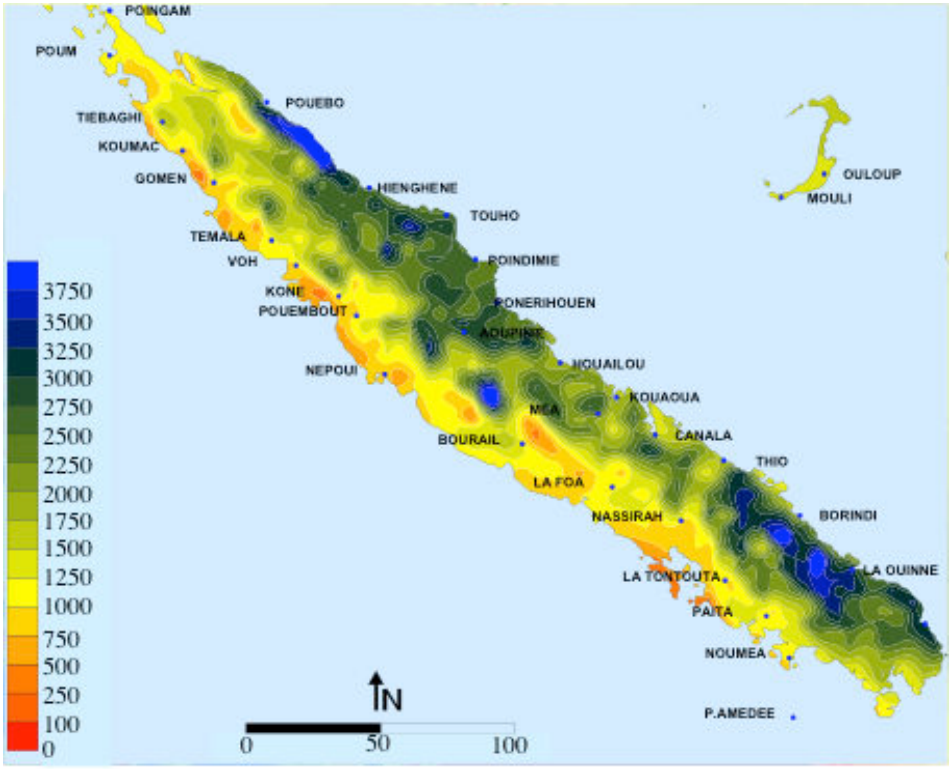


Figure I-7 : *Carte des moyennes annuelles de précipitations en mm, reconstituée par la méthode Aurelhy sur la période 1971-2000 au pas de 4 km (isohyètes tous les 250 mm). D'après Météo France (2004).*

Conditionnées par le phénomène ENSO (El Niño Southern Oscillation), les précipitations en Nouvelle-Calédonie sont très variables d'une saison à une autre, voire même d'une année à une autre (Maitrepierre, 2004 ; Perrier, 2005).

Le niveau de précipitation annuel moyen en Nouvelle-Calédonie est d'environ 1700 mm avec une température moyenne annuelle de 22°C. Il existe cependant un écart important d'une région à une autre, avec moins de 1000 mm/an pour certains secteurs de la côte Ouest, à plus de 4000 mm/an au voisinage des sommets les plus élevés (Mont-Panié, Mont Humboldt, Mont Kouakoué ; *Figure I-7*). Plus spécifiquement, la grande variabilité spatiale intimement liée au relief très contrasté entre la façade Ouest et la façade Est (Roche, 2001), conduit à une précipitation plus importante sur la façade Est de la Nouvelle-Calédonie que celle de la façade Ouest. Le chapelet de Klippes ultrabasiques situé le long de la façade Ouest joue un rôle de barrière naturelle. Les pluies venant du Sud-Est précipitent fortement sur la façade Est. Au cours du franchissement des massifs ultrabasiques vers l'ouest, les nuages libèrent leur eau, produisant d'importantes précipitations depuis la base jusque sur les parties hautes des massifs pour enfin redescendre moins chargés en pluie sur la façade Ouest (Latham, 1986).

Ainsi, la côte ouest de l'île principale est caractérisée par un climat tropical semi-aride (*Figure I-7*).

D'autre part, les massifs ophiolitiques sont également caractérisés par une variation importante des régimes de précipitations : le grand massif péridotitique du Sud est le plus arrosé, avec 2000 mm/an et des maxima à 4000 mm/an au-dessus de 1000 m d'altitude (Moniod *et al*., 1968), tandis que les klippes de la côte ouest reçoivent environ 1700mm d'eau par an en moyenne.

Le régime hydrologique des rivières calédoniennes est caractérisé par des crues très violentes de courte durée et des étiages très importants de longue durée. Il en résulte des crues soudaines, tout au long de l'année, pendant lesquelles la majorité du transport sédimentaire a lieu. Le potentiel élevé d'érosion des sols conjugué à d'importants événements pluviométriques, amènent les cours d'eau à transporter des charges élevées en sédiment.

Enfin, le phénomène « El Niño Southern Oscillation » et plus particulièrement la zone de convergence intertropicale (ZCIT) influence le niveau d'activité cyclonique (Roche, 2001). Les cyclones sont suffisamment fréquents en Nouvelle-Calédonie pour avoir un impact sur la distribution et le fonctionnement des mangroves, en effet, durant ces 25 dernières années, il y a eut 6 passages cycloniques dans le sud du territoire et 11 passages dans le nord. Par exemple, le cyclone *Erica,* en 2004, a largement affecté la mangrove de Ouémo à Nouméa. Outre l'impact direct de destruction dû à la force des houles cycloniques, les cyclones induisent une forte sédimentation en zone lagunaire au débouché des rivières, particulièrement dans les bassins versants touchés par l'exploitation minière.

Du fait de sa position à l'interface entre Terre et Mer, la mangrove de Nouvelle-Calédonie subit de fortes pressions environnementales naturelles à la faveur d'épisodes climatiques violents (orages et tempêtes tropicaux, cyclones), moteur de flux importants de métaux en provenance des couvertures d'altération latéritiques. Ce phénomène peut également être accentué par le fort taux de résidus remaniés par les exploitations minières (Fernandez et al., 2006).

Chapitre II : Sites d'études, échantillonnages et démarches analytiques

Chapitre II : Sites d'études, échantillonnage et démarche analytique

II-A. Sites d'études et échantillonnage

II-A.1. Mangroves de la baie de Vavouto

Localisation et description de la zone d'étude

La mangrove étudiée se situe au Nord-Ouest de la Nouvelle Calédonie, à 270 km au nord de Nouméa, au nord de Koné et au sud de Voh. Elle se développe en aval du massif ultrabasique du Koniambo, qui s'étend sur 20 km de long (orienté NW-SE) et sur 6 à 10 km de large avec une altitude maximale de 930 m. Le socle du massif est constitué pour l'essentiel de harzburgite, avec des intrusions de dunite et de gabbro, et repose sur un substrat d'origine basaltique (Fandeur, 2009). Le massif est latéritisé sur environ 21km^2. Il forme deux bassins versants à l'Ouest (rivières Pandanus et Taléa) et un bassin versant à l'Est, Voh (215km^2), Le bassin de la Taléa est constitué des 2 sous-bassins de la Rivière Coco (Creek Coco) (41,5 km^2) et de la Rivière Mine (Creek Mine) (9,5 km^2) (Etude d'impact environnemental et social, Projet Koniambo, 2005).

Climat de la zone d'étude

A l'échelle de notre zone d'étude (le massif du Koniambo), la température et la pluviométrie varient beaucoup. Sur la partie sommitale (930m), on mesure une moyenne de 270mm de pluie avec une température de 27°C en février (mois le plus humide) et de 45mm de pluie avec 21°C en septembre (mois le plus sec).

La répartition saisonnière est caractérisée par un maximum pendant les 3 premiers mois de l'année. La pluviométrie annuelle moyenne sur le massif du Koniambo est de 2200 mm avec une variabilité interannuelle pouvant être très importante (à Koné : 1970 mm en 1999 et 770 mm en 2001). Les quantités de précipitation et les températures varient en fonction de l'altitude et des saisons. La comparaison des taux d'évapotranspiration et de la pluviométrie mensuelle fait ressortir un déficit en eau entre septembre et décembre. Les précipitations sont très variables et quelques événements pluvieux majeurs peuvent être responsables de la précipitation totale enregistrée dans un mois donné.

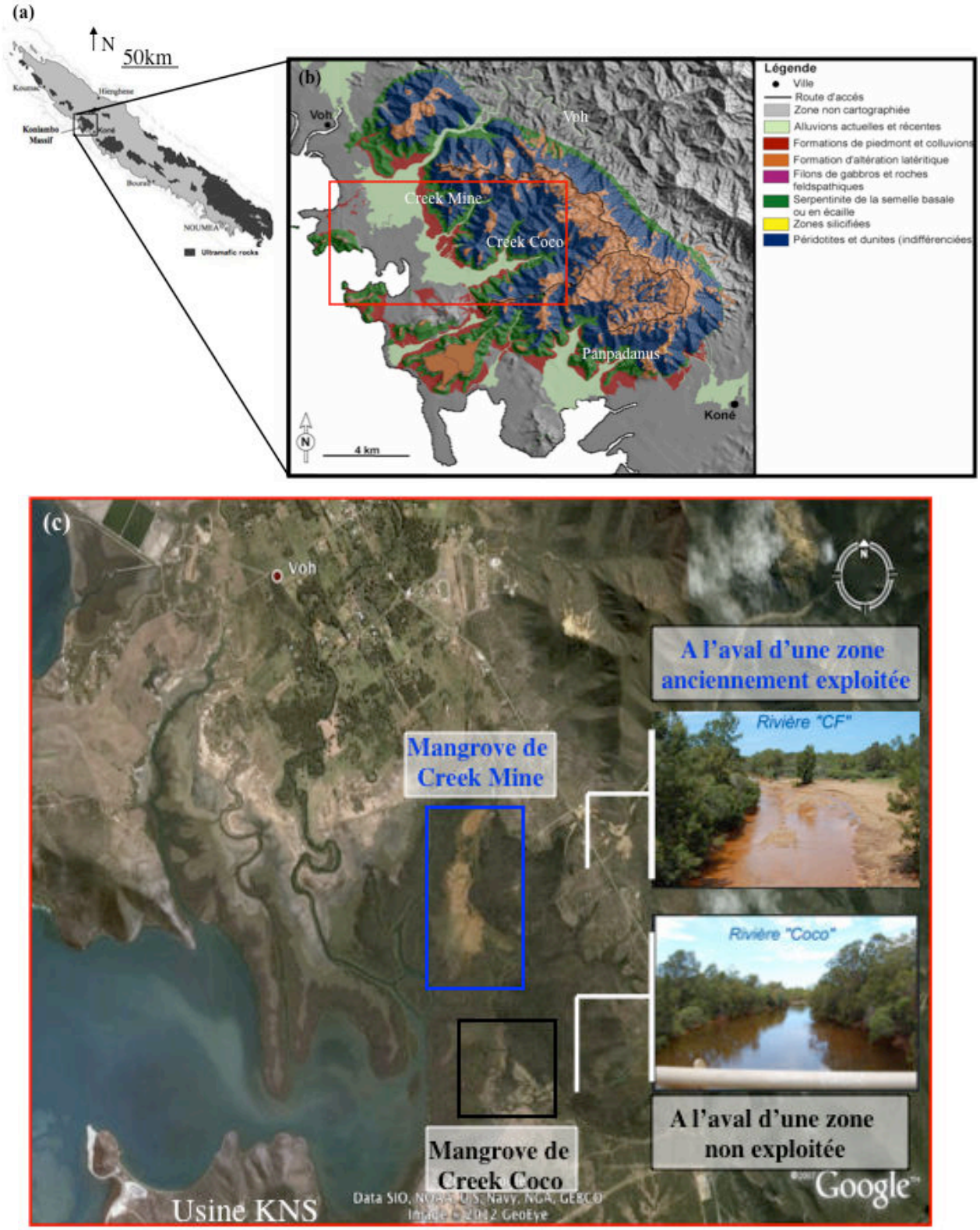


Figure II-1 : *(a) Localisation de la baie de Vavouto située en aval du massif ultrabasique du Koniambo. (b) Localisation des bassins versants du massif du Koniambo. (c) Les deux sites étudiés sont également localisés, avec d'une part la mangrove de dite « de référence » (en bleu ; en aval de creek Coco), et d'autre part la mangrove potentiellement sous la pression d'une ancienne intense exploitation minière (en rouge ; en aval de creek Mine).*

Contexte de la zone d'étude

Le projet d'exploitation des latérites du massif du Koniambo prévoit plus de 450 millions de tonnes de minerais exploitables (titrant entre 1,5 et 3,5 %) sur une durée initiale de 25 ans, avec un prolongement possible au-delà de 50 ans. Les carrières prévues dans le plan d'exploitation à 25 ans ont une emprise sur l'ensemble des basins versants, mais les données recueillies dans le cadre de l'étude d'impact environnementale de 2005, soulignent que la position géographique par rapport au site prochainement exploité et le faible débit (faible dilution), font de Creek Coco et de Creek Mine, les sources potentielles de pollution les plus préoccupantes pour la mangrove. Une première exploitation minière du massif du Koniambo a déjà été réalisée par Falconbrige dans les années 1980 à 1990. Cette dernière exploitait la partie du massif située sur le bassin versant de Creek Mine. L'exploitation minière peut donc avoir affecté la mangrove alimentée par ce bassin versant. Au contraire, Creek Coco n'a subi aucun apport en métaux qui serait d'origine anthropique car aucune carrière n'a été exploitée à cet endroit durant tout le XXe siècle. La présence éventuelle d'ETM le long de ce bassin versant et dans la mangrove alimentée par celui-ci, est principalement contrôlée par l'érosion naturelle, accentuée par les fortes dépressions et les cyclones.

Ainsi, la zone d'étude est naturellement divisée en deux sites (*Figure II-1*) :

- un premier site correspondant à une zone de la mangrove alimentée par un système fluvial encore non affecté par l'exploitation minière (rivière Coco / Creek Coco), appelé mangrove de référence

- et un second site correspondant à une zone de la mangrove alimentée par un réseau fluvial situé au niveau d'une ancienne zone d'exploitation des minerais nickélifères (rivière CF / Creek Mine), appelé mangrove de Creek Mine

Sur le terrain, ces deux sites se distinguent visuellement. En effet, en période de crue, la rivière CF de Creek Mine est particulièrement enrichie de matières en suspensions, tandis que la rivière Coco de Creek Coco est moins turbide (*Figure II-1*). Plus spécifiquement, les sédiments en surface de la mangrove sous influence minière se distinguent de la mangrove de référence par des sédiments de couleur rouge (*Figure II-2*).

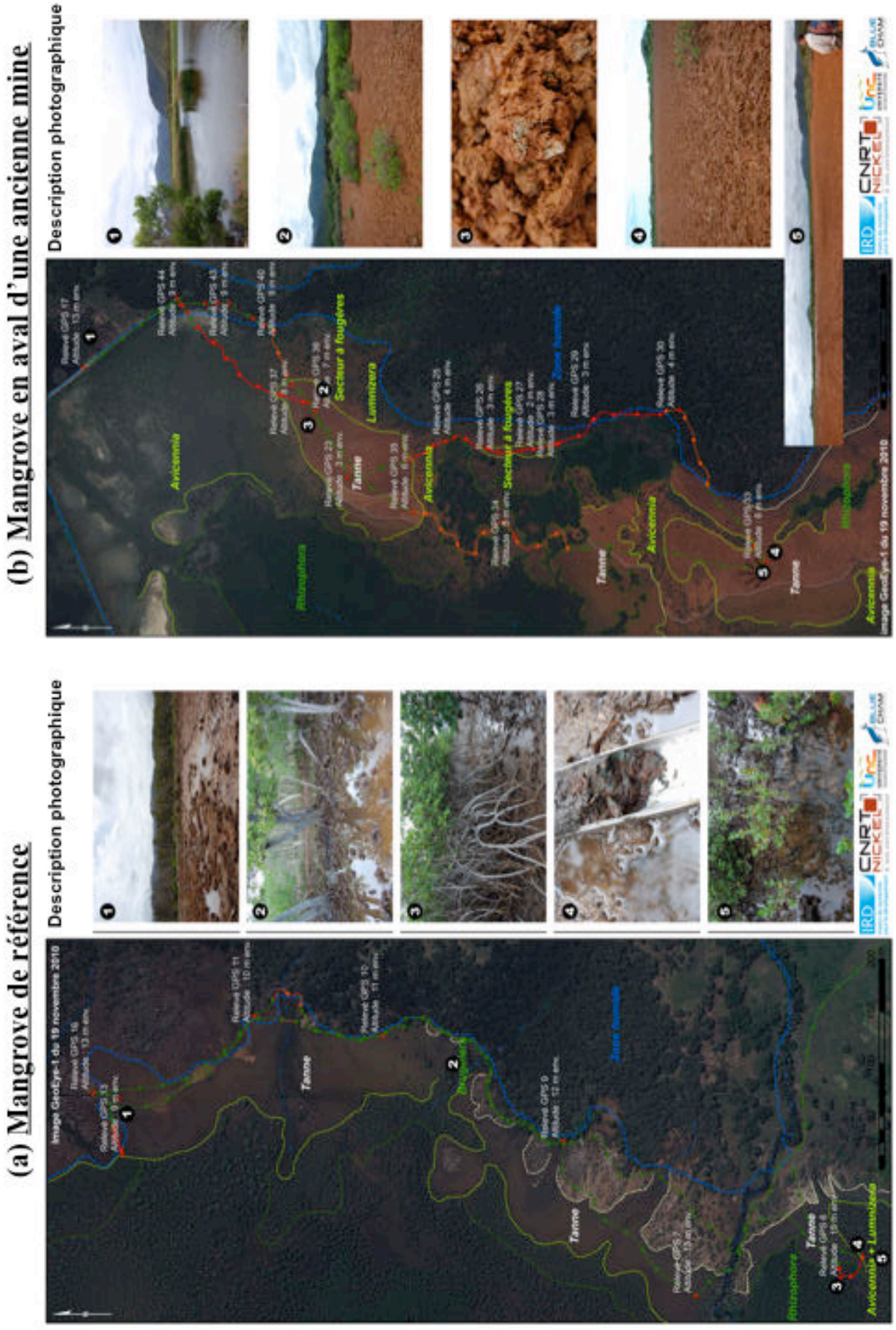


Figure II-2 : *Localisation et description photographique des différentes zonation constitutives (Tannes, Avicennia et Rhizophora) de la mangrove de référence (a) et de la mangrove en aval de l'ancienne exploitation minière (b). (Image Bluecham)*

Ces deux sites d'études ont étés sélectionnés grâce à la cartographie effectuée lors du projet « Facteurs de minéralisation Ni/Co des latérites » (coordination E. Fritsch) du programme Centre National de Recherche Technologique (CNRT) « Nickel et son environnement »), et après visites préliminaires de la zone. Sur chaque site, l'homogénéité latérale des horizons du sédiment et des conditions d'oxydo-réduction a été vérifiée, afin que les points de prélèvements soient représentatifs de l'ensemble des deux secteurs étudiés.

Intérêt des sites d'études

L'intérêt de ces sites d'études est double :

- premièrement, l'étude de la mangrove de référence (Creek Coco), permet de comprendre le cycle biogéochimique naturel du fer et des ETM au pied d'un massif ultrabasique, pour chacune des zones caractéristiques se développant le long de l'estran : les tannes, les forêts à *Avicennia* et les forêts à *Rhizophora* (chacune de ces zones sont cartographiées en *Figure II-2*). Par ailleurs, ce premier site étant situé au pied de la future exploitation de KNS, son étude permet d'établir un état des lieux, avant la mise en place de l'exploitation.

- ensuite, l'étude comparative avec la mangrove située en aval de l'ancienne exploitation minière (Creek Mine), permettra d'évaluer les éventuelles perturbations du cycle des éléments métalliques suite à une exploitation minière.

II-A.2. Mangrove de la baie de Dumbea

Localisation et description du site d'étude

Un troisième site de mangrove a été étudié. Il est située à l'embouchure de la rivière Dumbéa, située approximativement à 15 km au nord de Nouméa. La Dumbéa est un des nombreux petits fleuves (25km de long) qui s'écoulent sur la côte ouest de la Nouvelle Calédonie, perpendiculairement aux axes de plissement et à l'allongement général de l'île. Son bassin versant couvre 200km^2, 80% de sa superficie totale s'étend sur des roches ultrabasiques et 20%, en aval, sont constitués par un ensemble plissé de roches sédimentaires (pélites calcaires et grès), volcaniques acides (rhyolites et tufs rhyolitiques) et volcaniques basiques (basalte) (Baltzer, 1969).

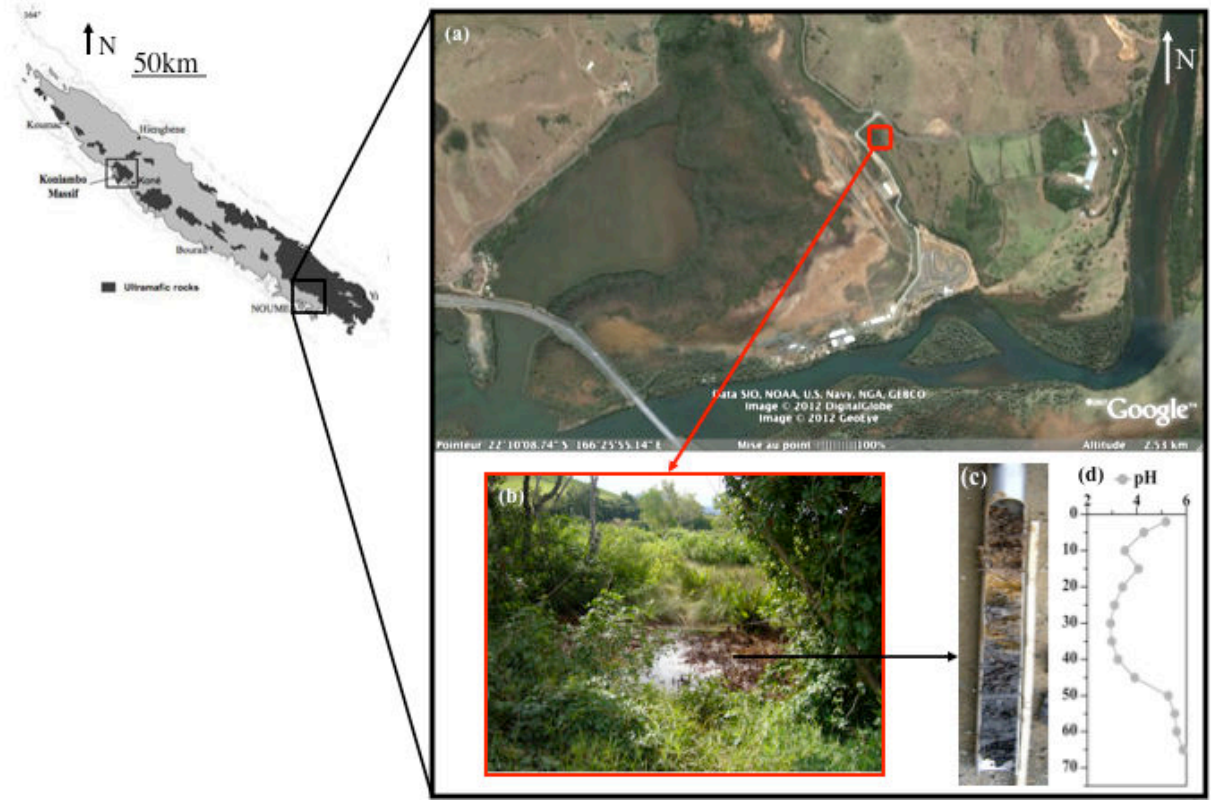


Figure II-3 : *Localisation de la baie de Dumbea, et de la zone étudiée (a). Présentation photographique de la zone étudiée (b), de la carotte de sédiment analysée (c), et profil de pH mesuré le long du profil sédimentaire (d).*

Climat de la zone d'étude

Dumbea est caractérisé par une précipitation moyenne de 1109mm par an. Cependant, de par sa grande diversité géographique, cette région a une pluviosité très contrastée, pouvant varier du simple au double (de 900 mm en baie de Gadji à 2 000 mm à la Couvelée). Le mois de Septembre est le mois le plus sec (précipitations moyennes de 46 mm), tandis que les le mois de Mars est recensé comme le mois le plus humide (~148 mm). La température moyenne annuelle est de 23°C, avec un maximum au mois de février et un minimum en juillet-août.

Contexte du site d'étude

Au cours d'une de ses prospections sur les rives de la Haute-Dumbéa, Jules Garnier découvre, le 24 septembre 1864, des roches enrichies en nickel, les garniérites. La fièvre du nickel s'empare alors des pionniers et de nombreuses mines exploitent le filon. En 1877, il en existe 17 à Dumbéa, et ces dernières sont exploitées jusqu'au milieu du 20ème siècle. Suite aux nombreuses exploitations minières, et aux intenses processus d'érosion causés par les fortes pluies caractéristiques du climat calédonien, un grand nombre de particules chargées en

éléments métalliques se sont déposés le long du rivage, et plus précisément dans la mangrove, enrichissant les sédiments en fer et en nickel (Marchand et al., 2012).

D'autre part, durant les dernières décennies, l'aménagement du territoire au sein de la baie de Dumbea, contribue à la diminution de la surface de ces mangroves impactées. La construction de routes et de parcs d'activités a notamment pour conséquence d'isoler une partie de ces mangroves, de l'influence des marées. Certaines d'entre elles sont à présent colonisées par de la végétation terrestre, et abritent des mares d'eaux saumâtres (*Figure II-3*), traduisant une évolution des conditions physico-chimique du sédiment. Cette évolution peut directement affecter le cycle des ETM potentiellement accumulés au sein de ces sédiments.

Le site choisi pour cette étude est une ancienne mangrove à *Avicennia*, isolée des marées par la construction d'une route (*Figure II-3*). Cette mangrove se distingue des mangroves de la baie de Dumbea par une forte acidité des eaux porales (pH 3-4) le long des 50 premiers centimètres de profondeur. Ces valeurs de pH sont plus classiquement mesurées lorsque les sédiments de mangrove sont soumis à des périodes d'exondation et/ou d'oxygénation plus ou moins longue, où les conditions réductrices ne sont plus permanentes, ce qui provoque l'oxydation des pyrites.

Intérêt du site d'étude

Cette mangrove, précédemment située en aval d'anciennes exploitations minières, est à présent isolée des marées. Ce site d'étude est spécifiquement choisi, afin d'étudier le devenir des métaux potentiellement piégés dans le sédiment de mangrove, au cours de l'oxydation importante de ce dernier.

II-A.3. Echantillonnage

Le sédiment est un système biphasé constitué d'une part, d'une phase solide regroupant une fraction minérale, une fraction organique, ainsi que des organismes vivants (plantes, bactéries …), et d'autre part, d'une phase liquide appelée eau interstitielle. Chacune de ces phases sont en perpétuelle interaction, et peuvent naturellement évoluer dans le temps suite à la modification d'un ou plusieurs facteurs physico-chimiques et biologiques comme l'oxygénation, la température, le pH, la compaction, la pression, la biomasse. Lorsque l'on effectue un prélèvement au sein d'un sédiment, il est particulièrement primordial préserver des conditions anoxiques, afin d'éviter l'oxydation des sulfures et du Fe(II).

L'ensemble des missions de terrain a été réalisé à la fin de la saison des pluies, pendant les périodes d'avril à mai 2011 pour les prélèvements effectués à la baie de Vavouto, et en mai 2009 pour les prélèvements effectués à Dumbea.

Concernant la mangrove de la baie de Vavouto

Pour les deux sites d'étude, l'ensemble du travail réalisé a été identiquement répété le long de trois différentes stations de prélèvements : une station dans les Tannes, une autre dans les sédiments à *Avicennia* et une dernière dans les sédiments à *Rhizophora*.

Pour chaque station, les mesures et les échantillonnages sont réalisés le long de carottes de 50 cm de profondeur. Deux séries de prélèvements de carottes ont été réalisées. Une première série a été prélevée en aérobie, tandis que la seconde a été prélevée sous flux d'azote. Chacun des prélèvements de cette seconde série a été stocké dans des flacons en verre scellés sous flux d'azote. Les échantillons ont ensuite été temporairement préservés à la température de 4°C. Au laboratoire, les échantillons solides ont été immédiatement introduits en boîte à gants sous atmosphère azotée, afin d'être séchés sous vide. Ils ont ensuite été broyés, homogénéisés et enfin stockés en conditions anoxiques. Pour chaque série, les prélèvements ont été réalisés tous les 5 cm, le long des cinquante premiers centimètres de profondeur. Ce procédé est répété pour chacun des 6 points géographiques étudiés, à l'origine de 60 prélèvements en aérobie et 60 prélèvements en anoxie.

Parallèlement aux prélèvement de la phase solide et aux mesures des paramètres physico-chimique, les eaux porales ont également été extraites des carottes de sédiments à l'aide de seringues couplées à des bougies poreuses en polypropylène de type Rhizon® (Song et al., 2003). Après avoir été collectées dans un tube PVC, chaque carotte de sédiments a été introduite dans un sac à gants sous atmosphère d'azote. Les rhizons sont insérés latéralement à travers le carottier, via des trous prépercés. Après 3 h, environ 15 ml d'eau interstitielle ont été recueillis d'une section de sédiment de 150 cm^3. Le volume ainsi extrait, est décomposé en deux fractions, la première fraction est alors acidifiée à pH 2 avec HNO_3 Suprapur® (Merck), pour la mesure de la concentration en cations dissous, alors que l'autre fraction reste brute afin de mesurer l'alcalinité, la spéciation du soufre, du fer et de l'azote, ainsi que le phosphore, les fluorures, la silice et le carbone organique dissous. Cette seconde fraction est introduite dans des flacons en verre scellés en conditions anoxiques. L'ensemble des échantillons est préservé à 4°C, puis stockés jusqu'à analyse.

Concernant la mangrove de la baie de Dumbea

Pour ce site d'étude, un seul point géographique a été sondé. Les différents prélèvements et mesures ont étés effectués le long d'une carotte de 70 cm de profondeur, et ont été réalisés selon le même procédé et les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour le prélèvement dans la baie de Vavouto.

II-B. Méthode analytique

II-B.1. Démarche analytique générale

Les paramètres physico-chimiques du sédiment ont été directement mesurés sur le terrain, durant les missions de prélèvements, tandis que les prélèvements de la fraction solide ont été analysés à l'IMPMC et à l'Université de Nouvelle Calédonie (UNC), et les prélèvements d'eaux porales ont étés analysés à dans les laboratoires de l'Institut de Recherche et Développement de Nouméa ainsi qu'au Laboratoire de Géochimie des Eaux (LGE) de l'IPGP.

Mesures des paramètres physico-chimiques in-situ

Pour l'ensemble des points géographiques étudiés, la mesure des paramètres physico-chimiques a été directement réalisée sur le terrain le long d'un premier carottage. L'ensemble des mesures est répété tous les 5 cm de 2,5 cm à 47,5 cm de profondeur. La salinité a été déterminée en utilisant un réfractomètre Atago après extraction d'une goutte d'eau interstitielle, le pH en utilisant une électrode de verre connectée à un pHmètre WTW, le potentiel redox en utilisant une électrode Pt et Ag/AgCl connectée à un pH/mV mètre WTW, puis la teneur en eau a été déduite après mesure de la masse volumique saturée et de la masse volumique sèche.

Analyses de la fraction liquide

Les analyses d'alcalinité ont été réalisées par colorimétrie, quelques heures après le prélèvement, tandis que le dosage du fer et du soufre dissous ont été réalisés 24h après les prélèvements. Les mesures de Fe^{2+} et Fe_{total} dissous, et de HS^- ont été réalisées par colorimétrie, en sac à gants. Les concentrations en SO_4^{2-} et Cl^- ont été mesurées par électrophorèse capillaire, et par chromatographie ionique. Les éléments métalliques dissous dans les différents compartiments : eaux des rivières, eaux de surface et eaux interstitielles),

sont d'abord dosés en ICP-OES, puis en ICP-MS selon les concentrations. Enfin, en vue d'une meilleure connaissance de l'ensemble des espèces qui peuvent interagir avec les cations métalliques dans la phase liquide, les nitrites, les nitrates, les phosphates, et la silice dissoute, ont été analysés par auto-analyseur Axflow et le carbone organique dissous par analyseur Shimadzu.

Analyses de la fraction organique et minérale

En premier lieu, les teneurs totales en carbone organique ont été déterminées dans la fraction solide à l'aide d'un analyseur Shimadzu. Concernant la fraction minérale, une étude chimique et minéralogique systématique a été réalisée sur l'ensemble des échantillons collectés, pour chacun des profils de sédiments. Les concentrations chimiques totales en Na, Ca, K, Mg,Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Co ont étés déterminées par Fluorescence X, tandis que la diffraction des rayons X a permis de déterminer la composition minéralogique des échantillons naturels. La conservation des conditions réductrices au cours de la diffraction des rayons X, a été réalisée grâce à un système développé par la cellule projet de l'IMPMC (non publié). Les diffractions ont étés réalisées d'une part en utilisant une anode au cobalt (λ=0,17889 nm) pour minimiser l'absorption du Fe, et d'autre part avec une anode au cuivre (λ=0,15406 nm), pour minimiser l'absorption du manganèse.

La composition chimique et minéralogique des échantillons a été déterminée en fonction de la profondeur, ce qui a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres physico-chimiques (Eh, pH, salinité) sur la dynamique de transformation des phases minérales, en localisant les fronts actifs de ces transformation. Les échantillons destinés aux analyses plus détaillées du solide ont ainsi pû être sélectionnés en fonction de la localisation des fronts redox.

Afin de déterminer les différentes familles de phyllosilicates constituant le solide, la minéralogie de la fraction inférieure à 2 µm a été étudiée, d'une part, par DRX à partir de préparations orientées et de divers traitements thermiques ou physico-chimiques adaptés à l'étude des argiles, et d'autre part, par spectroscopie infrarouge. La distribution des phases porteuses des ETM dans les échantillons naturels étudiés au cours de cette thèse, a été observée en microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, une attention particulière a été portée à l'étude de la spéciation des ETM (plus spécifiquement le Fe et le Ni) dans la fraction solide par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*).

Les techniques analytiques conventionnelles utilisées dans le cadre de cette étude sont bien connues et leurs principes de fonctionnement bien documentés dans la littérature. Les aspects instrumentaux ne sont donc pas détaillés ici, cependant l'ensemble des protocoles et conditions expérimentales de ces différentes techniques analytiques sont détaillés dans les articles et annexes correspondants des chapitres III à VI.

En revanche, l'analyse des données de spectroscopie d'absorptions des rayons X est relativement complexe. Cette technique représente une grande part de cette étude. Il semble donc justifié de détailler quelques aspects de la méthodologie adaptée.

II-B.2. Spéciation par spectroscopie d'absorption à rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) est une technique exploitant le rayonnement synchrotron et pouvant donner des informations sur l'état d'oxydation ainsi que la structure locale (nature et nombre de voisins, distances interatomiques) d'un élément spécifique. Le principe de cette technique, ainsi que la méthodologie utilisée pour identifier les différentes spéciations d'un élément chimique dans un échantillon naturel et quantifier les proportions de chacune de ces spéciations, est abordé dans la partie ci-dessous.

II-B.2.1. Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption des rayons X repose sur la propriété des atomes à absorber les rayons X lorsque ces derniers ont une énergie proche de l'énergie de liaison des électrons des couches électroniques proches du noyau (Teo, 1986). Cette technique consiste donc à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X incident. Ce coefficient d'absorption est lui-même déduit de la mesure de l'intensité du signal en sortie de l'échantillon, *c.a.d.* soit l'intensité des rayons X transmis, soit celle de la fluorescence émise en conséquence de l'absorption.

Dans une expérience d'absorption des rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X dont l'énergie varie au voisinage du seuil d'absorption de l'atome que l'on souhaite étudier. Il existe plusieurs seuils d'absorption, le seuil K correspond à l'énergie qui induit une transition d'un niveau de cœur 1s vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. L'énergie de ce seuil K est spécifique de chaque élément, par exemple celui du fer est à 7112 eV alors que celui du nickel est à 8333 eV.

La *Figure II-4* représente un spectre d'absorption au seuil K du Ni (éjection d'un électron de la couche 1s) d'un échantillon de saponite synthétique. Deux régions spectrales se distinguent, en fonction de la gamme d'énergie des rayons X par rapport à l'énergie de liaison des électrons des couches électroniques proches du noyau. Le spectre XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structures) et le spectre EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structures)

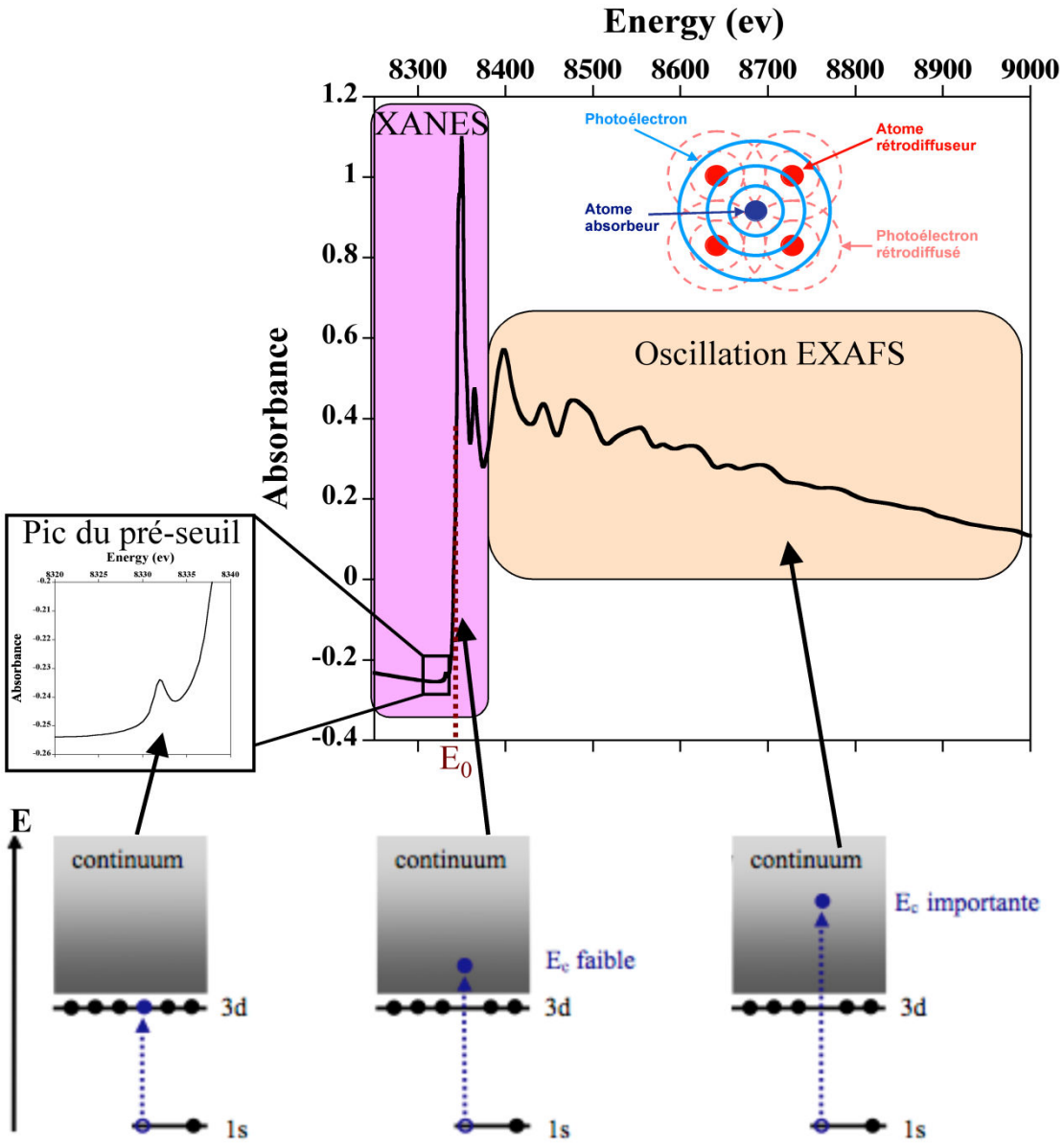


Figure II-4 : *Schématisation des différentes régions spectrales composant un spectre d'absorption des rayons X au seuil K du Ni, du composé de référence de saponite synthétique.*

Le spectre XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) correspond à la partie du spectre qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au-dessus. Le spectre XANES est composé d'une part du pré-seuil, et d'autre part du seuil et du post-seuil.

La région du pré-seuil se situe où l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié (E_0). Dans cette gamme énergétique, les électrons de cœur peuvent être excités vers les premiers états électroniques vides ou partiellement remplis. Lorsque l'énergie des rayons X émis atteint l'énergie d'ionisation (énergie du seuil d'absorption), l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron de cœur vers le continuum, se traduisant par une brusque augmentation du coefficient d'absorption. L'électron éjecté, appelé photoélectron, possède une énergie cinétique $Ec = E - E_0$ (pour un photon incident d'énergie E et une énergie de seuil E_0) qui reste faible dans la région du post-seuil, et est principalement soumis à de la diffusion multiple par les atomes voisins.

La position du seuil dans le spectre XANES est particulièrement sensible au degré d'oxydation de l'élément analysé, ainsi qu'à la nature et la géométrie du site autour de cet atome (site tétraédrique ou octaédrique par exemple). Ainsi, pour certains éléments, les spectres XANES sont suffisamment caractéristiques pour permettre une bonne approche de la spéciation, en termes de redox (Morin et al. 2003) et de coordinance (Miot et al. 2009 ; Fandeur et al. 2009 ; Reiche et al. 2001).

Le spectre EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) correspond à la partie du spectre qui s'étend de 50 eV jusqu'à plus de 1000 eV au-delà du seuil. Dans cette gamme d'énergie, le photoélectron est doté d'une énergie cinétique plus élevée que dans la région du seuil. Ces photoélectrons peuvent être modélisés par une onde électronique sphérique, qui se propage à partir de l'atome absorbeur. En l'absence de voisins (atomes isolés), le coefficient d'absorption décroît de manière monotone après le seuil, tandis que dans un solide, l'onde électronique sortante de l'atome central peut interférer avec celles rétrodiffusées par les atomes voisins. Ces interférences se traduisent sur le coefficient d'absorption par la présence d'oscillations appelées oscillations EXAFS. Ce spectre est donc particulièrement sensible à l'environnement atomique de l'atome absorbeur, principalement aux distance interatomiques entre l'atome absorbeur et ses voisins, au nombre d'atomes voisins, et dans une moindre mesure, à la nature des voisins ($\Delta Z > 10$).

Les énergies de liaison des électrons étant caractéristiques du numéro atomique, la spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique chimiquement sélective. Elle permet ainsi de sonder spécifiquement l'environnement atomique de l'élément chimique d'intérêt, et ceci même pour de très faibles concentrations (> 1-100 ppm) et quelle que soit la cristallinité de la phase qui porte cet élément, et indépendamment de la présence d'autres

éléments. Par exemple, si l'environnement local du nickel est différent d'une phase minérale à une autre, les signaux EXAFS correspondants sont différents.

II-B.2.2. Intérêt de la spectroscopie XANES et EXAFS pour l'étude de la spéciation des ETM dans la fraction solide des sédiments de mangrove

Les travaux portant sur l'étude de la spéciation des ETM dans les sédiments de mangrove jusqu'à maintenant été basés sur des attaques chimiques sélectives. Cependant, les protocoles d'extractions séquentielles comportent des limites expérimentales quant à leurs aptitudes à permettre d'atteindre la localisation des ETM dans les différents compartiments du sédiment. Ces limites dépendent d'une part des protocoles, mais également de la composition du sédiment étudié. Par exemple, au cours d'une attaque chimique, certaines études ont montré l'existence de phénomènes de refixation des ETM extraits (Belzile et al., 1989 ; Bermond et al., 1990, 1992 ; Khebioan et al., 1987 ; Nirel et al. 1990 ; Rendell et al. 1980), ces phénomènes risquent d'être particulièrement accentués dans les sédiments de mangrove riches en petites particules de fortes réactivité de surface, tels que les phyllosilicates. D'autre part, la non sélectivité des différents réactifs chimiques (Rendell al., 1980; Auliitia et al., 1988 ; Whalley et al., 1983) peut induire des effets de dissolution, particulièrement dans un sédiment potentiellement constitué de phases sensibles aux conditions oxydantes, tels que les sulfures de fer (FeS), suspectés dans les sédiments de mangrove.

Du fait de ces limitations, nous proposons ici d'explorer la localisation du fer et des ETM dans la fraction solide des sédiments de mangrove via la spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette technique, comportant ses propres limites, est utilisée pour la première fois pour investiguer la spéciation des ETM au sein des sédiments de mangrove. Elle est utilisée dans l'objectif de compléter l'ensemble des observations déjà soulignées dans la littérature, par les attaques chimiques sélectives. L'avantage de l'étude de la spéciation par spectroscopie d'absorption des rayons X est de pouvoir distinguer différentes structures locales autour de l'élément d'intérêt, incluant des espèces adsorbées sur des surface et des phases nanocristallines ou amorphes. Elle permet également de déterminer l'environnement structural des différents états redox de l'élément chimique étudié. La spectroscopie d'absorption des rayons X peut donc apporter des informations supplémentaires dans l'étude de la spéciation des ETM dans les sédiments de mangrove. Cependant, à titre d'exemple, Ostergren et al. (1998) ont calculé une incertitude variant de ±5% à ±25% pour l'analyse quantitative de spectres EXAFS enregistrés au seuil L_{III} du plomb, dans le cas d'un sol

contaminé par cet élément. Il est donc important de rester critique envers l'interprétation des spectres EXAFS et XANES, et de coupler cette technique avec d'autres méthodes chimiques et minéralogiques, en particulier la microscopie électronique, pour caractériser au mieux la chimie locale des systèmes.

L'avantage principal de l'utilisation de la spectroscopie EXAFS dans cette étude est qu'elle a déjà montré son intérêt pour distinguer les modes d'associations du nickel avec les différentes espèces minérales caractéristiques des régolithes latéritiques nickélifères, et plus particulièrement pour les latérites de Nouvelle-Calédonie, telles que celles du massif du Koniambo (Dublet et al., 2012 ; Dublet, 2012). Cette étude apporte une connaissance approfondie de la cristallochimie du Ni dans les minéraux hérités de l'altération des massifs ultrabasiques, qui viennent enrichir le sédiment des mangroves via le transport fluvial. Ces auteurs démontrent que, la spectroscopie EXAFS permet de distinguer le nickel présent dans les oxydes de manganèse, du nickel associé aux oxydes de fer, ainsi que de celui incorporé dans les phyllosilicates (Manceau et al., 2000 ; Dublet et al., 2011). D'autre part, la spectroscopie EXAFS permet notamment de souligner les modes de substitution atomique et les effets direct de cette substitution sur la structure du minéral. Par exemple, elle a permis de montrer que l'incorporation du nickel dans la goethite était possible par substitution de Fe^{3+} par Ni^{2+} (Singh et al., 2000 et 2002; Carvalho-e-Silva et al., 2003). Elle a est également permis de suspecter des différences de complexes pour le Ni adsorbés à la surface de différents types d'oxyhydroxides de fer (tel que la goethite, la ferrihydrite et l'hématite) (Arai et al., 2008).

Actuellement, peu de données existent sur la complexation du Ni par des complexes organiques (Musgrave et al. 2001; Pattanaik et al., 2007). Peu de données sont également disponibles en ce qui concerne le Ni adsorbé ou incorporé dans la structure des sulfures de fer. Cependant, compte tenu des différences structurales entre les sulfures de fer de type FeS et les pyrites (FeS_2) (Rickard et al., 2007), la spectroscopie d'absorption des rayons X devrait permettre de distinguer la proportion de Ni structural dans chacun des types de sulfures de fer. Cette étude a donc également pour objectif d'apporter des informations supplémentaires sur la cristallochimie du Ni dans les sulfures.

II-B.2.3. Analyse quantitative des spectres EXAFS par combinaison linéaire

II-B.2.3.1 Méthodologie

Les échantillons naturels de sédiments de mangrove sont susceptibles de contenir plusieurs formes chimiques (espèces) d'un même élément métallique choisi comme élément absorbeur pour l'analyse EXAFS.. Chacune de ces espèces contribue au signal EXAFS de l'échantillon total. La contribution de chacune de ces espèces au spectre EXAFS est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon. En d'autres termes, chaque spectre EXAFS d'un échantillon naturel doit pouvoir être décomposé en une combinaison linéaire de spectres EXAFS de composés de références correspondant à espèce de l'élément étudié (*Figure II-5*).

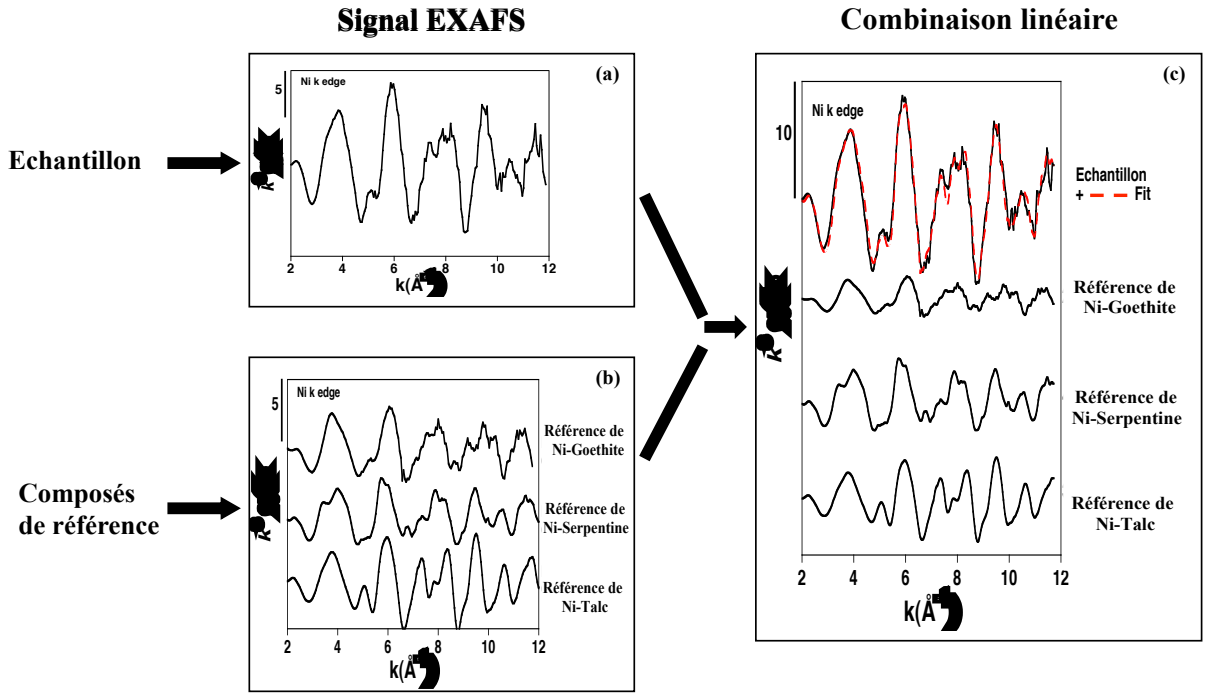


Figure II-5 : *schématisation du principe de la décomposition linéaire par moindres carrés (c) d'un spectre expérimental (a ; échantillon de sédiment de la mangrove de référence de la baie de Vavouto, prélevée à 5 cm de profondeur sous Avicennia) avec trois composés modèles de références (b ; Ni incorporé dans la structure d'une goethite, d'une serpentine et d'un talc). Le résultat de la décomposition linéaire est en rouge.*

Ainsi, la décomposition linéaire des spectres EXAFS par les spectres de référence adaptés permet de quantifier leurs contributions relatives, et ainsi d'estimer la proportion d'élément absorbeur, comme le Fe ou le Ni, total sous ses différentes formes. La qualité de la décomposition linéaire est estimée par une méthode de moindres carrés, via le paramètre NSSR ($\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$). Cette approche a déjà été largement utilisée avec succès pour quantifier la spéciation des ETM dans les sols (Ostergren al., 1999 ; Morin et al., 1999 ;

Manceau et al., 2000, 2002 ; Beauchemin et al., 2002 ; Isaure et al., 2002 ; Scheinost et al., 2002 ; Levard et al., 2009).

II-B.2.3.2. Procédure de sélection des composés de références pour les décompositions linéaires

L'analyse quantitative des spectres EXAFS d'échantillons naturels par combinaisons linéaires de composés de références, demande une grande prudence. En effet, plus le nombre de références proposées pour l'analyse des spectres EXAFS par décomposition linéaire par moindres carrés sera important, plus le bruit de fond sera mathématiquement compensé. La solution sera meilleure, mais les contributions minoritaires résultantes de cette analyse systématique n'auront probablement pas de sens physique. Il convient donc de mener ces analyses en restant critique, tant sur la nature que sur le nombre de composés de références utilisés. Par conséquence, l'ensemble des analyses réalisées dans cette étude répond à différents critères, spécifiquement choisis afin de minimiser le nombre des différents types de spéciation, tout en proposant une spéciation quantitative cohérente avec le contexte minéralogique et chimique.

Tout d'abord, pour un même seuil, l'ensemble des spectres EXAFS des sédiments de mangrove d'un même site d'étude (par exemple, l'ensemble des échantillons de la mangrove de référence de la baie de Vavouto), a été analysé par analyse en composantes principales (ACP). L'ACP a pour objectif d'estimer le nombre minimum de composantes nécessaires pour interpréter l'ensemble des spectres EXAFS (Malinowski et al., 1991 ; Wasserman et al., 1999 ; Ressler et al., 2000). Le principe de l'ACP est de ramener un nombre important de spectres EXAFS expérimentaux à un nombre réduit de spectres EXAFS synthétiques constituant des vecteurs propres qui constituent une base orthonormée du système linéaire. Ces spectres EXAFS synthétiques représentent les principales caractéristiques des spectres EXAFS étudiés mais ils peuvent être des combinaisons linéaires de spectres des composantes physiques du système. Ensuite, l'analyse par « Target Transform » (TT) d'un spectre EXAFS d'un composé de référence permet d'estimer la pertinence de ce spectre à être un vecteur de base du système, ayant cette fois un sens physique. Ainsi, il convient de rester vigilant dans l'interprétation des résultats de l'ACP, cette approche mathématique propose des composantes principales qui ne sont pas nécessairement le reflet d'une seule forme physico-chimique de l'élément étudié. Par exemple, si deux formes physico-chimiques différentes apparaissent systématiquement ensemble dans certains échantillons et sont totalement

absentes dans d'autres échantillons, et qu'en plus leurs proportions relatives varient peu, elles ne seront pas distinguées par l'analyse ACP. L'approche PCA-TT a été développée depuis plusieurs années maintenant et elle a déjà démontrée son intérêt pour l'étude des ETM dans les milieux naturels (Cf. Manceau et al., 2003 ; 2007 ; Isaure et al., 2002 ; Scheinost et al., 2002 ; Sarret et al., 2004 ; Voegelin et al., 2005 ; Jacquat et al., 2008 ; Levard et al., 2009 ; Dublet et al., 2011 ; Johnson et al., 2013).

Ensuite, des analyses par décomposition linéaire sont systématiquement testées. Le choix des composés de références structuralement les plus pertinentes, ainsi que le nombre de composantes, s'appuie sur les résultats obtenus en ACP. Cependant, dans le cas où le nombre de composantes principales est faible, et où une composante domine largement les autres, des analyses par décomposition linéaire ont été systématiquement testées, en utilisant un des composés de référence sélectionné par l'analyse ACP en association avec d'autres. La qualité des décompositions linéaires des différents couples de composés de références a ensuite été systématiquement comparée. Après cette étape systématique, la différence de qualité de décomposition linéaire a été testée avec l'ajout d'un composé de référence. Pour cette dernière étape, seuls les composés de références, expliquant plus de 10% de la spéciation de l'élément chimique, et améliorant la qualité de la décomposition linéaire de plus de 25%, ont été retenus (Ostergren et al., 1998). D'autre part, le choix des composés de références pour la résolution du spectre EXAFS d'un échantillon, est également comparé aux résultats obtenus, sur l'ensemble des échantillons présentant des caractéristiques chimiques et minéralogiques similaires.

En parallèle de l'étude des spectres EXAFS, un regard particulier est porté sur la reconstitution des transformés de fourrier. Les transformés de fourrier des spectres EXAFS traduisent le nombre et la nature et la distance interatomique des atomes voisins de l'atome absorbeur, et sont très sensibles aux interférences entre les contributions provenant de différents types de voisins. Ainsi, les décompositions linéaires ont été réalisées sur le spectres EXAFS mais le choix des combinaisons de références pour la reconstitution d'un spectre EXAFS a été validé, si la solution obtenue reproduit correctement la transformée de Fourier.

Finalement, la procédure d'analyse des spectres EXAFS par décomposition linéaire est répétée pour les spectres XANES. Le choix des références sélectionnées pour la résolution des spectres EXAFS est uniquement validé, si il explique également la structure et l'évolution des spectres XANES de l'ensemble des échantillons sélectionnés. Inversement, l'analyse des spectres XANES peut également orienter le choix des composés de références. Un regard

particulier est notamment porté sur la position du seuil qui sur l'état d'oxydation, afin de repérer la présence ou non, de composés plus ou moins réduits.

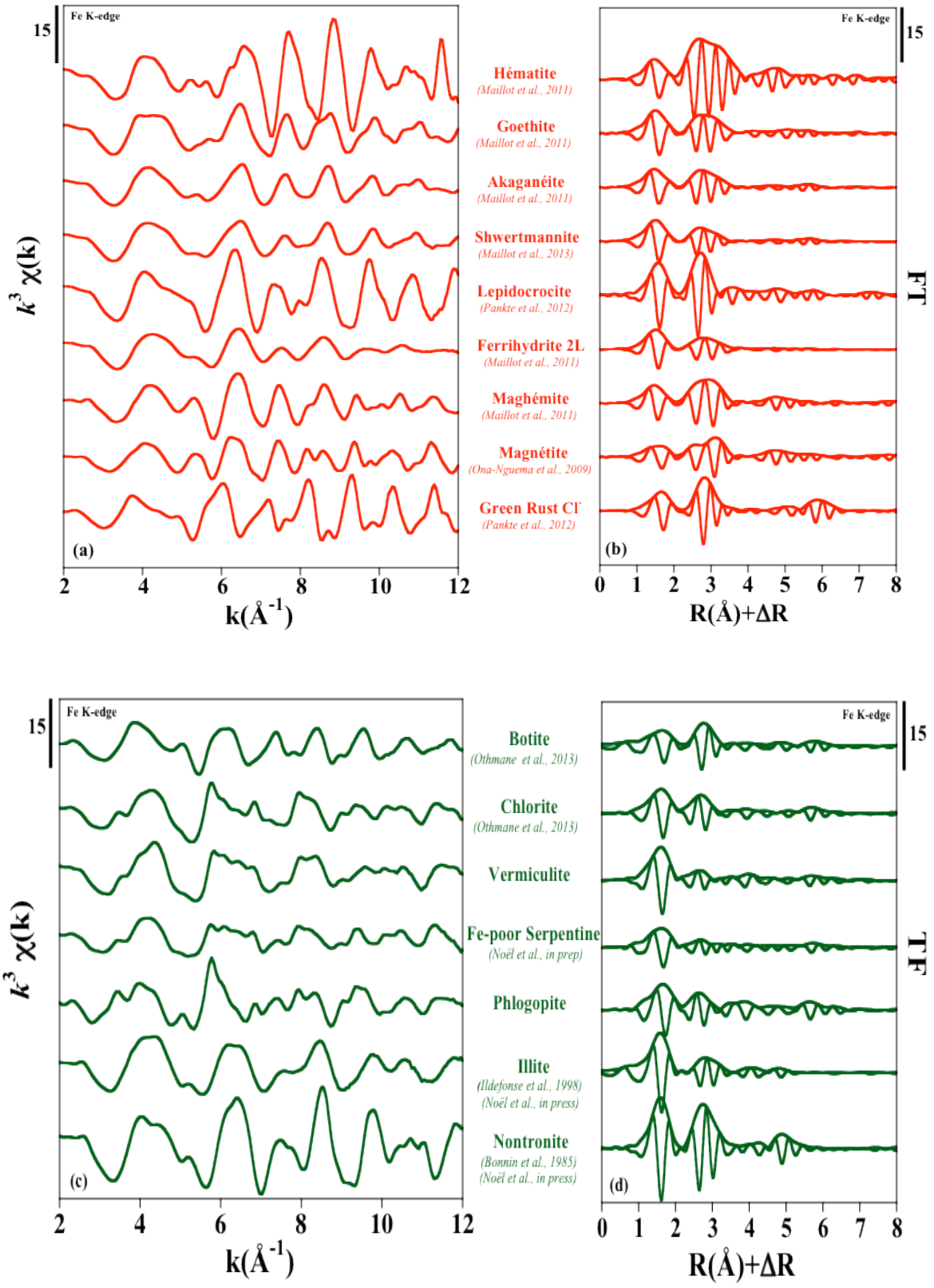
II-B.2.3.2. Base de données des composés modèles de références

Les composés de références sont choisis en fonction des observations chimiques et minéralogiques effectuées sur les échantillons analysés. Une bonne connaissance de la minéralogie des particules en provenance des massifs, ainsi que des phases minérales néoformées dans les sédiments et sols typiques de ces environnements, est également primordiale pour compléter la gamme de composés de références.

Les composés de références sont issus de synthèses de laboratoire. Divers protocoles de synthèses ont été adaptés de la littérature en fonction du composé souhaité. Les protocoles utilisés pour synthétiser les composés modèles sélectionnés sont soit décrits dans les articles référents, répertoriés en *Figure II-6* et *II-7*, soit décrits en annexes des articles figurant aux Chapitres IV à VI.

Les composés de références sont systématiquement analysés par DRX, et au MEB ou au MET, afin de contrôler leur pureté. D'autre part, la fluorescence X et l'ICP-AES ont permis de déterminer la concentration de l'élément chimique (Fe ou Ni) incorporé, adsorbé ou complexé. Enfin, ces composés de références sont ensuite analysés par spectroscopie d'absorption à rayons X.

Seuil K de Fe. Les gammes de références au seuil du Fe sont constituées d'oxyhydroxides de Fe (*Figure II-6 a et b*), de Fe incorporé dans la structure des phyllosilicates (*Figure II-6 c et d*), de Fe complexé par la matière organique, ainsi que de phosphates, carbonates et sulfures de Fe(II) crsitallisés (*Figure II-6 e et f*).


Fe K-edge
15
Hématite
(Maillot et al., 2011)
Goethite
(Maillot et al., 2011)
Akaganéite
(Maillot et al., 2011)
Shwertmannite
(Maillot et al., 2013)
Lepidocrocite
(Pankte et al., 2012)
Ferrihydrite 2L
(Maillot et al., 2011)
Maghémite
(Maillot et al., 2011)
Magnétite
(Ona-Nguema et al., 2009)
Green Rust Cl⁻
(Pankte et al., 2012)
(a)
(b)
FT
$k^3\chi(k)$
k(Å^{-1})
R(Å)+ΔR
Botite
(Othmane et al., 2013)
Chlorite
(Othmane et al., 2013)
Vermiculite
Fe-poor Serpentine
(Noël et al., in prep)
Phlogopite
Illite
(Ildefonse et al., 1998)
(Noël et al., in press)
Nontronite
(Bonnin et al., 1985)
(Noël et al., in press)
(c)
(d)

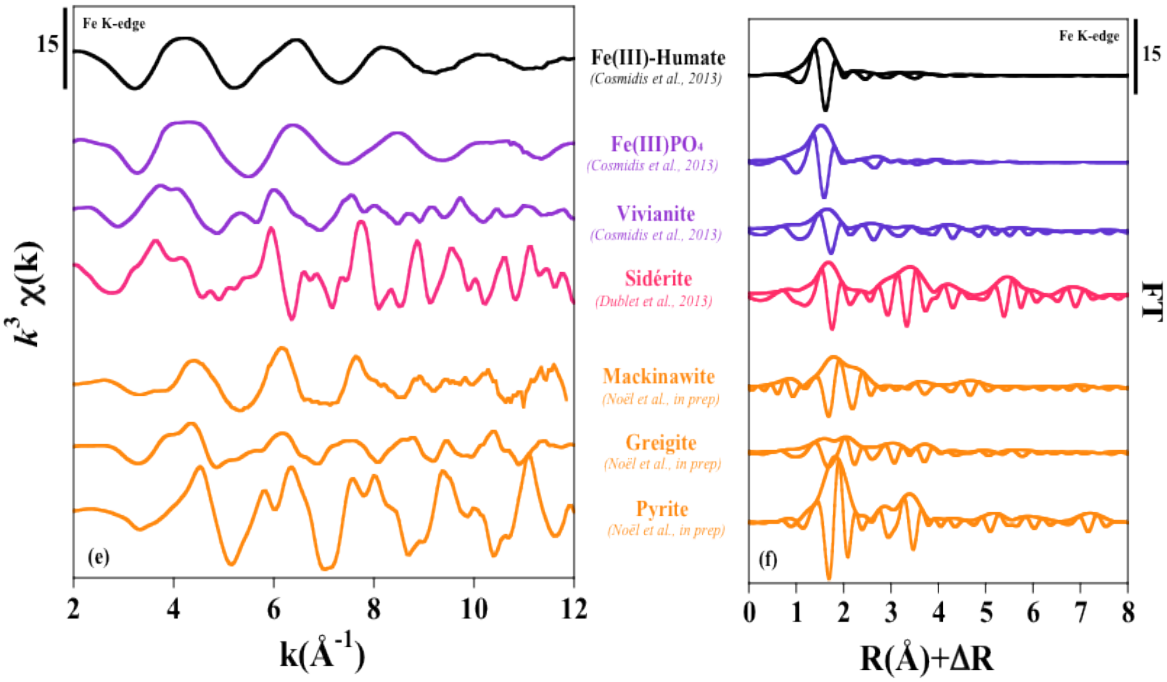
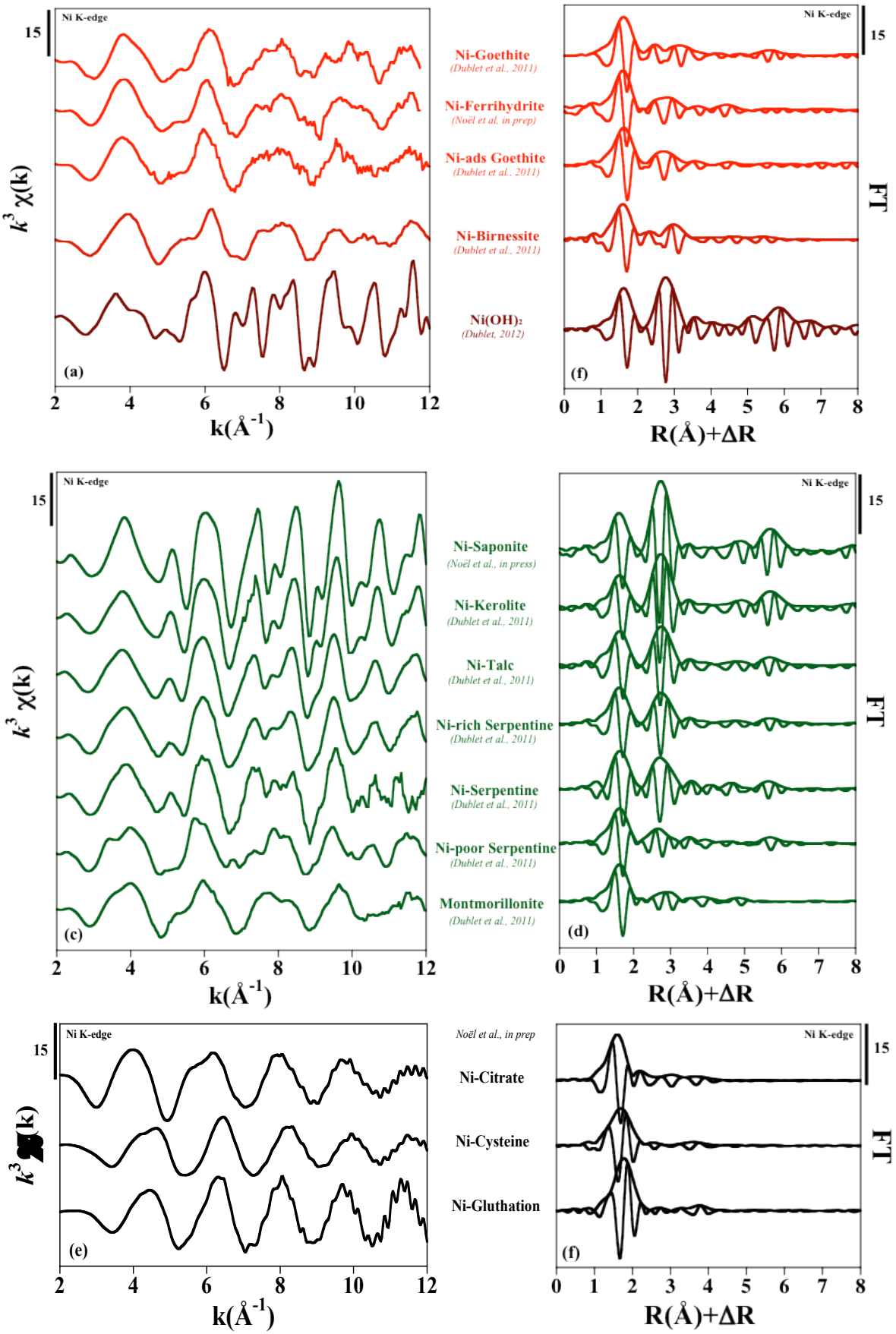


Figure II-6 : *Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Fe des composés de références utilisés dans cette étude, pour l'analyse quantitative des spectres EXAFS des échantillons naturels par combinaison linéaire par moindres carrés. Les figures de gauches (a, c, e) montrent les spectres EXAFS, tandis que celles de droite (b, d, f) présentent les transformés de fourrier correspondantes.*

Seuil K de Ni. Les gammes de références au seuil du Ni sont constituées de Ni adsorbé ou incorporé dans la structure des oxyhydroxides de Fe et les oxydes de Mn (*Figure II-7 a et b ; Dublet et al., 2011*), et de Ni incorporé dans la structure des phyllosilicates (*Figure II-7 c et d; Dublet et al., 2011*). Dans le cadre de cette étude, l'accent a été particulièrement mis sur l'enrichissement de la gamme de référence par des complexes organométalliques (*Figure II-7 e et f*), ainsi que des espèces de Ni adsorbé ou incorporé dans la structure des sulfures de fer et d'autre type de sulfures métalliques (*Figure II-7 g et h*).


Ni K-edge
15
Ni-Goethite
(Dublet et al., 2011)
Ni-Ferrihydrite
(Noël et al, in prep)
Ni-ads Goethite
(Dublet et al., 2011)
Ni-Birnessite
(Dublet et al., 2011)
Ni(OH)2
(Dublet, 2012)
(a)
(f)
k3 χ(k)
k(Å-1)
R(Å)+ΔR
FT
Ni-Saponite
(Noël et al., in press)
Ni-Kerolite
(Dublet et al., 2011)
Ni-Talc
(Dublet et al., 2011)
Ni-rich Serpentine
(Dublet et al., 2011)
Ni-Serpentine
(Dublet et al., 2011)
Ni-poor Serpentine
(Dublet et al., 2011)
Montmorillonite
(Dublet et al., 2011)
(c)
(d)
Noël et al., in prep
Ni-Citrate
Ni-Cysteine
Ni-Gluthation
(e)
(f)

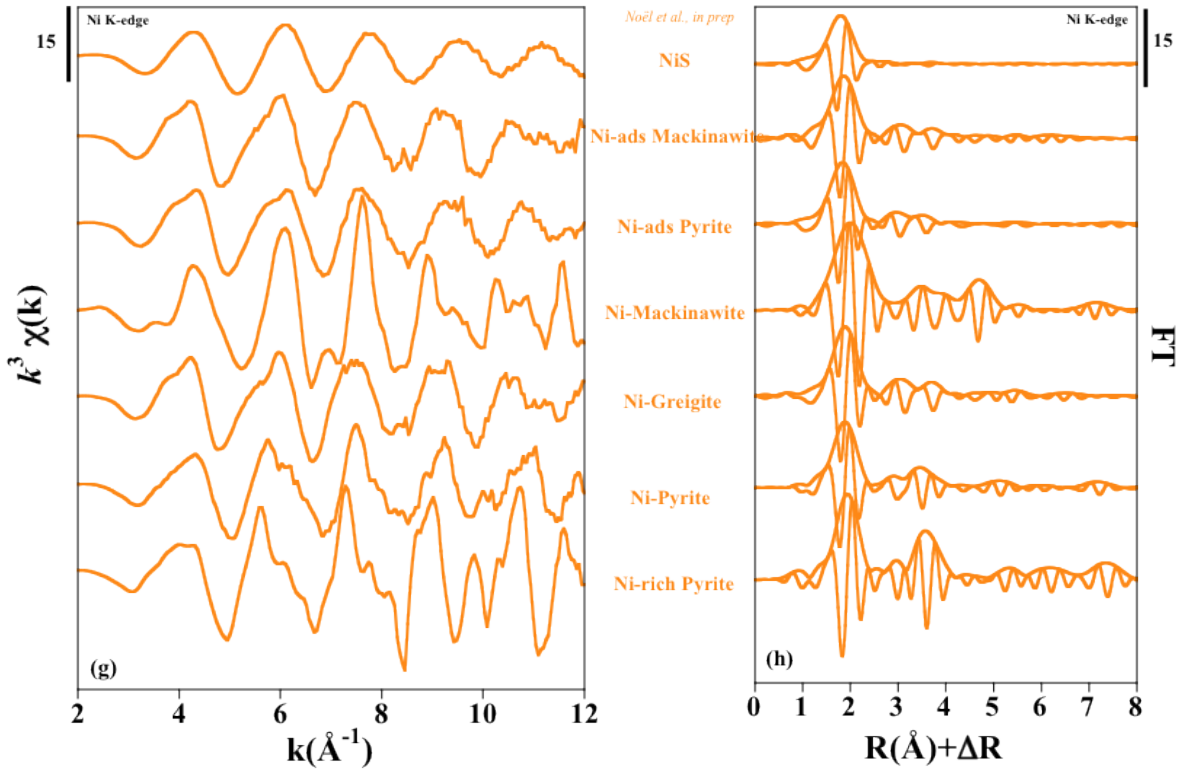


Figure II-7 : *Spectres EXAFS enregistrés au seuil K du Ni des composés de références utilisés dans cette étude, pour l'analyse quantitative des spectres EXAFS des échantillons naturels par combinaison linéaire. Les figures de gauches (a, c, e, g) montrent les spectres EXAFS, tandis que celles de droite (b, d, f, h) présentent les transformés de fourrier correspondantes.*

Chapitre III : Le cycle du fer dans les sédiments de mangrove, caractérisation des transformations minérales et des processus biogéochimiques

Chapitre III : Le cycle du fer dans les sédiments de mangrove, caractérisation des transformations minérales et des processus biogéochimiques

Intérêt et résumé de l'étude

La mangrove est un écosystème complexe caractérisé par de forts gradients spatio-temporels des paramètres physico-chimiques (teneur en eau, salinité, potentiel d'oxydoréduction, pH). Cette spécificité induit d'une part, une grande diversité des processus de décomposition des matières organiques, et d'autre part, la succession de réactions de dissolutions/précipitations des phases minérales (Cf. Chapitre I.A4). L'ensemble de ces processus est fortement susceptible d'influencer la mobilité des éléments traces métalliques dans les mangroves. Une meilleure compréhension des processus biogéochimiques se produisant dans les sédiments de mangrove, est primordial afin de mieux prédire le devenir des éléments traces métalliques dans ces écosystèmes intertidaux fragiles. Dans ce chapitre, nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux processus de transformations minéralogiques et à la compréhension des facteurs qui contrôlent leur distribution le long de l'estran.

Les processus biogéochimiques des sédiments de mangrove sont, pour une large part, représentés par les cycles d'oxydoréduction du fer et du soufre (cf. Chapitre I.A4). La sédimentation détritique des mangroves en aval de massifs ultrabasiques est dominée par des dépôts d' oxyhydroxydes de fer (Fandeur, 2009; Dublet et al., 2012). Le fer est donc l'élément chimique le plus adapté pour l'étude de la caractérisation des processus biogéochimique au sein des sédiments de mangrove. Ce chapitre est focalisé sur l'étude de la distribution et de la spéciation de Fe dans les sédiments de mangrove le long du gradient botanique et de la profondeur. La cristallochimie de Fe à été étudiée à l'aide de la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de Fe, sur les échantillons de la mangrove de la rivière Coco (mangrove de référence, cf. Chapitre II A.1) dont l'embouchure se trouve dans la baie de Vavouto.

L'analyse des spectres XANES et EXAFS montre que les minéraux ferrifères, principalement la goethite et les phyllosilicates, hérités de l'érosion des massifs latéritiques, sont les principaux porteurs de Fe dans les horizons superficiels des sédiments de mangrove. Ensuite, la cristallochimie de Fe évolue le long de l'estran et avec la profondeur, en suivant les gradients redox, dépendant des teneurs en eau de la teneur en carbone organique du sédiment.

Le long d'un transect recoupant la zone intertidale depuis la mer vers la terre, la mangrove est composée de trois principaux couverts végétaux (*Rhizophora* spp., *Avicennia marina* et les tannes), distribués en fonction de la durée d'immersion de la marée, qui impose des gradients de teneur en eau et de salinité. Cette distribution des couverts végétaux modifie en retour la teneur en matière organique des sédiments. La combinaison de ces facteurs génère de forts gradients d'oxygénation dans le sédiment, la déplétion en oxygène se développant de la surface vers la profondeur et de l'intérieur des terres vers le front de mer. Ces gradients redox, combinés avec la présence d'une forte teneur en matière organique donneuse d'électrons, permettent la dissolution réductive des oxyhydroxydes de fer et la sulfato-réduction dans les zones anoxiques et influencent ainsi fortement le devenir des phases porteuses du fer. Sous les tannes, oxique à suboxique, les phases minérales héritées de la sédimentation détritique sont peu modifiées. En revanche, dans les sédiments localisés dans les zones hydromorphes à *Avicennia* et à *Rhizophora*, où les conditions sont très rapidement anoxiques (5 à 20 cm de profondeur), les oxyhydroxydes de fer disparaissent progressivement avec la profondeur tandis que le Fe(II) et les sulfures forment essentiellement de la pyrite.

Inversement, dans la partie supérieure des sédiments sous *Avicennia* et *Rhizophora*, la présence de quantités significatives de minéraux de type ferrihydrite et de lepidocrocite ainsi que de sulfates dissous, montrent que le Fe(II) dissous et/ou les sulfures de fer s'oxydent, conduisant à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer néoformés. Cette oxydation peut être la conséquence de l'intrusion de l'eau de mer oxygénée au début de la marée haute. Ensuite, pendant les périodes de marée haute, le sédiment peut redevenir anoxique en quelques heures, ce qui conduit à une réduction de ces phases ferriques. L'absence de ferrihydrite et la plus faible proportion de lépidocrocite sous *Avicennia* par rapport à *Rhizophora*, suggère que les conditions d'oxydoréduction sont plus stables sous *Avicennia*, moins régulièrement réapprovisionné par l'eau de mer. Cette plus grande stabilité des conditions redox limiter la réoxydation des sulfures et favoriser l'évolution des oxyhydroxydes de fer nanocristallins vers la goethite. Cette différence suggère que l'intensité des cycles redox semble augmenter de manière significative le long de l'estran, des tannes vers *rhizophora*, en passant par *Avicennia*.

EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia)

Vincent Noël[1,2], Cyril Marchand[3], Farid Juillot[1,3], Georges Ona-Nguema[1], Eric Viollier[4], Gregory Marakovic[2], Luca Olivi[5], Ludovic Delbes[1], Frédéric Gelebart[1], Guillaume Morin[1]

[1] *Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

[2] *Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie*

[3] *Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia*

[4] *Laboratoire de Géochimie des Eaux, UMR 7154, Université Paris Diderot, Paris 7 and Institut de Physique du Globe (IPGP), Bâtiment Lamark, Case Postale 7052, 75205 Paris cedex 13, France*

[5] *Sincrotrone Trieste (ELETTRA), Area Science Park, Strada Statale, 34012 Basovizza, Trieste, Italy*

Corresponding author: Guillaume Morin; e-mail: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

05 August 2013

Submitted to *Geochimica Cosmochimica Acta*

ABSTRACT

Mangrove forests are the dominant intertidal ecosystem of tropical coastlines. In New Caledonia, mangroves act as a buffer zone between massive Fe lateritic deposits and a lagoon registered by UNESCO as a World Heritage site. Across the intertidal zone, mangrove is composed of three main vegetal stands (i.e. *Rhizophora* spp., *Avicennia marina* and salt flat). This botanical gradient relies on the duration of tidal immersion, which imposes gradients of pore-water salinity, oxygenation, and organic content in the sediment. In the present study, we have determined the distribution and speciation of Fe in mangrove sediments along this botanical gradient by using X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) data at the Fe K-edge. Both XANES and EXAFS data show that iron speciation strongly follows the redox boundaries marking the intertidal and depth zonations. Fe-bearing minerals eroded from lateritic outcrops, mainly Fe(III)-bearing goethite and phyllosilicates, are the major Fe hosts in the upward horizons. These mineral species progressively disappear with increasing depth where pyrite forms, in the hydromorphic *Rhizophora* and *Avicennia* zones. Sulfate reduction is not observed in the drier salt flat zone. In addition to these reduction processes, intense re-oxidation of aqueous Fe(II) and Fe-sulfides leads to the formation of ferrihydrite, lepidocrocite and likely goethite in the upper *Avicennia* and *Rhizophora* sediments. The relative proportion of the newly formed poorly ordered iron-oxyhydroxides is found to be higher in the *Rhizophora* mangrove stand, which is the closest to the shore. Tidal fluctuations may thus be a major cause for continuous Fe reduction-oxidation cycles in the vegetated mangrove stands, which could significantly affect the iron mass balance in mangrove systems.

III-1. INTRODUCTION

Mangrove forests are the dominant intertidal ecosystem of tropical coastlines, covering between 150,000 and 200,000 km^2 (Tomlinson, 1994; Valiela et al., 2001). These intertidal forests play a fundamental role in the ecological balance of these areas, having a significant impact on global carbon cycling (Bouillon et al., 2008). They also control the transfer of major and trace metals between land and sea along the tropical coastlines (Ponnamperuma, 1972; Harbison, 1986; Lacerda et al., 1995; Tam and Wong, 2000; Burton et al., 2011). Mangrove sediments are redox-stratified, with a succession of oxic, suboxic and anoxic zones, across the intertidal zone and with increasing depth along the sediments (Alongi, 1989; Kristensen et al., 1991, 1992; McKee et al., 1993). These strong redox gradients in mangrove sediments play a dominant role on the speciation and solubility of redox sensitive elements, notably iron (Torres et al., 1999; Otero et al., 2009), as well as trace metals (Clark et al., 1998; Ferreira et al., 2007; Marchand et al., 2006a, 2011a, 2011b, 2012). In these environments composed of organic-rich and water saturated sediments, anaerobic sulfate reduction is usually considered as the dominant respiration process (Alongi, 1998). However, recent studies have suggested that the role of Fe respiration in carbon oxidation may be comparable to, or higher than, sulfate reduction in Fe-rich mangrove environments (Nielsen et al., 2003; Canfield et al., 2005). These reduction reactions yield high levels of ferrous iron and sulfides into anoxic mangrove sediments, primarily under the form of pyrite (FeS_2), Fe monosulfides (FeS) being negligible, as determined by sequential extraction procedures (Holmer et al., 1994; Otero et al., 2009). These reduced Fe phases can re-oxidize upon oxygenation of the surface sediment, leading to the formation of ferric oxyhydroxides (Clark et al., 1998). For instance, based on sequential extraction procedure and Mössbauer spectroscopy analyses, lepidocrocite, and to a lesser extent goethite and ferrihydrite, were identified as the dominant ferric oxyhydroxides forming in Brazilian mangrove sediments (Otero et al., 2009). In addition, iron-rich smectites, such as nontronites have also been recognized as major Fe hosting minerals in mangrove sediments and could then also be part of the redox cycling of iron (Otero et al., 2009; De Souza-Júnior et al., 2010). Apart from these important findings, few studies have analyzed iron speciation and mineralogy in mangrove sediments as a function of the geological context, the vegetal cover and the distance to the sea, which are key parameters to better depict the biogeochemical cycling of this element at the continent/ocean interface.

For this purpose, the present study aimed at determining iron speciation in iron-rich mangrove sediments of New Caledonia, where mangroves act as a buffer zone between massive Fe lateritic deposits developed over ultramafic rocks (Becquer et al., 2001; Quantin et al., 2002) and a lagoon of over 20 000 km^2 (recently registered by UNESCO as a World Heritage site). This ecosystem is composed of different zones, each dominated by a specific botanical species, which is commonly observed in mangrove swamps throughout the world. A recent study suggest that the main factor controlling the distribution of vegetal species in mangroves in New Caledonia is the soil salinity (Marchand et al., 2011a), which in turn is controlled by the duration of tidal immersion and thus by sediments elevation (Baltzer, 1982). This distribution in the tidal area may be responsible for differences in sediment geochemistry, especially metal speciation and bioavailability, between the different parts of mangrove forests.

In the present study, X-ray absorption spectroscopy at the Fe K-edge was chosen to directly determine iron speciation in mangrove sediments because this method has demonstrated its ability at distinguishing among the wide variety of possible Fe-bearing phases, including poorly crystalline iron oxyhydroxides minerals (Maillot et al. 2011), occurring in complex heterogeneous media like sediments (O'day et al. 2004). Complemented by classical mineralogical analyses at both the macro and micro scales, the quantitative distribution of iron species is interpreted in relation with pore-water chemistry, as a function of physicochemical gradients with depth and across the intertidal zonation in order to improve our understanding of the biogeochemical cycling of this element in this peculiar intertidal ecosystem.

III-2. MATERIALS AND METHODS

III-2.1. Natural samples studied

III-2.1.1. Natural setting of the studied site

New Caledonia is located in the South-West Pacific Ocean, and extends over ~500 km long for ~50 km wide (*Figure III-1a*). The climate of the main island (20°S–23°S) is tropical and it is semi-arid along the west coast, where the mangrove studied here develops (Maitrepierre, 2004). The sampling campaign was performed at the end of the rainy season in May 2011.

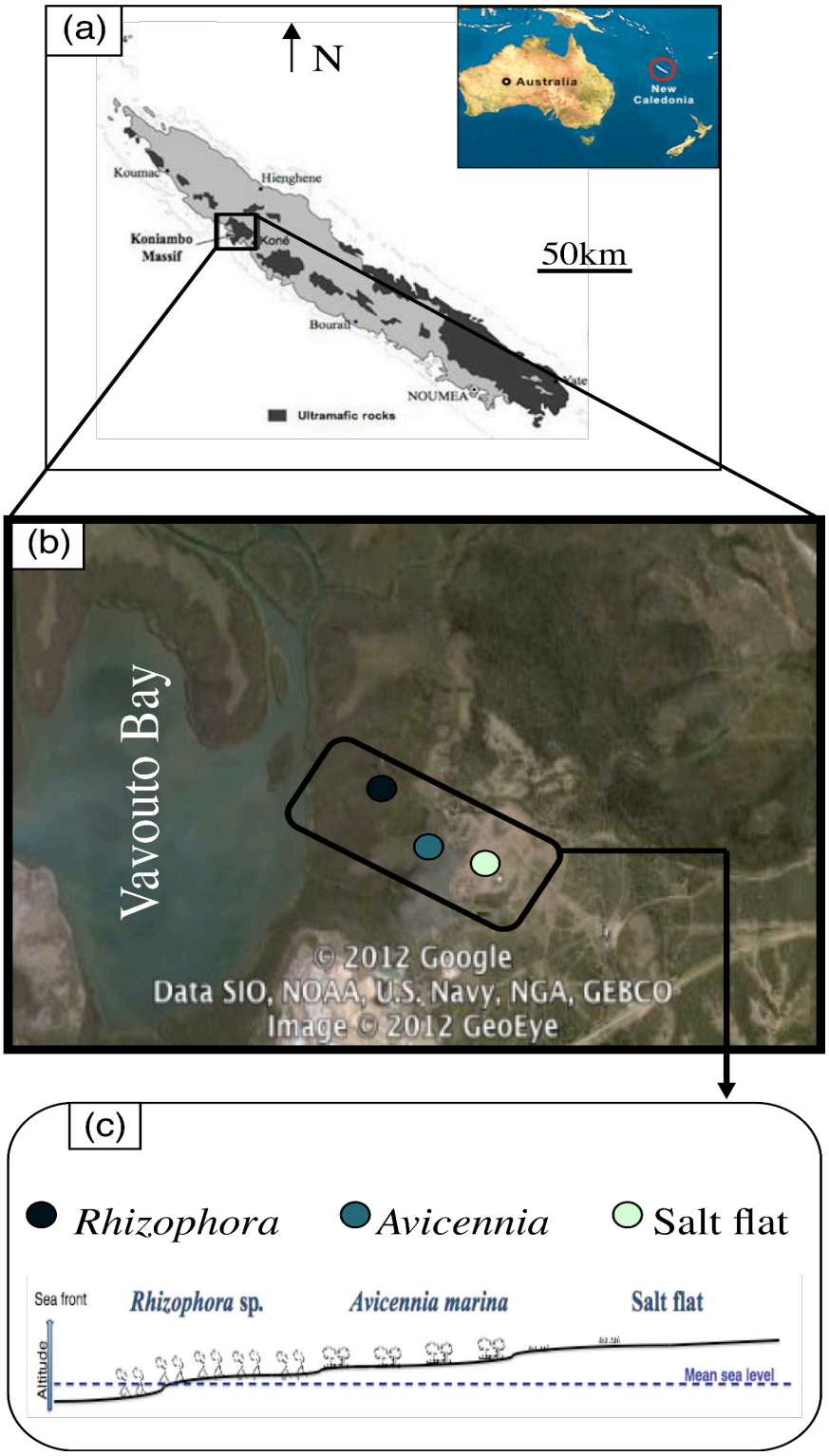


Figure III-1: *Map of the studied area (Vavouto Bay, New Caledonia) showing: (a) the location of New Caledonia in the Pacific Ocean and (b) the location of mangrove in the bay and the position of the cores. The bottom panel (c) shows a lateral schematic representation of the three sampling zones.*

The studied mangrove is located in the Vavouto bay, at the mouth of the ultramafic Koniambo outcrop (20°59' S; 164°49'E). This outcrop consists of deeply weathered ultramafic rocks, forming several tens of meters thick lateritic regoliths hosting high concentrations of iron and other transition metallic elements like nickel, cobalt and chromium (e.g. Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012).

III-2.1.2. Solid sediment sampling

Despite a great diversity of the mangrove flora in New Caledonia, including more than 20 different species (Duke, 2006), the same main species distribution can be observed over the whole island. On the one hand, the *Rhizophora* spp., representing more than 50% of mangrove areas, develop mainly in the zones swept by tides daily. On the other hand, the *Avicennia marina*, representing more than 15% of mangrove areas, develop at higher elevations, at the borders of the salt flat, which occupies the higher area in the intertidal zone (Virly, 2006).

Three sediments cores were collected at low tide with an Eijkelkamp gouge auger within the intertidal zone (*Figure III-1b, c*), one in each mangrove stand, from the inland to the sea front: i) the salt flat zone, not colonized by vascular plants; ii) the zone dominated by *Avicennia marina* forest; and iii) the zone dominated by *Rhizophora* forest. For each core, the sediment samples were collected, under nitrogen flow, every 5 cm from 0 to 60 cm depth, and conserved stored under anoxic conditions, in order to preserve them from oxidation. These solid samples were then kept frozen until they were introduced in a glove box N_2 atmosphere in order for being vacuum dried, ground with an agate pestle and mortar, homogenized and stored in sealed containers in an anoxic glove box.

III-2.1.3. Pore-water sampling

Upon the solid sediment sampling campaign, pore-waters were extracted from sediment cores using soil moisture samplers Rhizon® (Song et al. 2003). After being collected in PVC tube, each sediment core was introduced in a glovebag under nitrogen. The soil moisture samplers were then directly inserted into the core through holes into the PVC tube and they were connected to a syringe using luer-lock fittings. Around 15 ml of pore-water was collected after 3 h for a section of core of 150 cm^3. All samples were acidified to pH 2 with Suprapur® HNO_3, and stored in acid cleaned 14 ml polypropylene tubes, in a cold room (T = 4°C) until analysis (Marchand et al., 2006b). Pore-water salinity was determined using an Atago

refractometer after extracting a drop of pore-water from the core. The pH and redox potential (Eh) were measured in situ along the sediment cores; pH with a glass electrode (model SenTix® 81), previously calibrated with pH 4.0 and 7.0 standards (NIST scale), and Eh with a combined Pt and Ag/AgCl (AgCl reference electrode, 25°C) electrode connected to both types of electrodes were carefully inserted into the sediment core until stable measurements were reached, and thoroughly washed with seawater between two measurements. Calibration of the redox electrode was periodically checked using a 430 mV standard solution and dionised water, and data are reported relative to a standard hydrogen electrode (i.e., after adding 202 mV to the values measured at 25 °C.

III-2.2. Chemical analyses

Bulk concentrations of major (Si, Mg, Fe, Al, K, Ca) and trace (Ni, Cr, Mn) elements in the dried solid samples were measured at the Institut de Mineralogie et de Physique des Milieux Condenses (IMPMC) using a XEPOS (Spectro X Lab) X-ray fluorescence spectrometer equipped with a Pd cathode and operating at 50 kV and 40 mA.

Dissolved metals concentrations in pore-waters were measured by ICP-AES (Icap ThermoFisher Scientific at University Paris Diderot) after 10 times dilution and HR-ICP-MS with an integrated FAST (ESI) injection system (Element 2 Thermofisher scientific at University Paris Diderot) after 100 times dilution. Certified reference materials (SLRS4) were intercalated during the analytical series.

Pore-water sub-samples were used to determine aqueous Fe(II), hydrogen sulfide (H_2S), sulfate (SO_4^{2-}) and chloride (Cl^-) concentrations. Aqueous Fe(II) and H_2S were measured by colorimetric methods using a SpectroDirect (AQUALYTIC) spectrophotometer, immediately after pore-water extraction. Aqueous Fe(II) was analyzed by the ferrozine method (Viollier et al., 2000) at a wavelength of 562 nm (limit of detection = LOD: 0.4 mmol/L), and H_2S by the methylene blue method of Cline (1969) at a wavelength of 665 nm (LOD: 0.2 μmol/L). Sulfate and chloride were determined by capillary electrophoresis at the Laboratoire des Moyens Analytiques (LAMA) of IRD - Noumea, and by ion chromatography at University Paris Diderot.

Total organic carbon (TOC) in solid sediments was determined using an SSM-5000A combined with TOC-L Series analyzer on powdered samples at IRD - Noumea. Samples were first lyophilized and then pyrolysed at 900°C during 50h in the presence of platinum and

cobalt, which act as oxidation catalysts. TOC is determined as the sum of pyrolysed and residual organic. All of the carbon in the sample is pyrolysed in CO_2; this gas is also analyzed by infrared spectrophotometer. TOC is determined as TOC = 95% TC (Leopold et al., 2013).

III-2.3. Mineralogical analysis

Mineralogical composition of the solid samples was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using CoKα radiation in order to minimize the X-ray absorption of Fe. Samples were mounted within the glove box and transferred in an anoxic sample chamber for XRD data collection in order to avoid any changes in the mineralogy related to possible redox reaction with air. Data were collected in Bragg-Brentano geometry using a Panalytical® X'Pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator® detector. A continuous collection mode was applied over the 3-120° 2θ range with a 0.033° 2θ step and counting 4h for each sample.

In order to determine the mineralogical composition of the clay fraction of the sediments, the < 2 μm size fraction of the sediment samples was isolated in deionised water in the presence of air, using sedimentation procedures based on the Stokes' law. Oriented specimens of the clay fractions were prepared by suspending few tens of milligrams of each clay fraction sample in deionised water and dropping a few hundreds of microliters of this suspension on a silicon sample holder. After air drying, physico-chemical treatments were then applied to these oriented specimens before XRD analyses in order to characterize their mineralogical properties (Brindley and Brown, 1980; Eslinger and Peaver, 1988). A first solvation with ethylene glycol (EG), which is designed to reveal the swelling capacity of phyllosilicates, was performed by leaving oriented specimens for 12 h at 60°C above an EG solution in a sealed desiccator. A second solvation with CsCl-Hydrazine-DMSO was performed according to the protocol of Jackson and Abdel-Kader (1978). Thermal treatments, which are designed to reveal the collapsing capacity of hydrated phyllosilicates, were performed by heating oriented specimens at 350 and 500°C during one hour.

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations and analyses were performed at IMPMC with a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (GEMINI ZEISS Ultra55) operating at 15 kV. Samples to be analyzed were deposited as ground powder on carbon tape and coated with a thin carbon film.

Pellets for infrared transmission measurements were obtained by pressing a mixture of about 6 mg of clay fraction diluted in 200 mg of dried Kbr. Transmission Infra-Red (IR) spectra

were recorded between 500 and 4,000 cm^{-1} with a resolution of 1 cm^{-1} using a Nicolet 7600 Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer.

III-2.4. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

III-2.4.1. XAS data collection

Fe K-edge X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and X-ray Absorption Near-edge Structure (XANES) spectra of 7 mangrove sediment samples (Salt flat 2.5 and 47.5cm; *Avicennia* 27.5 and 47.5 cm; and *Rhizophora* 2.5 and 12.5 cm) were collected in transmission detection mode at 80K on the XAFS beamline (ELETTRA, Trieste, Italy) using a Si(111) double crystal monochromator. XANES and EXAFS data of 3 mangrove sediment samples (*Rhizophora* 7.5, 27.5 and 47.5 cm) and of the Fe sulfide model compounds were collected in transmission detection mode at 20K on the SAMBA beamline (SOLEIL, Saint-Aubin, France) using a Si(220) double crystal monochromator, equipped with dynamic sagittal focusing of the second crystal (Briois et al., 2011). In order to strictly preserve the oxidation state of iron during the analyses, all mangrove samples and model compounds were mounted on the cryostat sample rod within a glove bag or a glove box next to the beamline and carried to the beamline in a liquid nitrogen bath before being rapidly transferred into the cryostat. Energy was calibrated by setting to 7112 eV the energy position of the first inflection point in the K-edge of a Fe foil recorded in double transmission setup. For each mangrove sample and model compound, 2 to 6 scans were recorded, depending on the Fe concentration that varied between 1 and 30 wt% Fe. Data were averaged and normalized using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005). EXAFS spectra were then background subtracted from these normalized data using the XAFS code (Winterer, 1997). Radial distribution functions around the Fe absorber were obtained by Fast-Fourier-transformation of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ function using a Kaiser-Bessel apodization window with the Bessel weight fixed at 2.5.

III-2.4.2. Principal Component Analysis (PCA) and Linear Combination Least-Squares Fitting (LC-LSF) of the EXAFS spectra

EXAFS spectra of the 10 samples from the three mangrove sediment profiles were analyzed by principal component analysis (PCA) (Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000) using the SIXPACK code (Webb, 2005). The minimum number of principal components necessary to fit the whole set of experimental EXAFS spectra was chosen on the basis of the minimum

value of the factor indicator function (Malinowski, 1977, 1991; Webb, 2005) and the quality of the reconstruction of the whole set of experimental EXAFS spectra with the first, the two first, the three first and the four first components extracted from the PCA analysis (*Figure III-SI-6*). Target transformation (TT) was then used to select the EXAFS spectra of model compounds that most likely represent the set of experimental EXAFS spectra (Malinowski, 1978; Ndiba et al., 2008). This selection was based on the quality of the TT fits assessed by the normalized sum of squared residual ($NSSR_{TT}$: $\sum(k^3\chi_{Target} - k^3\chi_{Transform})^2 / \sum(k^3\chi_{Target})^2$).

The Fe K-edge spectra of the mangrove sediments were analyzed by linear combination least-squares fitting (LC-LSF) using the model compounds spectra selected from the TT analysis. LC-LSF of the XANES and EXAFS spectra were performed using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005) and using a home made software based on Levenberg-Marquardt minimization algorithm (Hohmann et al. 2011; Pantke et al. 2012; Dublet et al. 2012), respectively. Linear coefficients were only constrained to be positive. The accuracy of this fitting procedure ranges between ± 25% and ± 5% of the stated values of each individual contribution, and components below 10% are considered as not significant (Ostergren et al., 1999; Cancès et al., 2005; Juillot et al., 2011). As for the TT procedure, the quality of the fit was assessed on the basis of a normalized sum of squared residual of the following form (NSSR: $\sum(k^3\chi_{exp} - k^3\chi_{calc})^2 / \sum(k^3\chi_{exp})^2$).

III-2.4.3. Model compounds for XAS analyses

A large set of experimental Fe K-edge XAS spectra from natural and synthetic model compounds was used for LC-LSF analysis of the XANES and EXAFS spectra of the mangrove sediments. Our Fe K-edge model compounds data set includes experimental data already collected for a large variety of synthetic Fe compounds: Fe(III) oxyhydroxides as goethite (α-FeOOH), hematite (α-Fe_2O_3), maghemite (γ-Fe_2O_3), akaganeite (β-FeOOH), 2-Line and 6-Line ferrihydrite (Maillot et al., 2011; Hohmann et al. 2011) and lepidocrocite (γ-FeOOH); Fe(II,III) (hydr)oxides as green-rust (Pankte et al., 2012) and magnetite (Fe_3O_4); Fe(II) hydroxide (Ona-Nguema et al., 2009), vivianite (($Fe_3(PO_4)_2$•$8H_2O$) and Fe(III) phosphate ($FePO_4$) (Cosmidis et al., accepted) and siderite ($FeCO_3$) (Dublet et al., accepted). In addition, our data set includes Fe K-edge XAS data for natural phyllosilicate model compound (Cosmidis et al., accepted; Othmane et al., accepted), such as illite from Le Puy en Velais, France (Ildefonse et al., 1998), Mg-rich chlorite (kindly provided by D. Beaufort, Universite de Poitiers, France), biotite (Mineralogy Collection of IMPMC, Paris, France),

serpentine from a highly crystalline serpentine sample from the New Idria Mining District (California, USA) containing 3.45 wt% Fe, and Garfield nontronite (Washington, USA) (Bonnin et al., 1985). A Fe-humate model compounds consisting of purified colloidal material from the Rio Negro River (Brazil) (Allard et al, 2011) was also used as model compounds for Fe-natural organic matter complexes (Cosmidis et al., accepted).

To complete this data set, several Fe sulfide model compounds were also synthesized and analyzed at the Fe K-edge for the present study. Pyrite (FeS_2) was synthesized according to a protocol derived from that reported by Wei and Osseo-Asare (1997). Mackinawite (FeS) was synthesized following the procedure by Donald and Southam (1999), and greigite (Fe_3S_4) was synthesized following the procedure by Chang et al. (1999).

III-3. RESULTS

III-3.1. Physico-chemical analyses of the mangrove sediments

For each mangrove stand, *i.e.* salt flat, *Avicennia marina* forest, and *Rhizophora* spp. forest, the measured physico-chemical parameters at low tide, including water content, salinity, total organic carbon, redox potential and pH, are reported as a function of depth in *Figure III-2*.

In the salt flat, the water content is ~25 wt% throughout the length of the core, while it ranges between 30 and 65 wt % in the sediment beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands, the lower values being observed near the surface. The salinity increases progressively from *Rhizophora* to *Avicennia* stands and was the highest in the salt flat. Maximum salinity values, for each stand, are found at 20 – 30 cm depth (*Figure III-SI-1*).

Total organic carbon (TOC) values are significantly higher beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands (4-16 wt% range) than in the salt flat sediments (0.4 - 1.5 wt% range) (*Figure III-2*). A particular TOC-rich horizon occurs around 20 – 30 cm depth in the sediments beneath *Avicennia* while it is found around 0 – 10 cm depth in those beneath *Rhizophora* (*Figure III-2*).

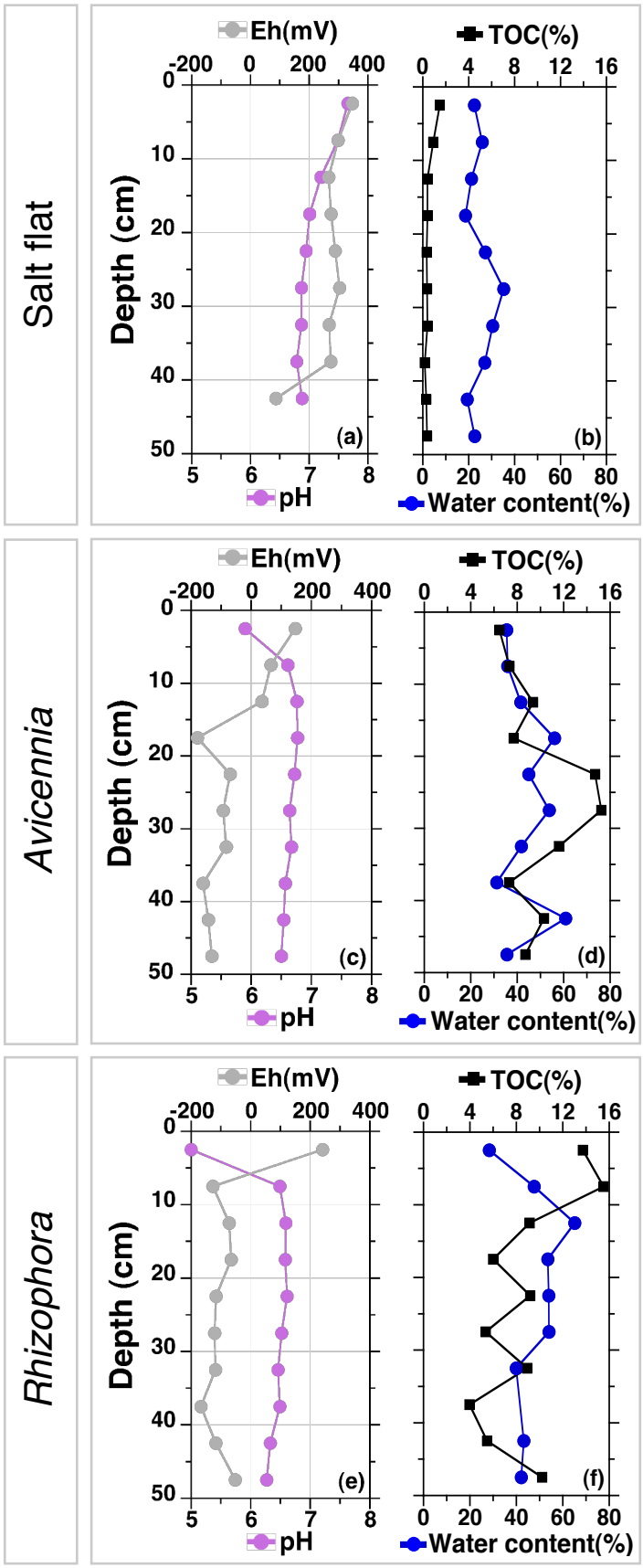


Figure III-2: *Physicochemical parameters measured as a function of depth in the mangrove sediments cores collected beneath salt flat, Avicennia, and Rhizophora. The left panels (a, c, e) show pH (pink line) and Eh potential (gray line). The right panels (b, d, f) show Total Organic Carbon (black line) and water content in weight % (blue line).*

Redox potential (*Eh*) measurements indicate oxic conditions in the salt flat and anoxic conditions in those beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands, except for the surface horizons. Indeed, Eh values are positive over the whole salt flat profile (250 – 350 mV) except for the deepest point measured at 87 mV. In contrast Eh values beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands are systematically negative (-200 – 0 mV), except for the surface horizons above 20 cm depth (0 – 200 mV).

Finally, salt flat is characterized by alkaline to neutral pH conditions with a decrease of pH from 7.6 to 6.8 at depth. In contrast, beneath *Rhizophora* and *Avicennia* stands, pH values are found to be acidic within the 6.5 – 7 range, and decreased down to 5 – 6 in the surface horizon

III-3.2. Speciation and concentration of dissolved Fe and S in the pore-waters

Total dissolved iron concentrations increased below 20 cm in the salt flat to reach a maximum value of 50 μmol/L and stabilized at depth (*Figure III-3*). Under *Avicennia*, the peak of iron is found between 0 and 5 cm depth (90 μmol/L) in the surface horizons then decreased until 27.5 cm depth to stabilize around 3 μmol/L. Eventually beneath *Rhizophora*, dissolved Fe concentration is characterized by a peak reaching up to 900 μmol/L at 7.5 cm depth, and a decrease down to 16 μmol/L below ~30 cm depth (*Figure III-3*). Colorimetric measurements indicate that the Fe enrichment in the dissolved phase (< 0.22 μm) in the upper part of the sediments beneath *Avicennia* is related to Fe(III) that is likely under the form of colloidal iron oxyhydroxide phases and/or organic complexes, as well as at 12.5 cm beneath *Rhizophora*. In contrast the peak in dissolved Fe concentrations beneath *Rhizophora* (795 μmol/L at 7.5 cm depth) is related to aqueous Fe(II) species (*Figure III-3*). The hydrogen sulfide (H_2S) concentration in the pore-water under salt flat is below the detection limit all along the profile, while beneath *Avicennia*, the concentration of H_2S increases from 7.5 cm depth to the bottom of the core, with values reaching 400 – 600 μmol/L. Beneath *Rhizophora*, H_2S concentration does not exceed 200 μmol/L.

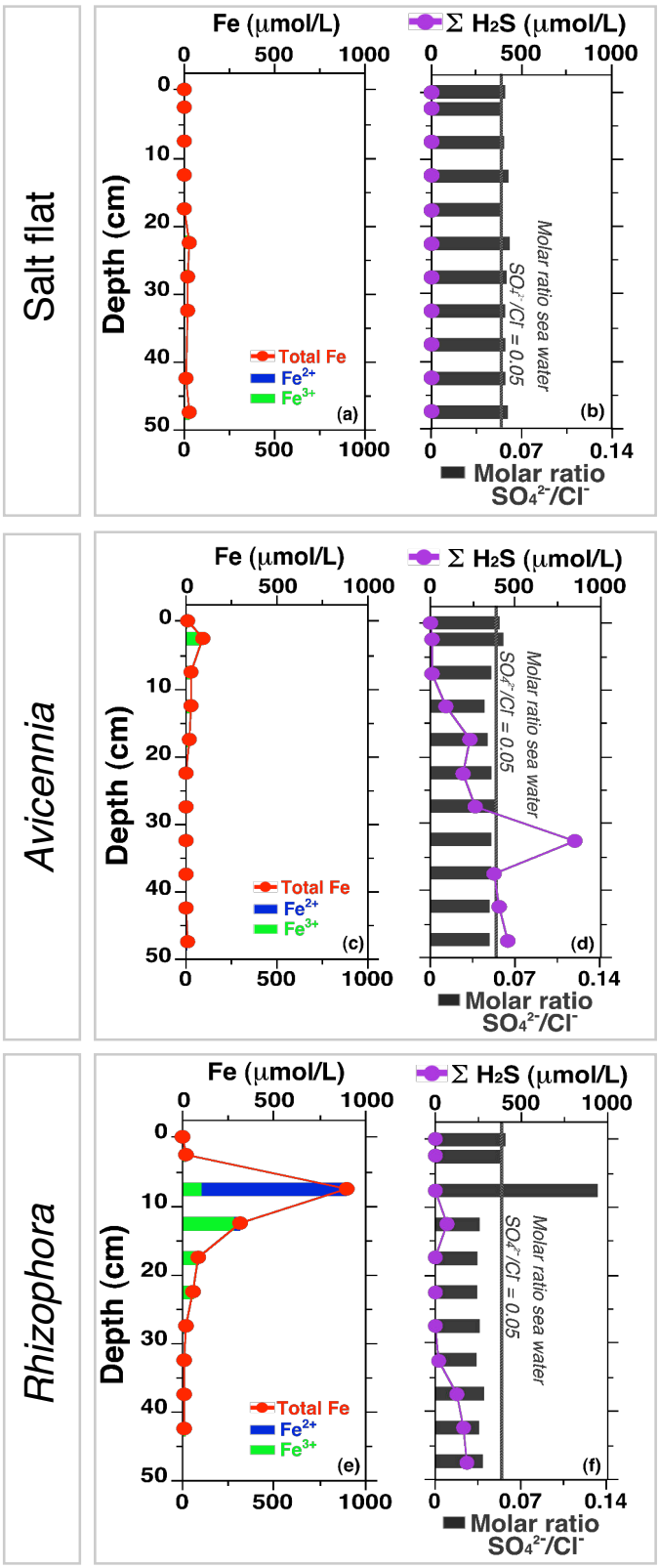


Figure III-3: *Concentration and speciation of dissolved Fe and S in the pore-waters as a function of depth under salt flat, Avicennia, and Rhizophora. The red line on the left panels (a, c, e) corresponds to total dissolved Fe concentration, and the green and blue bars represent the proportion of dissolved Fe^{2+} and Fe^{3+}, respectively. The purple line on the right panels (b, d, f) corresponds to dissolved SH2S concentration and the black bars represent the dissolved SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio (the vertical dotted line indicates the sea water dissolved SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio).*

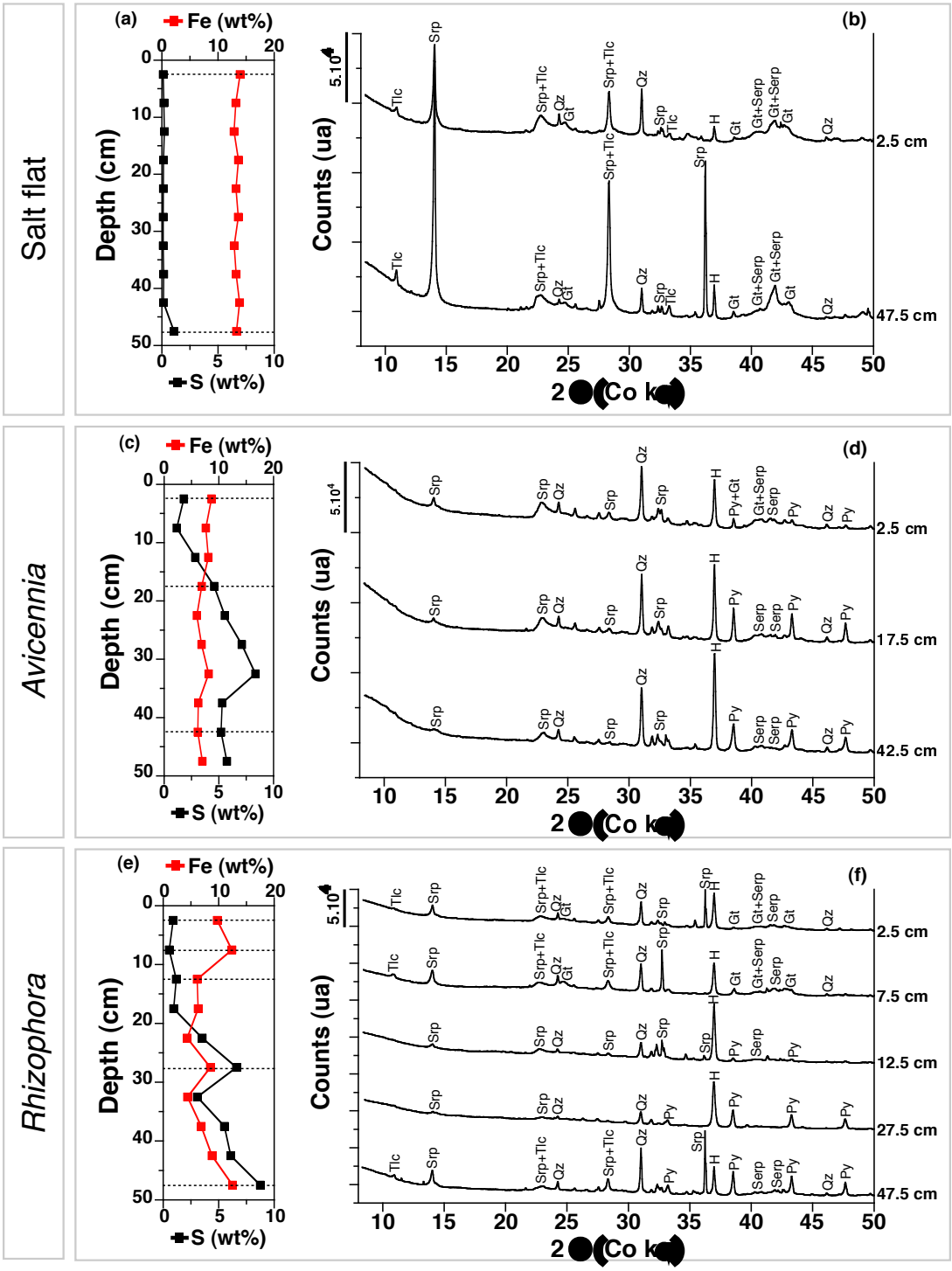


Figure III-4: *Chemical and mineralogical composition of the N2-dried mangrove sediments along the studied cores drilled under salt flat, Avicennia, and Rhizophora. The left panels (a, c, e) show the vertical evolution of the concentration (wt %) of Fe (red lines) and S (black lines) in the solid fraction. The right panels (b, d, f) show the X-ray powder diffraction pattern collected for various bulk samples along the studied mangrove cores. Bragg peak indexation indicates goethite (Gt), serpentine (Srp), talc (Tlc), quartz (Qz), halite (H) and pyrite (Py). The low angle region of the XRD patterns is not shown because of a broad diffuse band caused by the Kapton window of the anoxic sample chamber (2q ~ 7°). The wide-angle regions of the XRD patterns have been cut for clarity. All mineral species, but halite that likely precipitated upon drying of samples, are either inherited from eroded materials or neoformed in the sediments in relation with physico-chemical conditions.*

Finally, the sulfate (SO_4^{2-}) to chloride (Cl^-) molar concentration ratio in the salt flat is equal to that measured for the sea-water (0.05). In contrast, this ratio is slightly lower than that of sea-water beneath *Avicennia* and it is significantly lower than that of sea-water beneath *Rhizophora*, at the exception of the topmost horizons (*i.e*. above 10 cm depth) where it reaches a value that is twice that of sea-water at 7.5 cm depth (*Figure III-3*).

III-3.3. Fe concentration of solid fraction and mineralogical composition

Fe concentration in the dry sediment samples ranges from 5 to 20 wt% (*Figure III-4*). This concentration is stable around 13 wt% Fe in the salt flat sediments. It is lower in the sediments beneath *Avicennia* (~7 wt%), whereas it ranges from 6 to 12.5 wt% in those beneath *Rhizophora* (*Figure III-4a, c and e*).

X-ray diffraction (XRD) powder patterns of sediment samples representative of the three main mangrove stands are presented in *Figure III-4 (b, d and f)*. The mineralogy of the salt flat is dominated by serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) associated with quartz (SiO_2), talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), halite (NaCl) and goethite (α-FeOOH). Although the relative proportions of these mineral species varies along the studied core, with a higher serpentine content at depth, this mineralogical association does not change vertically. In contrast, for the sediment beneath *Avicennia* and *Rhizophora*, although quartz, serpentine and halite are also major mineral phases, goethite disappears (at 27.5 and 12.5 cm depth beneath *Avicennia* and *Rhizophora*, respectively) in favor of pyrite (FeS_2) that appears at 2.5 cm and 12.5 cm depth beneath *Avicennia* and *Rhizophora,* respectively (Fig 4).

Clay fractions were separated from the sediments collected at the top and the bottom of the cores (*i.e*. 2.5 cm and 47.5 cm depth) for each zone. XRD analyses of these clay fractions indicate similar mineralogical associations with depth and along transect from the salt flat to the *Rhizophora* stand. An example XRD patterns obtained for the clay fractions of the *Rhizophora* profile after classical treatments (see Materials and Methods) is presented in *Figure III-5*. These data indicated that the clay fraction of the studied sediments was composed of serpentine and talc, as mentioned previously, and also contains a large amount of smectite associated to minor amount of illite (*Figure III-5*).

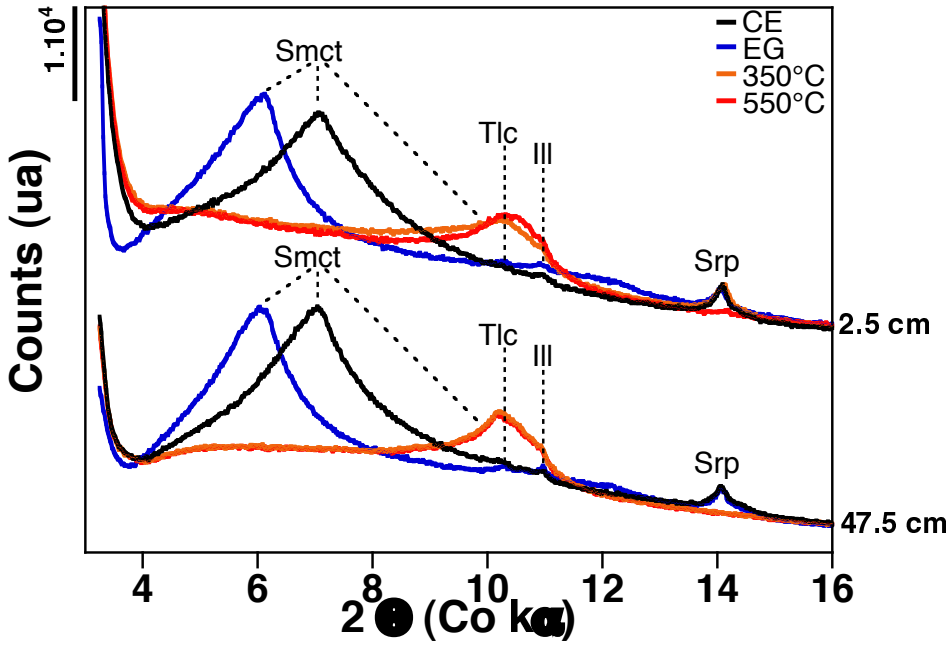


Figure III-5: *X-ray powder diffraction pattern of clay fraction from the top (2.5 cm) and bottom (47.5 cm) of a sediment core collected beneath Rhizophora: Smect (smectite), Tlc (talc), Ill (illite), and Srp (serpentine). The diffractograms are comprised of oriented aggregates of the clay fraction heated at 350 °C and 550°C, solvated with ethylene glycol (EG) and air-dried (AD). Patterns were recorded in air on glass sample holders.*

III-3.4. X-Ray absorption spectroscopy analysis of iron speciation

The pre-edge region and the full normalized Fe K-edge XANES spectra obtained on the mangrove sediment for each studied zone (salt flat, *Avicennia* and *Rhizophora*) are shown in Figs. A4 and A5 (Appendix). It is well known that the position of the pre-edge features depends on the redox state of Fe in Fe-bearing minerals (Wilke et al., 2001; Galoisy et al., 2001; Farges et al., 2004). Although the actual number and positions of absorption features in the pre-edge region of Fe K-edge XANES spectra depends on the symmetry and distortion of the site, it is considered that Fe(III) is characterized by absorption features centered around 7114 eV, whereas Fe(II) is characterized by absorption features centered around 7112 eV (Wilke et al., 2001; Galoisy et al., 2001; Farges et al., 2004). Examination of our data indicates that the absorption features in the pre-edge region of the XANES data collected in the surface sediment beneath the three studied zones are centered around 7114 eV, which suggests a major occurrence of Fe(III). The position of these absorption features does not change with depth in the sediment beneath the salt flat, whereas it clearly moves towards 7112 eV in those beneath the two vegetated zones (*Avicennia* and *Rhizophora*). Such an evolution suggests that the redox state of Fe changes from major Fe(III) near the surface to

major Fe(II) at depth in the sediments beneath *Avicennia* and *Rhizophora.* These observations are confirmed by the results of the LC-LSF fitting of the Fe K-edge XANES spectra of sediment samples performed with the Fe K-edge XANES spectra of the goethite, serpentine and 65/35 illite-nontronite model compounds (*Figure III-SI-5 and Table III-SI-1*). The results of these LC-LSF fits show a quite constant composition with roughly equal fractions of Fe(III)-bearing goethite and phyllosilicates in the sediment beneath the salt flat, whereas they show the disappearance of Fe(III)-bearing goethite and the apparition of Fe(II)-bearing pyrite downward the sediments beneath *Avicennia* and *Rhizophora* (*Table III-SI-1*). These results emphasize the evolution of Fe(III) towards Fe(II) at depth in the sediment beneath the two vegetated zones, whereas Fe remains as Fe(III) along the sediment beneath the salt flat. However, assessing the actual fractions of the various Fe(III) and Fe(II)-bearing mineral species on the basis of XANES data is not achievable because these data are very similar for the various model compounds used. On the opposite, with much more contrasted signatures, EXAFS looks best suited to decipher between these various model compounds and to quantify these relative proportions in the studied sediment samples.

The Fe K-edge EXAFS spectra and their corresponding Fourier-Transformed of selected bulk samples collected beneath the salt flat, the *Avicennia* stand, and the *Rhizophora* stand, are presented in *Figure III-6a, 6b, Figure III-6d, 6e and Figure III-6g, 6h*, respectively. The EXAFS spectra of salt flat samples do not show major variations with depth, while EXAFS spectra beneath *Avicennia* and *Rhizophora* show distinct features from the top to the bottom of the sediments profiles. These changes are also observed in the corresponding Fourier-Transforms, which show variations in the position and shape of both the first and second-neighbor peaks (*Figure III-6e, 6h*). EXAFS data of the sample collected at the top of the cores from the three zones studied, have similar shapes, with a first and second neighbor peaks at 1.55 Å and ~2.75 Å, respectively, in the Fourier Transform, uncorrected for phase shift. In contrast, EXAFS spectra of the deepest samples beneath *Avicennia* and *Rhizophora* exhibit a different shape and compare well with those of pyrite (*Figure III-6d, 6g ; and Figure III-SI-2*).

PCA indicates that 88% of the total variance of the system of our 10 EXAFS spectra from the mangrove sediment samples can be explained by the four first principal components (*Table III-SI-2, Figure III-SI-6*), with an minimum IND parameter value of 0.17 (Malinowski, 1977). Adding the fifth principal component explains 92% of the system with an IND value of 0.184. Among our large set of model compound spectra, the TT analysis helped in selecting the most

appropriate ones for the LC-LSF of the mangrove samples EXAFS spectra (*Table III-SI-3*). References with SPOIL values below 6 were considered as possible components, and could be classified as good, fair and acceptable components according to the classification of Malinowski (1978). Pyrite and schwertmannite were found as good; 2-Line and 6-Line ferrihydrite, nontronite and illite (as proxi of Fe-poor smectite) akaganeite, and Fe-bearing serpentine were found as fair; and phlogopite, green rust, lepidocrocite, goethite, magnetite, amorphous Fe(III) phosphate, chlorite, were found as acceptable. However, the high $NSSR_{TT}$ values for phlogopite, green rust and chlorite (>40%) suggested that these Fe species were not dominant in the samples. The high SPOIL (>6) and $NSSR_{TT}$ of vermiculite, oxidized or not vivianite, greigite, hematite, maghemite, Fe-humate, biotite, mackinawite, siderite indicated that these Fe species were not relevant in the studied soils. These latter model compounds were thus not considered for LC-LSF.

III-3.5. Quantitative Fe speciation in the mangrove sediments

LC-LSF fits of the Fe-K edge EXAFS data from the mangrove sediments were first performed with four of the model compounds identified as good of fair components by the TT analysis, i.e, SPOIL < 6 in *Table III-SI-3*. Among these candidates, four model compounds corresponding to mineral species identified by XRD and SEM analysis of the mangrove sediments were selected as components for the LC-LSF analysis. They consisted of goethite, serpentine, pyrite and an illite-nontronite 65/35 combination (*Figure III-SI-2*). The choice of this latter component relies on the fact that for all mangrove sediments studied, the best fits were obtained by including both an illite (proxi of Fe-poor smectite) and a nontronite component in the LC-LSF. However, standard deviations on the relative proportions of these two fitting components were as large as 50%, which may be explained by the similarities in the Fe-K edge EXAFS spectra of these Fe-bearing 2:1 phyllosilicates (*Figure III-SI-2*). Consequently, a linear combination of illite and nontronite spectra in proportions 65/35 was used as a fitting component for all mangrove sediment samples in order to account for the Fe-bearing 2:1 phyllosilicate component. The composition of the EXAFS spectrum for this model compound is the statistical average of all the compositions that provided the best EXAFS fit of mangrove sediments Fe K-edge EXAFS spectra. The illite model compound used in the LC-LSF analysis of EXAFS data is interpreted here as a proxy for dioctahedral 2:1 phyllosilicate, including especially smectite that was identified in every samples of the studied mangrove sediments (*Figure III-5*). Illite component was combined with nontronite,

in order to obtain the best fits for our EXAFS spectra. As previously observed by Otero et al. (2009) in Brazil mangrove sediments, the infrared spectra of the New Caledonia mangrove sediment samples studied here show the characteristic peaks of nontronite (peaks at 3560 cm^{-1} and close to 798 and 820 cm^{-1}). As shown in *Figure III-SI-3*, the peak at 3560 cm^{-1}, attributed to vibrations generated by the stretching of AlFeOH bonds (Frost and Kloprogge, 2000), is also observed in our Fe-containing illite model compound (Le Puy, France). The intensity of this peak for the Vavouto mangrove sediment samples is intermediate between that of illite and nontronite (*Figure III-SI-3*). This observation strongly supports our modeling of the 2:1 phyllosilicate component in EXAFS spectra of the mangrove sediments using a linear combination of the illite and nontronite EXAFS spectra. Altogether, these results indicate that the 2:1 phyllosilicate component in the studied mangrove sediments likely consists in a Fe-rich smectite.

Table III-1: *Results of the best LCF fits of the k3-weighted Fe K-edge EXAFS spectra of the mangrove sediments, expressed as the relative proportion of the model compounds components. Gt: goethite; Fh: ferrihydrite; Lp: lepidocrocite; Fe-rich Smect: Fe-rich smectite component modelled by an illite-nontronite combination 65/35; Srp: serpentine; Py: pyrite.*

Sample (cm)	% Fe-Gt*	% Fe-Fh*	% Fe-Lp*	% Fe-rich Smect*	% Fe-Srp*	% Fe-Py*	Sum of components (%)	NSSR
Salt Flat								
2.5	28	22	-	34	13	-	97	8.88E-003
47.5	41	17	-	14	24	-	96	1.27E-002
Avicennia forest								
2.5	14	-	12	48	31	-	105	2.64E-002
17.5	10	-	-	36	14	42	102	2.00E-002
42.5	-	-	-	18	10	67	95	1.39E-002
Rhizophora forest								
2.5	15	34	10	25	22	-	106	1.26E-002
7.5	41	-	-	43	14	-	98	3.38E-002
12.5	-	33	13	29	16	10	101	1.08E-002
27.5	-	-	-	16	10	69	95	3.03E-002
47.5	-	-	-	13	14	55	82	3.20E-002

(1) Calculated as $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Based on these four components fits, LC-LSF fits were then performed with addition of one or more iron oxyhydroxides that were identified as fair components by the TT analysis (*Table III-SI-3*). Among these iron oxyhydroxides, only ferrihydrite and lepidocrocite improved significantly (more than 25%) the goodness of fit (NSSR in *Table III-SI-4*). Addition of a

ferrihydrite component improved the NSSR of 40% for the salt flat samples (*Figure III-SI-7*), and of 60% for the 2.5 cm and 12.5 cm *Rhizophora* samples (*Figure III-SI-8*). Addition of a lepidocrocite component improved the NSSR of 31% for the 2.5 cm *Avicennia* sample (*Table III-SI-4*), with a better reproduction of the FT peak at ~2.73 Å (uncorrected for phase shift) (*Figure III-SI-9*). Both ferrihydrite and lepidocrocite components were then systematically included in the fits in order to compare the whole set of EXAFS spectra on a same basis. However, fitted components below 10% are considered as not significant in *Table III-1* and *Figure III-6*. For the 2.5 cm and 12.5 cm *Rhizophora* samples, adding both lepidocrocite and ferrihydrite improves NSSR of 11% and 30%, respectively, compared to a fit solution without lepidocrocite (*Figure III-SI-10*). For all mangrove samples studied, including Fe-humic complex, siderite, vivianite, mackinawite and greigite, did not improve the fit quality, in line with the fact that these components were found to be unacceptable by the TT analysis.

Altogether, the results of the LC-LSF analysis of the mangrove sediments EXAFS data indicate that in the sediments collected in the salt flat, Fe is mainly present as Fe-oxyhydroxides (~60 %), including goethite and, at a lesser extent ferrihydrite and lepidocrocite. The remaining fraction of Fe (~40%) is incorporated into the structure of phyllosilicate minerals, (i.e. illite-nontronite 65/35 combination and serpentine).

In the sediments collected in the *Avicennia* stand, the proportion of Fe hosted by Fe-oxyhydroxide minerals (20 – 35 %) is much lower than in the salt flat, with about equal amounts of goethite and lepidocrocite, ferrihydrite is absent in these samples. In addition, the proportion of ferric oxyhydroxides regularly decreases with depth, from 25% in the upper horizon to undetectable amounts at 42.5 cm depth. Concomitantly, pyrite appears as an essential Fe pool, with proportions of that increase from 42% at 27.5 cm, to 67% at 42.5 cm depth (*Figure III-6f*). The remaining fraction of Fe is incorporated in phyllosilicate minerals (27 – 57 %), this latter fraction decreasing with depth.

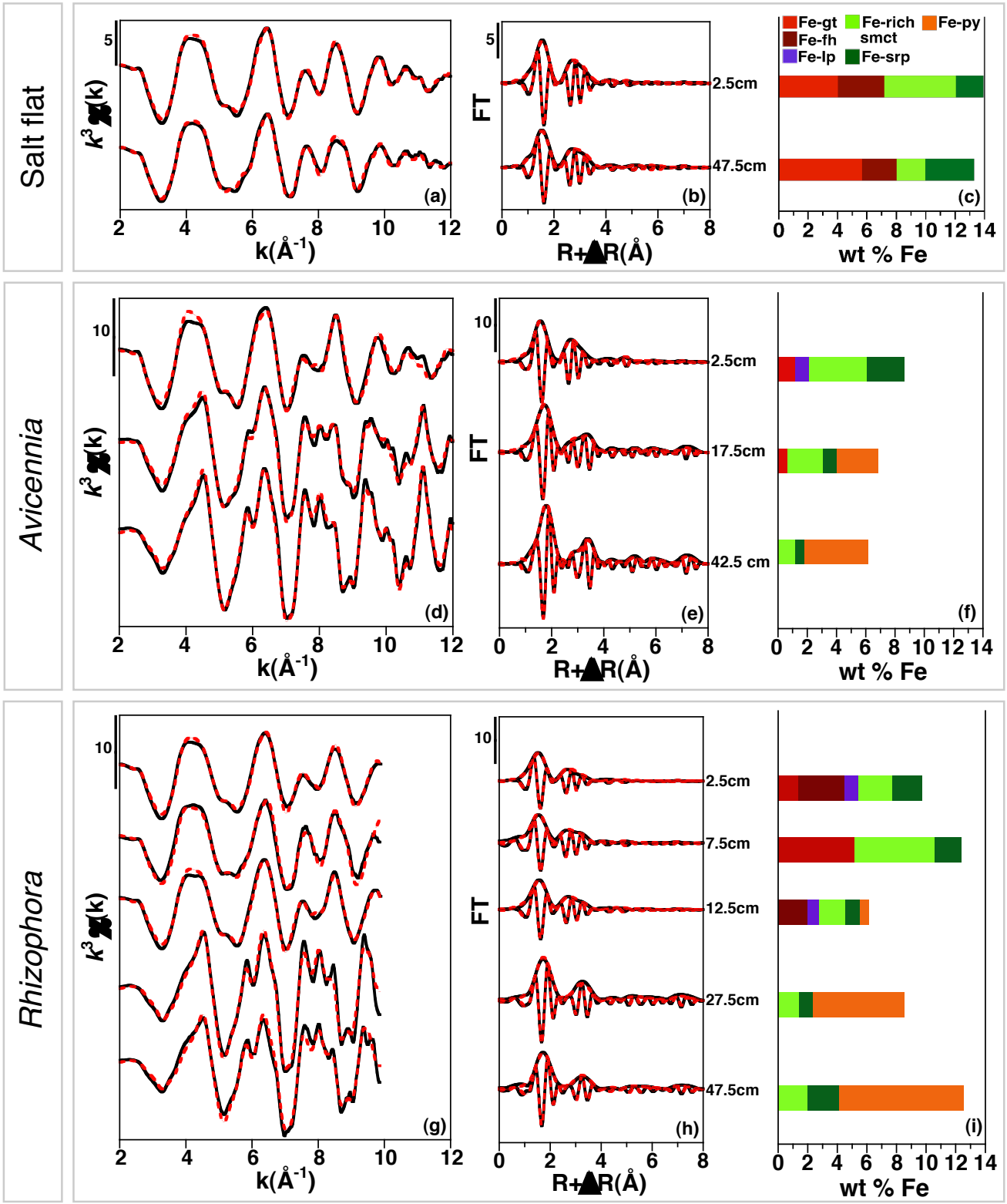


Figure III-6: *Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy data of the mangrove sediment samples beneath salt flat, Avicennia and Rhizophora. (a, d, g) Experimental k^3-weighted EXAFS functions (black lines) and LCF curves (red lines); (b, e, h) corresponding Fourier Transforms; (c, f, i) results of the LCF procedure expressed as mass concentration (wt % Fe) of each Fe-bearing species in the bulk sediment samples. Gt: goethite; Fh: ferrihydrite; Lp: lepidocrocite; Fe-rich smect: Fe-rich smectite component modelled by an illite-nontronite combination 65/35; Srp: serpentine; Py: pyrite.*

In the sediments collected in the *Rhizophora* stand, surface sediments (down to 12.5 cm) are characterized by high proportions of Fe oxyhydroxides (42 – 59 %) consisting mostly of goethite and 2line ferrihydrite. However this Fe oxyhydroxide pool disappears at depth, in favor of pyrite. This latter component appears at 12.5 cm depth (10 %) and its proportion increases largely with depth to reach 70 % at 27.5 cm. As in the sediments collected beneath *Avicennia* stand, the remaining pool of Fe is hosted by phyllosilicate minerals, whose contribution decrease with depth.

III-4. DISCUSSION

III-4.1. Physico-chemistry of the studied mangrove sediments in relation with physiography and vegetation gradient

Within the present transect across the intertidal zone, from the salt flat to the *Rhizophora* stand, water content and salinity gradients are known to be controlled by the duration of tidal immersion (Baltzer, 1982; Marchand et al., 2011a). This zonation is considered as the main factor determining the specific distribution of mangrove vegetation across the intertidal zone in the semi-arid area. In turn, the vegetal cover influences the organic matter content of the sediment. Forested mangrove sediments are highly enriched in organic carbon compared to the salt flat sediments. Even if the mixing of riverine and marine material contributes to sediments enrichment in organic carbon (Bouillon et al., 2004; Marchand et al., 2005), as observed in the upper sediment of salt flat (*Figure III-2b*), the largest source of organic carbon to mangrove sediments can be attributed to mangrove litter and root system. Observations in Australia (Alongi et al., 2000) and New-Caledonia (Marchand et al., 2012) showed that differences of root system between *Avicennia* and *Rhizophora*, influence considerably total organic carbon (TOC). The more developed root system of *Rhizophora* tends to increase the TOC of the sediment compared to the radial cable root system of *Avicennia* (Hesse, 1961) that develops predominantly in the subsurface zone (de Granville, 1974).

In the present study, visual inspection of the sediments core collected under the *Avicennia* stand indicates that the highest levels of TOC observed below 20 cm depth (*Figure III-2d*) are related with higher proportion of red tissues, characteristic of *Rhizophora* wood. Hence, one may infer that *Avicennia* could have developed on sediments that were previously colonized by *Rhizophora* forest (Marchand et al., 2012). Conversely, low TOC content in the deeper

part of the sediments core under *Rhizophora* (below to 15 cm depth) could be inherited from previous *Avicennia* forest cover.

The changes in the amounts of water and TOC across the intertidal zone and with depth likely influence redox conditions and pH. Low duration of tidal immersion and low organic content, associated with permeable coarse deposit in the salt flat, are expected to favor higher oxygen transfer downward into the sediment, inducing oxic to suboxic conditions (*Figure III-2a*). Conversely, the sediments beneath *Avicennia* and *Rhizophora* are suboxic in the upper horizons, and most likely anoxic below (*Figure III-2c and e*). More precisely, Eh value gradually decreases within the first 20 cm depth beneath *Avicennia*, while the Eh value readily decreases within the 5 cm depth beneath *Rhizophora* (*Figure III-2e*). *Avicennia* pneumatophores could explain this difference since this cable root system has the capacity to diffuse oxygen into the sediment (Scholander et al., 1955; Thibodeau and Nickerson, 1986; Kristensen et al., 2008). In addition, bioturbation by crab burrows (Ferreira et al., 2007) may also favor oxygen diffusion in the sediment. However at depth, the organic content is higher (*Figure III-2d*) (likely inherited from ancient *Rhizophora* forest) and the conditions are anoxic. In the upper sediment, increasing oxygen concentration is expected to favor the biodegradation of organic material and/or the oxidation of Fe sulfides, causing the observed pH decrease (*Figure III-2c, and 2e*). In summary, oxygenation of the sediments decreases from the salt flat to the *Rhizophora* stand, and with depth, which likely influences iron biogeochemical cycling, as discussed below. It also means that the daily submersions by oceanic water does not supply enough oxygen to pore waters to reset the system to “oxic” conditions.

III-4.2. Fe-bearing mineral species inherited from eroded materials

The Fe concentrations measured in the studied mangrove sediments (4 – 14 wt%) are substantially higher than world average (Ferreira et al., 2007; Otero et al., 2009; Marchand et al., 2011a, 2011b). The highest Fe concentrations are similar to those already measured in other mangrove sediments of New Caledonia (i.e. 15 wt% Fe at Dumbea; Marchand et al., 2012).

The Fe enrichment in the mangrove sediments from the Vavouto mangroves studied here and in those from Dumbea results from the geological setting of their watersheds. These latter consist of lateritic regoliths developed over ultramafic rocks. For instance, the studied

mangrove sediments are located in the Vavouto bay that is connected to the weathered Koniambo outcrop. This regolith is composed of an upper laterite unit principally made of goethite, with minor amounts of hematite and Mn-oxides, and a deeper saprolite unit essentially consisting of serpentine and talc, with minor amounts of olivine and pyroxene (Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012). In such a geological context, erosion events related to tropical storms are responsible for the large export of Fe-rich particulate material towards mangrove sediments. Moreover, in New Caledonia, this export is enhanced by open-cast mining of the Ni ores associated with lateritic regoliths over ultramafic rocks, as indicated by the higher Fe concentrations found in the Dumbea mangrove that is related to former mining sites (Marchand et al., 2012).

XRD data indicate that the surface horizons of the sediment in the Vavouto mangrove contain significant amounts of goethite and serpentine (*Figure III-4*), which is in agreement with the major occurrence of these mineral species in the weathered Koniambo outcrop. However, other ferric oxyhydroxides components, like lepidocrocite and ferrihydrite, are also suggested in significant proportions by EXAFS data (*Figure III-6*). In addition, phyllosilicate components other than serpentine, such as smectites, can also be found (*Figure III-5*). Since these latter ferric oxyhydroxides and possibly iron-bearing smectites were not detected in the regolith of the Koniambo outcrop (Fandeur et al. 2009; Dublet et al. 2012), these mineral species could have formed within the mangrove sediments and then contributed to the iron cycling. This is also the case of pyrite that is found predominantly in the sub-oxic to anoxic horizons of the studied sediments (*Figure III-4*).

III-4.3. Pyritization with depth and across the intertidal zone

The major change in iron speciation is observed in the sediments beneath *Avicennia* and *Rhizophora*, where ferric oxyhydroxides disappear gradually with depth whereas the fraction of pyrite progressively increases (*Figure III-4d and 4f*). With concentrations reaching 60 – 70% of the total Fe pool below 30 cm depth (*Table III-1*), the major fraction of Fe occurs as pyrite in the deepest horizons of the sediment beneath *Avicennia* and *Rhizophora*. Conversely, the ferric oxyhydroxides to pyrite transition is not observed in the sediments under salt flat. This latter observation is likely due to the oxic character of these sediments that is not favorable to sulfate reduction activity, as indicated by their lower microbial biomass compared to sediments beneath *Rhizophora* and *Avicennia* (Otero et al., 2006 a,b).

The pyrite fraction increased with depth, with concentrations reaching 60 – 70% of the total Fe pool beneath *Avicennia* and *Rhizophora* below 30 cm depth (*Table III-1*). The mineralogical transformation of ferric oxyhydroxides towards pyrite with depth is not correlated with a major change in the total Fe concentration in the sediments (*Figure III-6f and 6i*), which suggests a gradual process. Although likely driven by sulfate and ferric iron (bio)reduction processes, the mechanisms of such a transformation are not yet documented in complex natural systems such as mangrove sediments. Recent laboratory investigations of lepidocrocite to pyrite transformation via abiotic pathway revealed possible solid-state transformation (Hellige et al. 2012).

The concentration of pyrite in the Vavouto mangrove sediments is significantly higher than that already reported for other intertidal marshes (King, 1985; Oenema, 1990; Krairapanond et al., 1992; Otero and Macias, 2003; Otero et al., 2009). However, acid volatile sulfides (AVS), which are commonly reported for salt marshes and marine sediments (Rickard and Morse, 2005), were not detected in the studied sediments. Although the presence of these AVS in the studied mangrove sediments cannot be totally excluded, their lack of detection by XANES and EXAFS suggests that their proportion is below the detection limit of these methods (estimated at 10% of the total Fe content). If present, such compounds could act as precursors for the formation of pyrite in the deep anoxic horizons of the mangrove sediments. Conversely these reactive compounds can rapidly oxidize in the oxygenated upper horizons of the sediment (Otero et al., 2009). Fe-organic complexes and Fe(II) carbonate are not detected as significant Fe species, although they were proposed by Marchand et al. (2012) based on selective extraction procedures.

Several biogeochemical processes may be responsible for the mineral transformations observed with depth in the studied organic-rich sediments. Mangrove sediments are characterized by high rates of sulfate reduction (Kristensen et al., 2008). Accordingly, below 15 cm depth, high dissolved sulfide concentrations are measured beneath *Avicennia* (200 – 800 µM) (*Figure III-2d*) and at a lesser extent beneath *Rhizophora* (100 – 200 µM) (*Figure III-2f*), where higher dissolved Fe(II) concentration and FeS formation may inhibit dissolved sulfide build-up. According to laboratory synthesis of pyrite at ambient temperatures, sulfide may reduce ferric oxyhydroxide to Fe(II), which may end in the precipitation of pyrite (Rickard, 1975; Pyzik and Sommer, 1981; Burton et al., 2006b). Furthermore, bacterial respiration of ferric oxyhydroxides can be as important as sulfate reduction in Fe-rich mangrove environments (Nielsen et al., 2003; Canfield et al., 2005). Finally, combination of

iron and sulfate bioreduction reactions could favor the precipitation of Fe(II) sulfides as mackinawite (FeS), that may also act as transient phases in pyrite formation processes (Butler and Rickard, 2000).

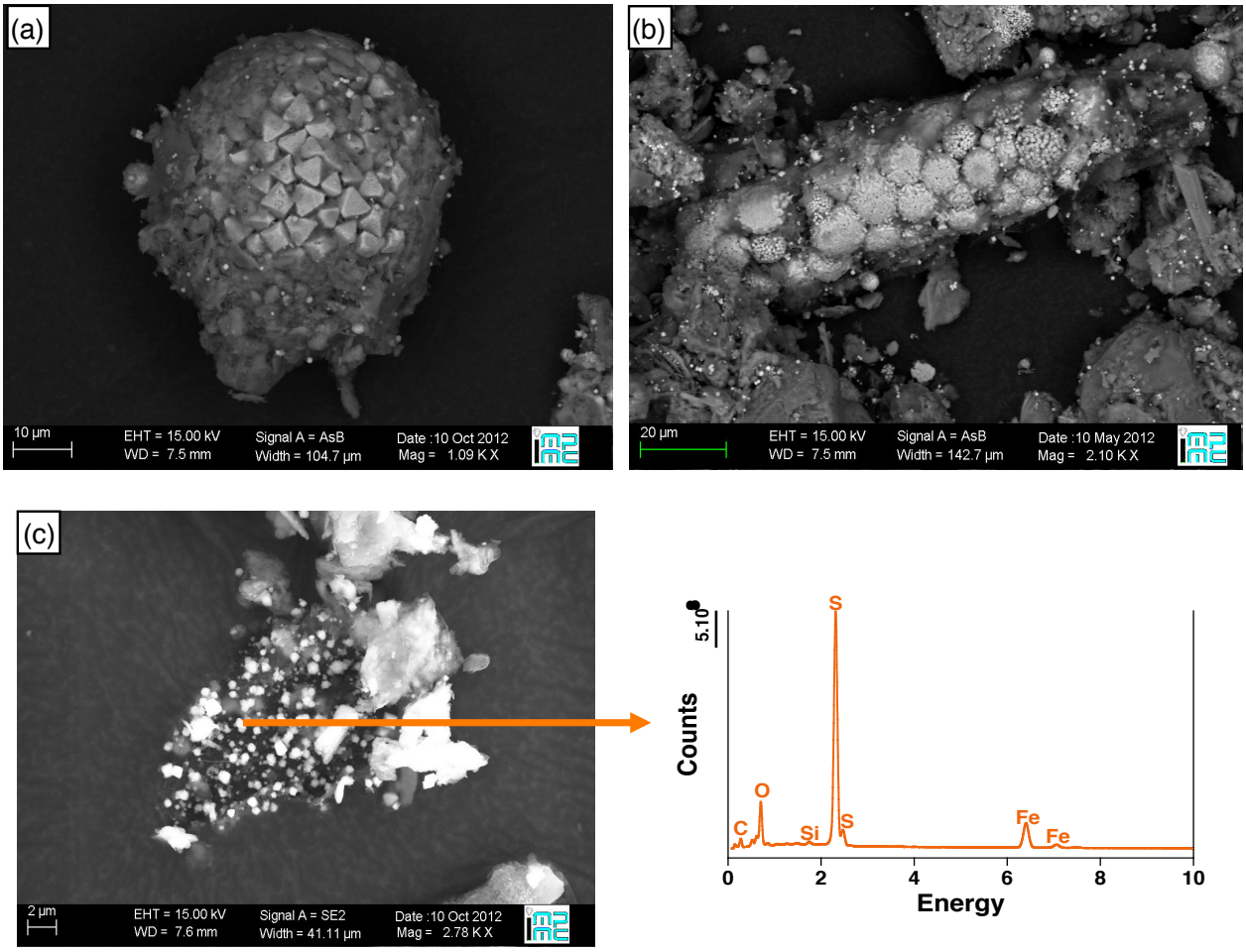


Figure III-7: *Scanning electron microscope (SEM) images showing (a) individual framboidal pyrite, (b) root debris upholstered of framboidal pyrites and (c) mixture of organic materials and small mineral particles (less than 2 µm) showing an Fe-S association (EDS spectrum in the right bottom corner).*

SEM investigations in the studied sediments indicate abundant framboids consisting of submicron size cuboctahedral crystals that can be assigned to pyrite, based on bulk XRD data (*Figure III-7*). Formation of framboidal pyrite has been attributed to both microbial activity and abiotic processes. Early hypotheses relied on pyritic fossilization of bacterial colonies (Love, 1957). Others models suggest that pyrite framboids would result from the replacement of an organic globule (Kalliokoski and Cathles, 1969; Rickard, 1970). Wilkin and Barnes (1997) suggested that pyrite framboids could result from magnetic aggregation of uniformly sized greigite (Fe_3S_4) microcrystals, resulting from transformation of initial Fe mono-sulfide

(FeS) microcrystals, which finally react to pyrite (FeS_2). In the mangrove sediments studied here, SEM-EDS observations and analyses reveal that pyrite framboids are often embedded with a thin carbon rich material from an unknown origin (*Figure III-7a*). In addition, alignments of pyrite framboids are observed in *Rhizophora* sediments and could be related to formation of pyrite along root debris (*Figure III-7b*). Interestingly, the presence of roots have been proposed as favoring AVS and pyrite formation by more than 20 times those measured in nearby unvegetated zones (Wind and Conrad, 1997). Such effect could be explained by the high availability of fresh organic matter for bacterial respiration in root debris. Roots are also known as preferential oxygen diffusion pathways, inducing the formation of iron oxyhydroxides coatings (Skinner and Fitzpatrick, 1994) that could be further reduced to iron sulfide under strict anoxic conditions.

III-4.4. Iron cycling in the studied mangrove sediments

A major fraction of goethite observed in the studied mangrove sediments likely originates from the weathered Koniambo outcrop that overhangs the Vavouto Bay. However, Fe K-edge EXAFS results indicate that these sediments also contain significant proportions of lepidocrocite and ferrihydrite with a fraction that can be as high as that of goethite in the surface horizons. These Fe oxyhydroxides are indicators of Fe(II) oxidation processes in soils and sediments (Cornell and Schwertmann, 2003). Especially, in saline environments, lepidocrocite is the main product of the oxidation of Fe(II) (Sung and Morgan, 1980). Moreover, The low pH value recorded at the top of *Avicennia* and *Rhizophora* cores suggest an ongoing Fe(II) oxidation process. Consequently, in the studied mangrove sediments, ferrihydrite and lepidocrocite and part of goethite may derive from the oxidation of Fe sulfides minerals or of aqueous Fe(II) species, as proposed by Otero et al. (2009) in Brazilian mangroves. Indeed, tidal emersion, bioturbation by the root system or by crabs, and oxygen transport by *Avicennia* roots, favor oxygen diffusion towards the sediment, and can then cause partial oxidation of the reduced phases. In our study, the nature and proportion of the ferric oxyhydroxides is found to be related with the position along the intertidal zone and with the type of vegetation cover.

In the salt flat, ferric oxyhydroxides represents more than 60% of total Fe concentration along the whole core profile (*Table III-1*). Goethite (30 – 43 % of total Fe) is the most abundant ferric oxyhydroxide, with ferrihydrite (15 – 20% of total Fe) and minor amount of lepidocrocite (≤ 10% of total Fe). The occurence of ferrihydrite and lepidocrocite suggests

that redox cycling of iron also occurs in the salt flat sediments. This cycling could be due to the activity of Fe-reducing bacteria (IRB) (Pollock et al., 2007).

In the upper sediments beneath *Avicennia*, the ferric oxyhydroxide component represents 35% of total Fe and consists of goethite and lepidocrocite in similar proportions (*Table III-1*). Accordingly, oxygen diffusion via the *Avicennia* root system may favor the formation and/or preservation of ferric oxyhydroxides in the vicinity of the roots occurring down to ~20 cm depth. Below this depth, measured Eh values indicate suboxic to anoxic conditions. Therefore, sulfide oxidation appears to be limited to the uppermost horizon of the sediment beneath *Avicennia*, which is in agreement with the fact that the SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio is higher than that of seawater only above 2.5 cm depth (*Figure III-3d*). This limited oxidation process may explain the slight pH decrease to 6 in the uppermost horizon (*Figure III-2c*), where iron sulfide minerals as well as dissolved sulfide species may also oxidize, and explain the formation of ferric oxyhydroxides.

In the sediment beneath *Rhizophora*, the proportion of the ferric oxyhydroxide components in the upper horizons (50 – 60 % of total Fe) is significantly higher than beneath *Avicennia*. Goethite is mostly preserved at about 7.5 cm depth, where lepidocrocite and ferrihydrite are virtually absent. In contrast these latter phases are abundant and goethite is strongly depleted above and below this 7.5 cm horizon (*Table III-1*). This specific horizon is characterized by a high sulfate production as indicated by SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio that is more than two times higher than that of seawater (*Figure III-3f*). Such a high sulfate production can be explained by high sulfide oxidation rate that could affect both the dissolved and the solid sulfide pool, which could include pyrite and possibly reactive AVS that, if present, were however below the detection limit of EXAFS (10% of total Fe). Such oxidation of iron sulfides could explain the release of dissolved Fe(II) into the pore-water at 7.5 cm depth. Further diffusion and oxidation of this dissolved Fe pool could explain the abundance of ferrihydrite and lepidocrocite above and beneath this horizon. Conversely, at this particular depth only a small fraction of iron released into the pore-waters oxidizes and precipitates. Altogether, these observations indicate that the rate of sulfide oxidation in the upper horizons of the sediments of the *Rhizophora* zone is significantly higher than for the *Avicennia* zone. This difference could be caused by larger intrusion of oxygen-rich seawater during the onset of high tide (Caetano et al., 1997). Ferrihydrite and lepidocrocite formed upon these sulfides oxidation events, and which are more soluble than goethite, may be rapidly reduced and converted back

to iron sulfides once the anoxic conditions are restored in the submerged sediments (several-minutes to few hours) as shown in the laboratory by Canfield et al. (1992).

III-4.5. Origin and evolution of the Fe-bearing phyllosilicate minerals in the mangrove sediments and contribution to the iron cycling

Beyond iron oxyhydroxide and sulfide minerals, 21 to 57% of total Fe is found incorporated in the structure of phyllosilicate minerals, including serpentine and Fe-rich smectite (*Table III-1*). Although the serpentine component is a common constituent of the lateritic source materials of the studied sediments, dioctahedral 2:1 phyllosilicates are not. EXAFS and IRTF analyses indicated that this latter component corresponds to a Fe-rich smectite in the New Caledonia mangrove sediments studied. Such mineral has been previously reported as a major Fe bearing phase in mangrove sediments, and it was proposed to be either newly formed or inherited from past marine transgressions (De Souza-Júnior et al., 2010).

For all sediment cores collected along intertidal zone of studied mangrove (salt flat, *Avicennia*, *Rhizophora*), the fraction of Fe hosted by phyllosilicate minerals decreased with depth (*Table III-1*). This result suggests either that the sedimentary regimes of the Vavouto mangrove evolved over time, or that Fe-bearing phyllosilicates dissolved. Recent studies indicated that Fe(III) associated with clay minerals, like nontronite, can be reduced to Fe(II) by Fe- or sulfate-reducing bacteria (Kostka et al., 1999; Li et al., 2004). However, even if it has been suggested for Brazilian mangrove (Otero et al., 2009), the importance of this process, so far observed only in laboratory experiments (Li et al., 2004, Kostka et al., 1999), remains to be demonstrated in field conditions. Moreover, Canfield et al. (1992) calculated that the half-life of Fe(III) associated with silicates before pyritization was approximately 100,000 years. All these remarks suggest that the decrease in the fraction of Fe hosted by phyllosilicate minerals with depth is due to an evolution of the sedimentary regime of the Vavouto mangrove rather than to Fe-bearing phyllosilicates dissolution. This latter observation indicates that the contribution of Fe-bearing phyllosilicates to the iron cycling in the studied mangrove sediments is low compared to those of Fe oxyhydroxides and sulfides.

III-5. CONCLUSION

This study demonstrates that Fe speciation in the mangroves of New Caledonia is mainly driven by strong redox cycling mainly influenced by the distance to the shore. Goethite and

serpentine inherited from lateritic regoliths are major phases of the upper layers of the mangrove sediments. Goethite converts to pyrite with depth in the organic rich sediments beneath the vegetated mangroves. However, in addition to this reducing process, the presence of significant amounts of newly formed poorly ordered ferric oxyhydroxide phases indicates that pyrite oxidizes, likely during low tide periods and upon the onset of the high tide. During the high tide periods the sediments may become anoxic again leading to reduction of these ferric phases. The intensity of this iron redox cycling significantly increases from the salt flat to the *Rhizophora*, i.e., from the land to the shore.

Finally, the average Fe concentration in the sediments decreases across the intertidal zone, from the salt flat (13 wt%) to, the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands (7 – 8 wt%), indicating a loss of Fe from the land to the shore (*Figure III-4a, 4c, and 4e*). Such a trend suggests that, over long term cycling of Fe in the mangrove sediments, the amount of Fe released by the reductive dissolution of ferric oxyhydroxide minerals and by the oxidation of iron sulfide minerals may not be fully balanced by the amount of Fe immobilized via the formation of iron sulfides and by the precipitation of ferric oxyhydroxides.

Several trace metal elements as Ni, Co, Cr, have high affinities for ferric oxyhydroxides (Dublet et al., 2012) and/or iron sulfides (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Otero and Macias, 2003). Although further studies are needed to evaluate the role of iron minerals in the cycling of trace metals in mangroves, the better understanding of the intense iron redox cycling occurring in mangrove sediments provided by the present study, may help in better predicting the fate of these trace metals in these fragile intertidal ecosystems, and that this ecosystem may act as a trace metal sink.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by Koniambo Nickel SAS (KNS). The implementations of this study and access to studied mangrove have been greatly facilitated by Sylvain Capo (KNS-XTRATA) and Jacques Loquet, president of environmental committee Koniambo. Laure Cordier and Mickael Tharaud (LGE, Paris Diderot) are acknowledged for measurements by ICP-AES and ICP-MS respectively. The authors thank Imène Esteve for her help with Scanning Electron Microscope analyses, Jessica Brest for her help in sample handling and model compound syntheses under anoxic conditions, and Jean-Louis Robert for him help with Infra-Red spectrometer. The technical staffs at ELETTRA (Trieste, Italy) are greatly acknowledged for technical support during XAS measurements. The authors thank Thierry Allard (IMPMC) for providing the iron-humate complex reference compound.

SUPPORTING INFORMATION

EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia)

Vincent Noël[1,2], Cyril Marchand[3], Farid Juillot[1,3], Georges Ona-Nguema[1], Eric Viollier[4], Gregory Marakovic[2], Luca Olivi[5], Ludovic Delbes[1], Frédéric Gelebart[1], Guillaume Morin[1].

[1] *Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, IRD, case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

[2] *Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie*

[3] *Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia*

[4] *Laboratoire de Géochimie des Eaux, UMR 7154, Université Paris Diderot, Paris 7 and Institut de Physique du Globe (IPGP), Bâtiment Lamark, Case Postale 7052, 75205 Paris cedex 13, France*

[5] *Sincrotrone Trieste (ELETTRA), Area Science Park, Strada Statale, 34012 Basovizza, Trieste, Italy*

Corresponding author: Guillaume Morin; e-mail: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

05 August 2013

Submitted to *Geochimica Cosmochimica Acta*

This files contains results of pH, infrared spectra, and Fe K-edge pre-edge rgion and XANES spectra, Fe K-edge EXAFS Principal Component Analysis (PCA) and additional LCF fits analysis of Fe K-edge EXAFS.

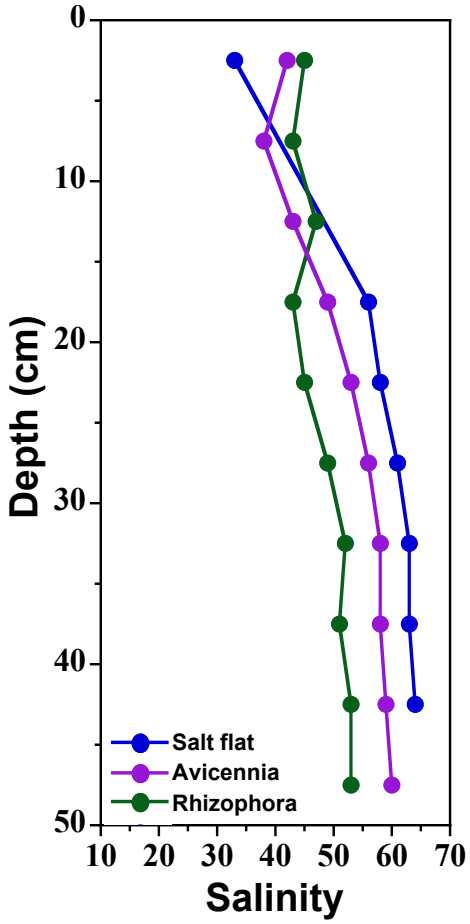


Figure III-SI-1: *Measured salinity in the mangrove sediments cores sampled in each mangrove stand across intertidal zone (salt flat, Avicennia, Rhizophora).*

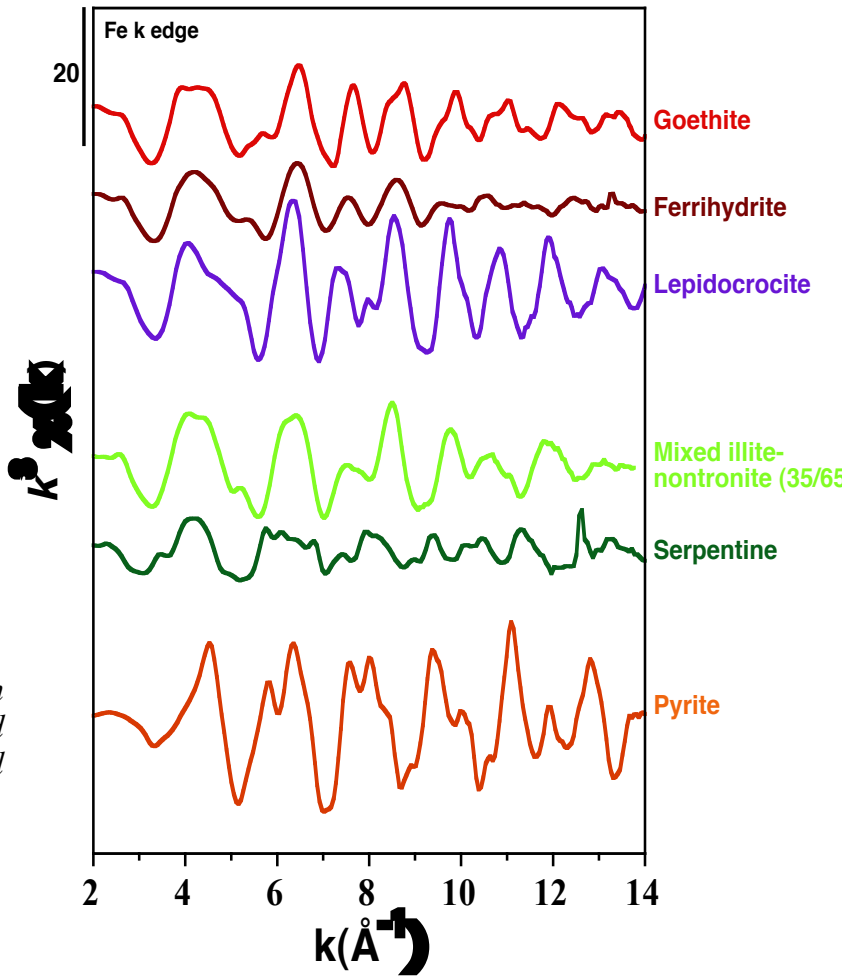


Figure III-SI-2: *Experimental Fe K-edge EXAFS spectra of the model compounds used for LC-LSF analysis of the mangrove sediment EXAFS spectra. The Fe-rich smectite spectrum is obtained as a linear combination of the illite and nontronite in a 65/35 ratio.*

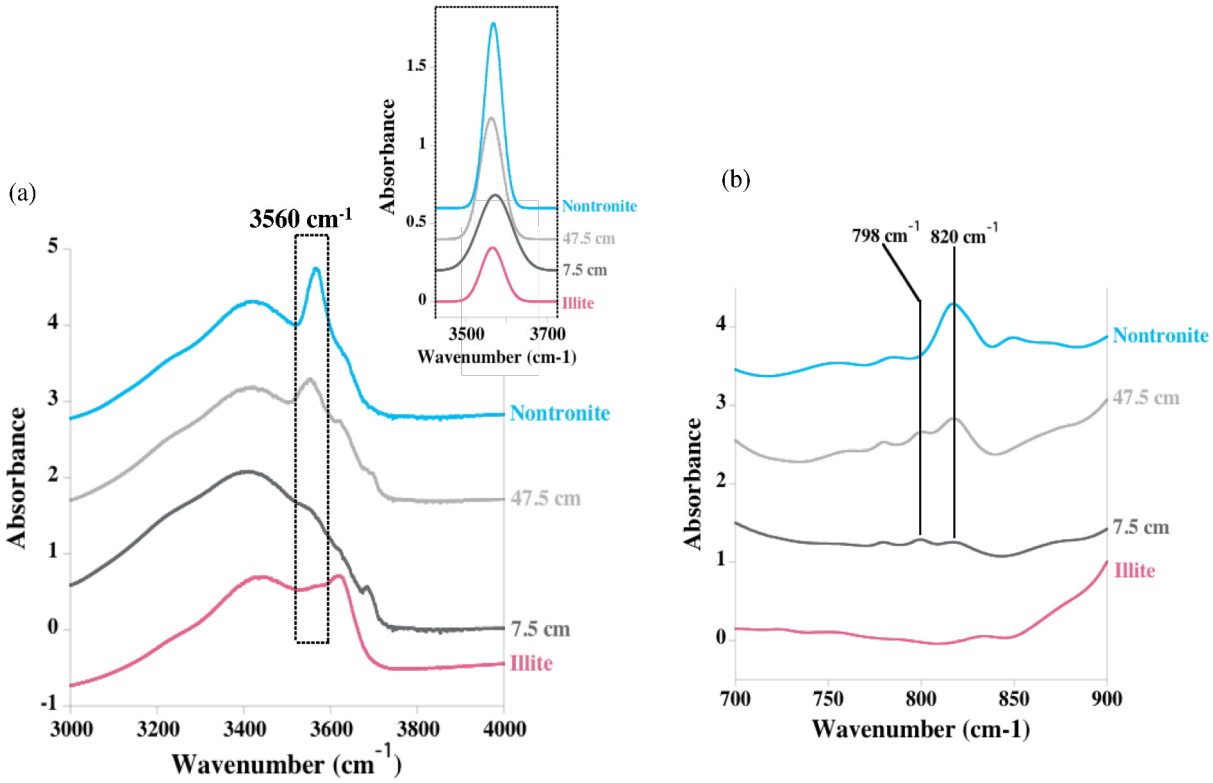


Figure III-SI-3: *Infrared spectra of the clay fraction from the core sediment samples collected beneath Rhizophora compared to the illite and nontronite model compounds spectra. The presence of Fe atoms within the octahedral layer is indicated by the peak at 3560 cm-1 assigned to AlFeOH stretching (a) and by the peak at 820 cm− 1, clearly observed in nontronite (b). The relative intensity of peak at 3560 cm-1 between samples and model compounds is shown in the onset.*

Table III-SI-1: *Results of the LC-LSF analysis of the Fe K-edge XANES spectra of the mangrove sediments, expressed as the relative proportion of the various model compounds used. Gt: goethite; Fe-rich Smect: Fe-rich smectite (modelled by an illite-nontronite combination 65/35); Srp: serpentine; Py: pyrite.*

Sample (cm)	% Fe-Gt*	%Fe-rich Smct*	%Fe-Srp*	%Fe-Py*	Sum of components (%)	NSSR [1]
Salt flat						
2.5	31	49	19	-	99	8.77E-003
47.5	38	30	31	-	99	3.49E-002
Avicennia forest						
2.5	10	60	32	-	102	2.72E-002
17.5	10	41	10	43	104	5.96E-003
42.5	-	22	13	65	100	7.70E-003
Rhizophora forest						
2.5	37	42	22	-	101	1.16E-002
7.5	49	22	28	-	99	2.40E-002
12.5	23	42	21	14	100	6.90E-003
27.5	-	17	16	65	98	4.75E-003
47.5	-	12	29	55	96	4.70E-003

[1] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

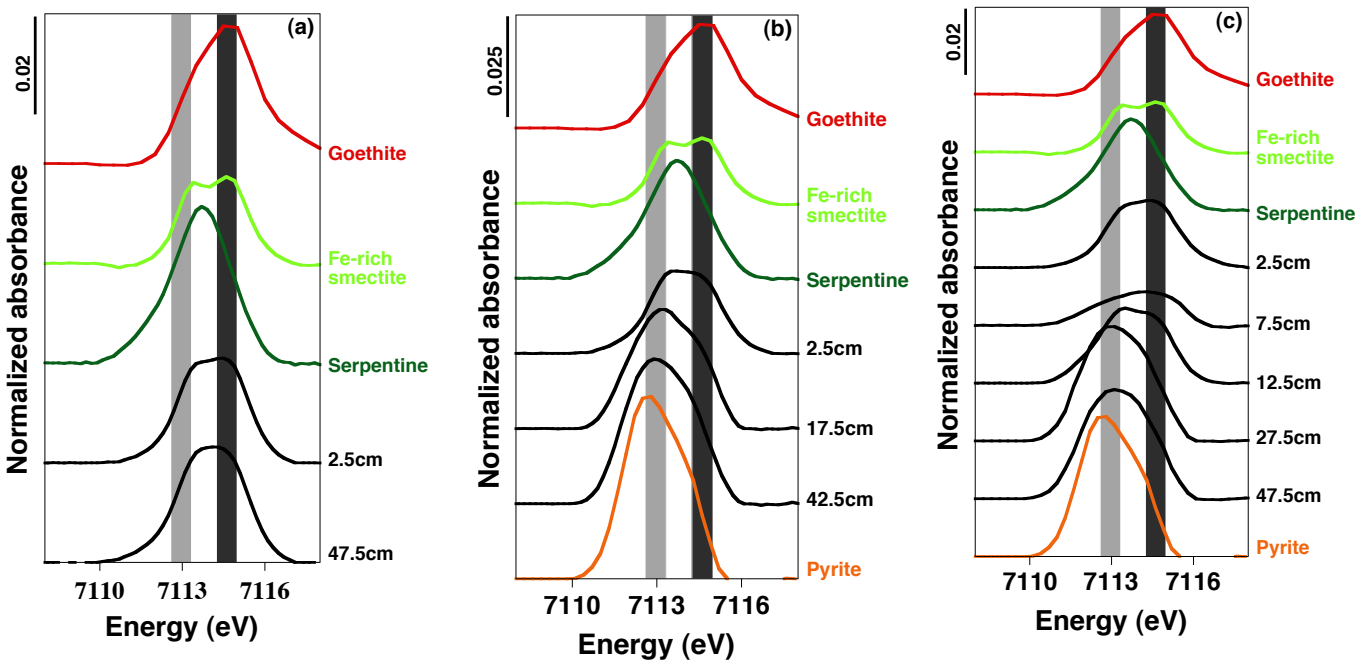


Figure III-SI-4: *Detail of the pre-edge region for the Fe K-edge XANES data collected on the mangrove sediment samples beneath (a) salt flat, (b) Avicennia and (c) Rhizophora. Pre-edge data of sediment samples are compared to those of the model compounds used for the LC-LSF fits of XANES and EXAFS data. The dark-gray and light-gray vertical shaded zones indicate expected positions of the centroïd pre-edge signal for Fe(III) at 7114.5 eV and Fe(II) at 7113 eV according to values reported by Wilke et al. American Mineralogist, 2001, 86, 714-730, corrected for Fe(0) first inflection point taken at 7112 eV in the present study.*

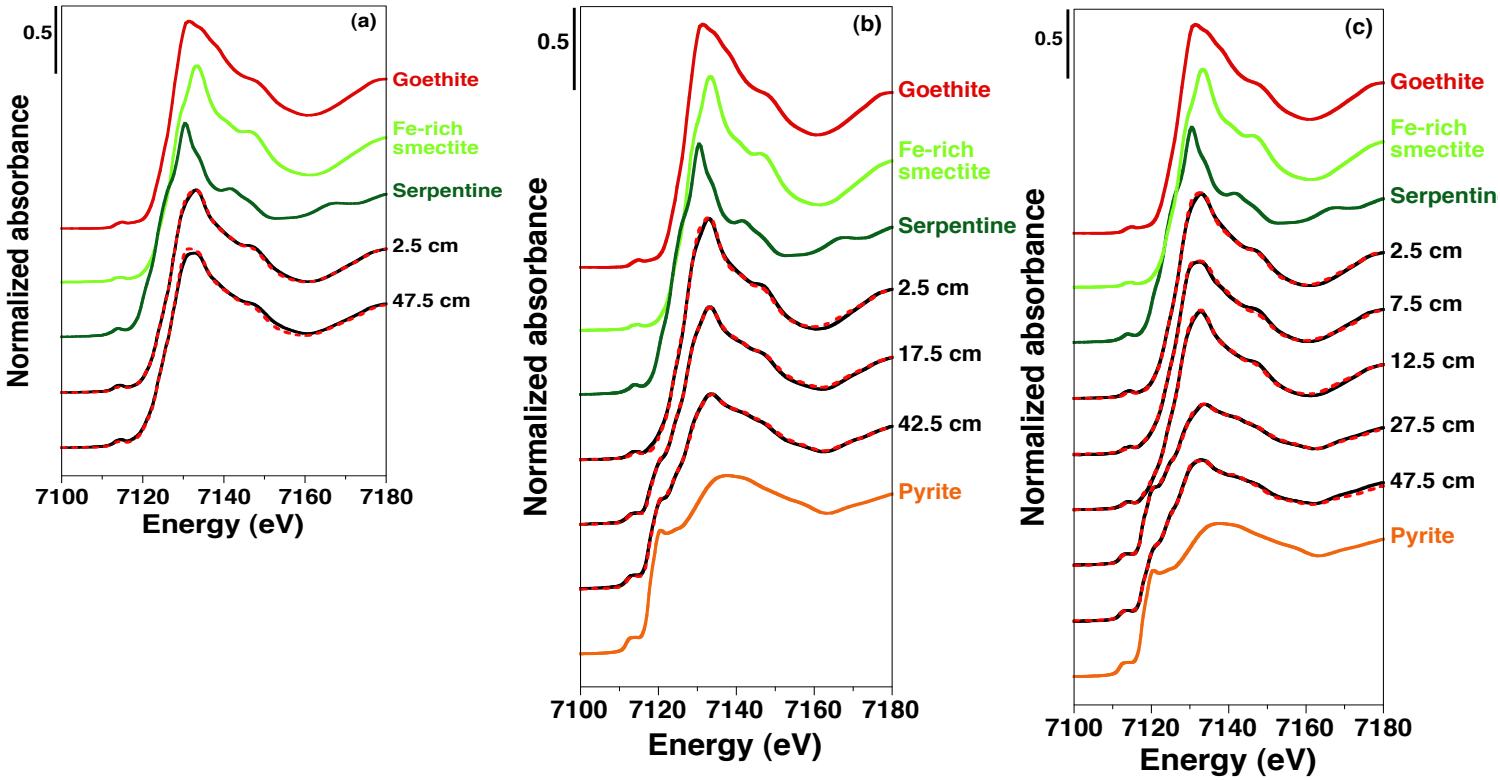


Figure III-SI-5: *LC-LSF analysis of the Fe K-edge XANES spectra of the sediment samples beneath (a) salt flat, (b) Avicennia and (c) Rhizophora. Experimental and calculated curves are displayed as black and red lines respectively. Experimental XANES spectra of the model compounds used for this LC-LSF analysis are displayed above and below the mangrove sediment data.*

Table III-SI-2: *Results of the Principal Component Analysis (PCA) of 10 bulk EXAFS spectra.*

Component	Eingenvalue	Variance	Cum. Var.[a]	IND[b]
1	127.687	0.479	0.479	0.30664
2	67.004	0.251	0.731	0.18008
3	23.739	0.089	0.820	0.17231
4	16.540	0.062	0.882	0.17027
5	10.907	0.04	0.923	0.18460
6	7.912	0.027	0.950	0.23127
7	6.186	0.023	0.973	0.26056
8	2.652	0.009	0.983	0.54372
9	2.479	0.009	0.993	1.81966
10	1.819	0.006	1.0	NA

[a] *Cumulative variance.*
[b] *Indicator function (Malinowski, 1977).*

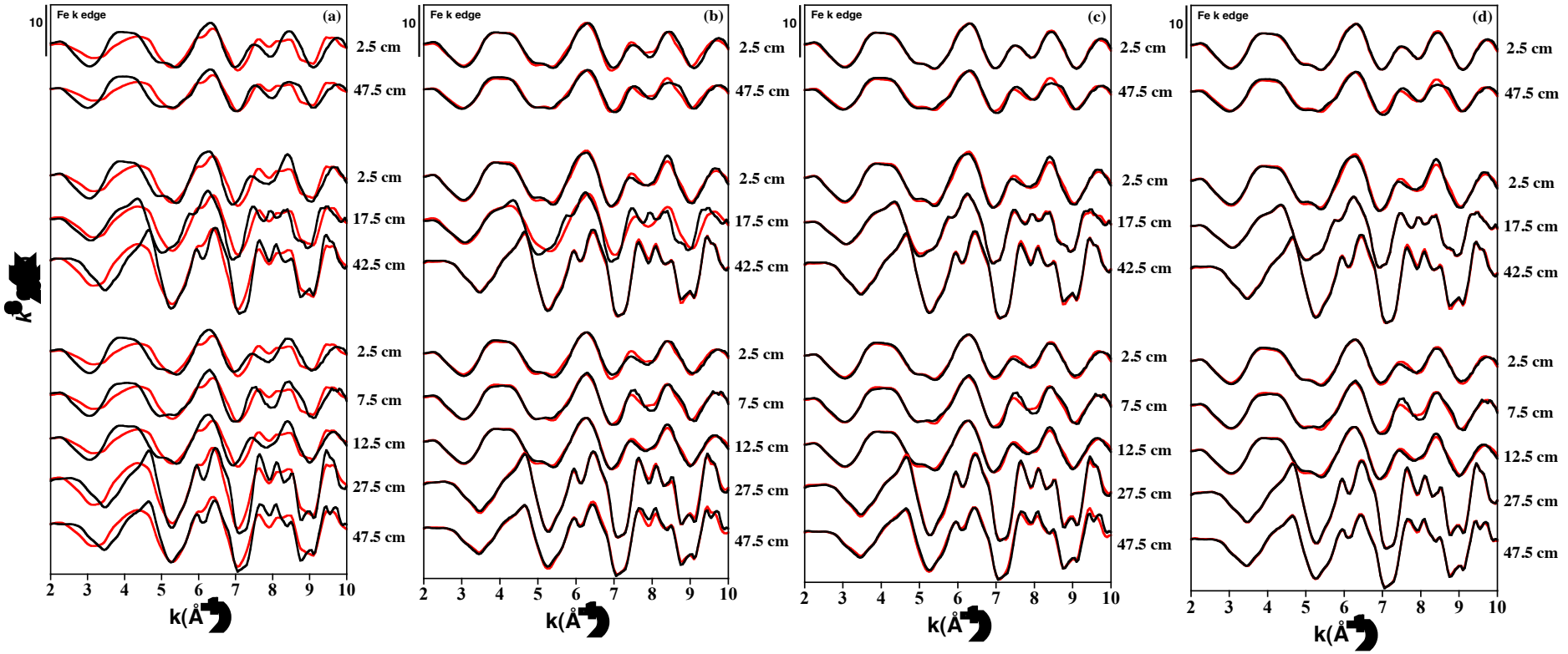


Figure III-SI-6: *Reconstruction of the whole set of experimental EXAFS data with (a) the first, (b) the two first (c) the three first and (d) the four first components extracted by the PCA procedure. Black and red lines correspond respectively to experimental and reconstructed data. From top to bottom : sample collected in salt flat, beneath Avicennia marina, and beneath Rhizophora.*

Table III-SI-3: *Target testing of reference spectra using the first four components obtained by PCA (Table III-SI-2)*

References	SPOIL[a]	$NSSR_{TT}$ (%)
Pyrite	2.224	2.566
Schwertmannite	2.8196	8.855
Ferrihydrite 2L	3.7397	12.141
Nontronite	3.7736	11.789
Ferrihydrite 6L	3.7784	12.928
Illite	3.8651	7.7
Akaganeite	4.0977	17.233
Fe-bearing serpentine	4.4989	38.486
Fe-bearing phlogopite	4.6722	65.9
Green rust Cl^-	4.996	75.133
Lepidocrocite	5.2011	25.333
Goethite	5.3112	19.099
Magnetite	5.4031	45.611
am-Fe_3PO_4	5.5184	22.311
Chlorite	5.6002	66.523
Fe-bearing vermiculite	6.3149	40.096
Oxidized vivianite	6.8787	23.213
Vivianite	7.1584	50.101
Greigite	7.1851	58.528
Hematite	7.6694	73.258
Maghemite	8.2819	45.112
Fe^{3+} Humate	9.2074	28.474
Biotite	9.476	46.9
Mackinawite	17.0911	51.848
Siderite	24.8274	96.208

[a] *SPOIL classification (Malinowski, 1978): 0–1.5, excellent; 1.5– 3, good; 3–4.5, fair; 4.5–6, acceptable; and >6, unacceptable reference.*

Table III-SI-4: *NSSR improvement of LC-LSF performed with the four first components (illite-nontronite 65/35 combination, serpentine, goethite and pyrite), with the addition of iron oxyhydroxide. These iron oxyhydroxides are selected by target transform of PCA (Table III-SI-3). Fh: ferrihydrite; Lp: lepidocrocite; Aka: akaganeite; GR: green rust; Schw: schwertmannite; Mt: magnetite.*

	With 4 first compounds	Addition of Schw		Addition of Fh2L		Addition of Aka		Addition of GR		Addition of Lp		Addition of Mt	
Sample (cm)	NSSR	NSSR	%	NSSR	%	NSSR	%	NSSR	%	NSSR	%	NSSR	%
Salt Flat													
2.5	1.63E-02	1.22E-02	25	8.88E-03	46	1.46E-02	10	1.63E-02	0	1.54E-02	6	1.56E-02	4
47.5	1.93E-02	1.55E-02	20	1.27E-02	34	1.70E-02	12	1.91E-02	1	1.93E-02	0	1.91E-02	1
Avicennia forest													
2.5	3.85E-02	3.81E-02	1	3.74E-02	3	3.82E-02	1	3.84E-02	0	2.64E-02	31	3.56E-	8
17.5	2.00E-02	2.00E-02	0	1.86E-02	7	1.99E-02	1	1.99E-02	1	2.00E-02	0	1.91E-02	5
42.5	1.39E-02	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
Rhizophora forest													
2.5	4.41E-02	4.41E-02	0	1.41E-02	68	3.90E-02	12	4.17E-02	6	3.99E-02	10	4.23E-02	4
7.5	3.38E-02	3.38E-02	0	3.38E-02	0	3.38E-02	0	3.28E-02	3	3.38E-02	0	2.98E-02	12
12.5	3.45E-02	3.45E-02	0	1.65E-02	52	3.06E-02	11	3.34E-02	3	3.29E-02	5	2.56E-02	24
27.5	3.03E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47.5	3.20E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

(2) *Improvement of fit NSSR with the 4 components by %*

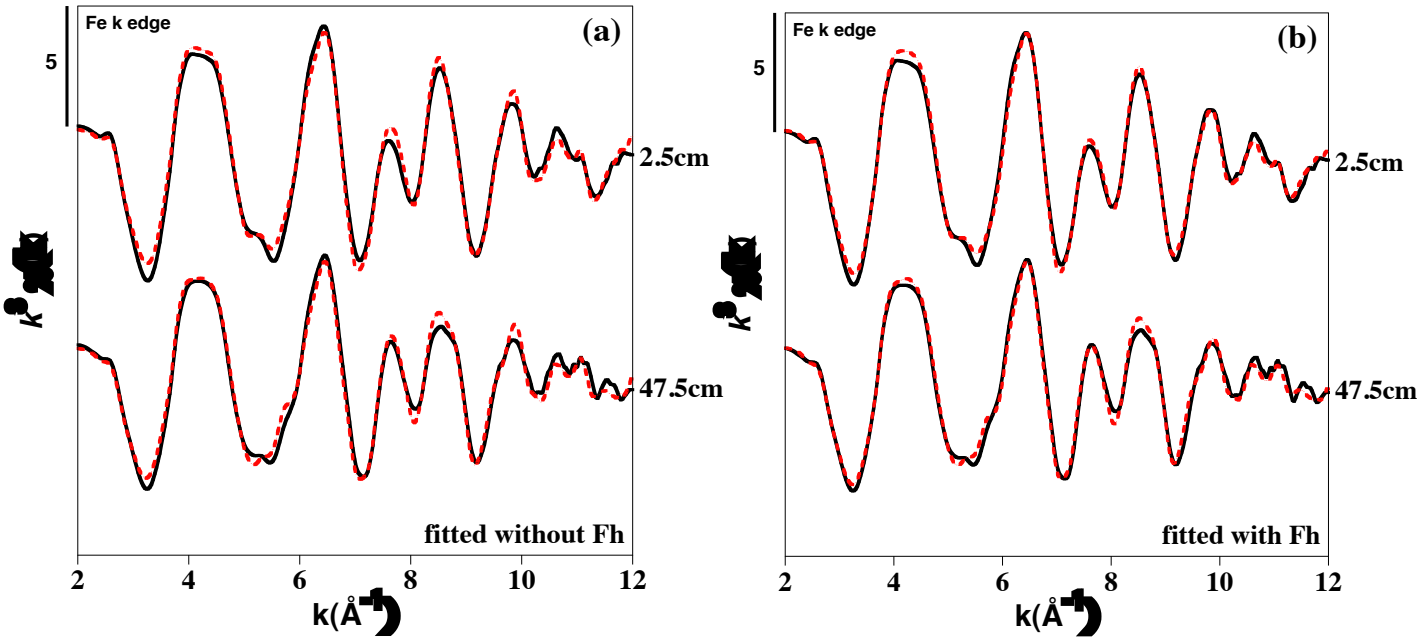


Figure III-SI-7 : *Two Linear Combination Fitting solutions for the Fe K-edge EXAFS spectra of mangrove sediments samples collected beneath Salt flat. The LC-LSF fits include Fe-rich smectite, Fe-bearing serpentine and goethite, as model compounds spectra with (a) or without (b) additional ferrihydrite (Fh). Experimental k3-weighted EXAFS functions (black lines) and LC-LSF fits (red lines) of Fe K-edge EXAFS spectra of the bulk sediment samples.*

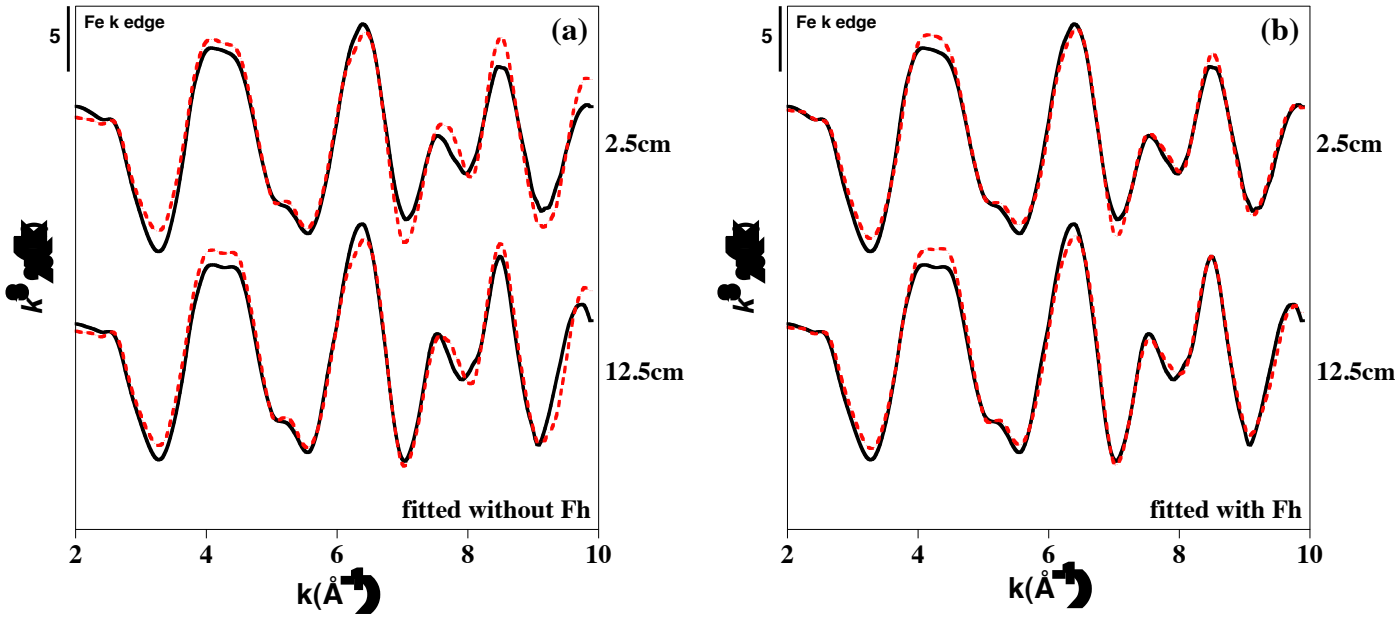


Figure III-SI-8: *Two Linear Combination Fitting solutions for the Fe K-edge EXAFS spectra of mangrove sediments samples collected beneath Rhizophora. The LC-LSF fits include Fe-rich smectite, Fe-bearing serpentine and goethite, as model compounds spectra with (a) or without (b) additional ferrihydrite (Fh). Experimental k3-weighted EXAFS functions (black lines) and LC-LSF fits (red lines) of Fe K-edge EXAFS spectra of the bulk sediment samples.*

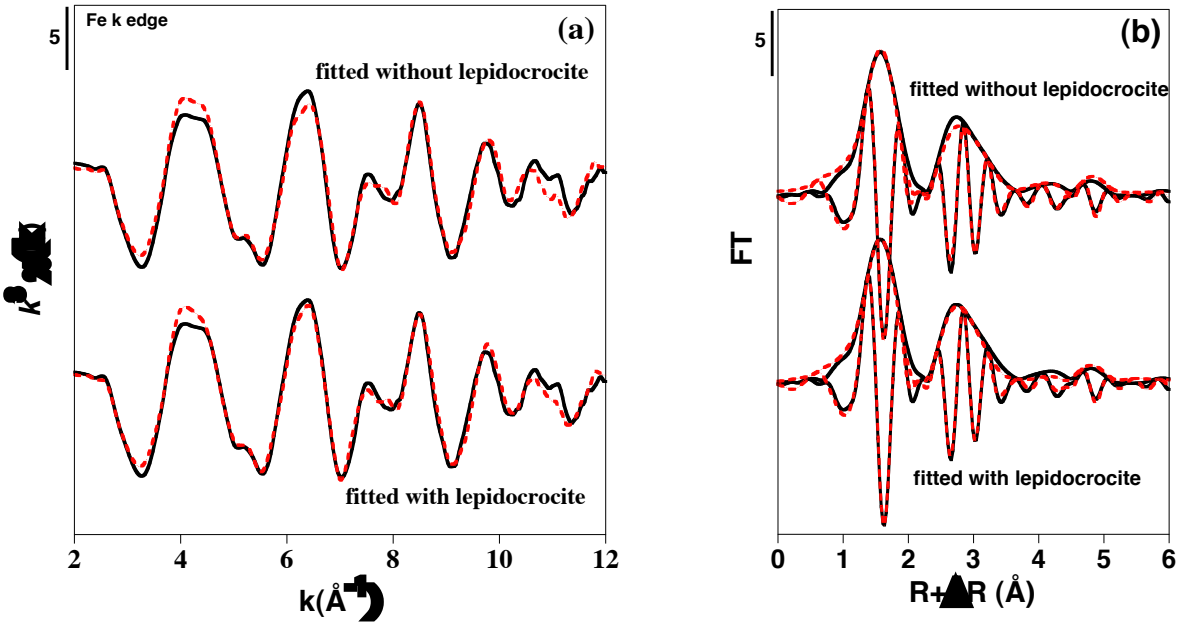


Figure III-SI-9: *Two Linear Combination Fitting solutions for the Fe K-edge EXAFS spectra of sample at 2.5 cm of core collected beneath Avicennia. These LC-LSF fits include Fe-bearing smectite, Fe-rich serpentine and goethite, as model compounds spectra with or without additional lepidocrocite (a). Corresponding Fourier Transform are shown (b). Experimental spectra and LC-LSF fit curves are displayed as black and red solid lines, respectively.*

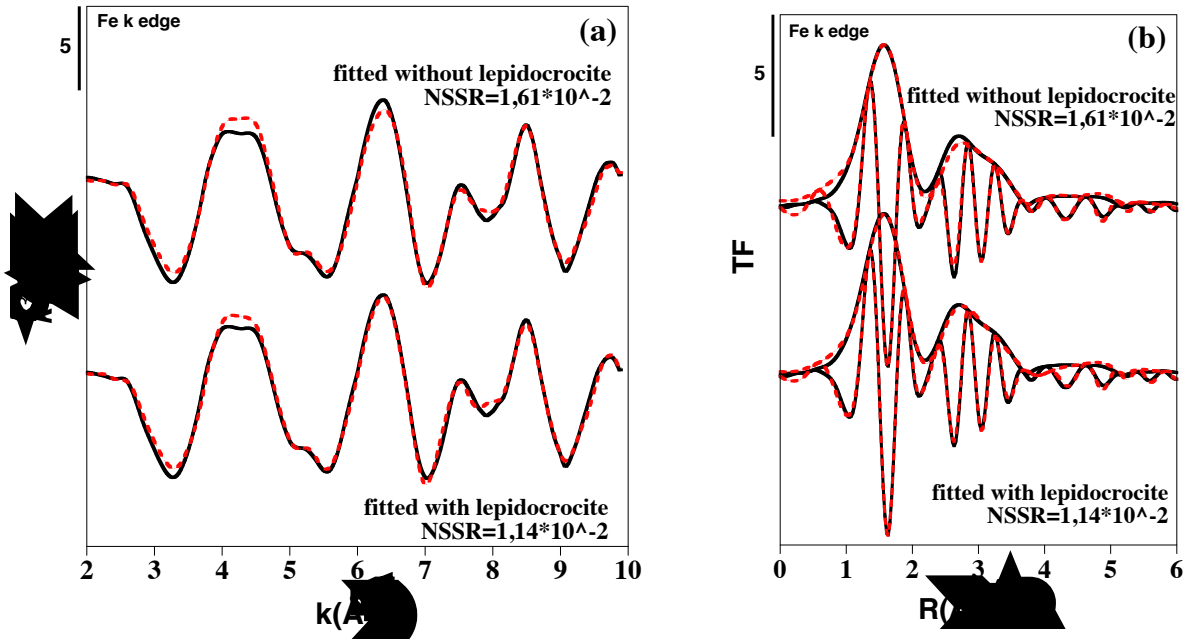


Figure III-SI-10: *Two Linear Combination Fitting solutions for the Fe K-edge EXAFS spectra of sample at 12.5 cm of core collected beneath Rhizophora. These LC-LSF fits include Fe-bearing smectite, Fe-rich serpentine, goethite and 2 line ferrihydrite, as model compounds spectra with or without additional lepidocrocite (a). Corresponding Fourier Transform are shown (b). Experimental spectra and LC-LSF fit curves are displayed as black and red solid lines, respectively.* $NSSR = \Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Chapitre IV : Le cycle du nickel dans les sédiments de mangrove

Chapitre IV : Le cycle du nickel dans les sédiments de mangrove

Intérêt et résumé de l'étude

Le nickel est l'élément trace métallique le plus répandu dans le paysage calédonien. Présent en très forte concentration dans les dépôts latéritiques enrichis des massifs ultrabasiques, il est par conséquent susceptible de s'accumuler dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie (Marchand et al., 2012). En effet, les concentrations de Ni enregistrées dans les sédiments en aval de massifs ultrabasiques, sont 10 à 100 fois supérieures aux concentrations en Ni répertoriées dans les sédiments de mangroves dans le monde (Lewis et al., 2011). A titre d'exemple, les analyses chimiques des sédiments de mangrove de la rivière Coco (secteur de référence, cf. Chapitre II A.1) de la baie de Vavouto, montrent que les concentrations en Ni varient entre 1000 et 5300 $mg.kg^{-1}$, avec une moyenne de 2680 $mg.kg^{-1}$. L'objectif de ce chapitre est de comprendre le comportement du nickel au cours des processus biogéochimiques précédemment caractérisés (cf. Chapitre III). Cette étude tente plus particulièrement de déterminer l'influence de ces processus sur la cristallochimie et la mobilité du Ni afin de mieux évaluer l'éventuel rôle de protection des sédiments de mangroves envers le lagon Néo-Calédonien.

La cristallochimie de Ni a été déterminée par spectroscopie XANES et EXAFS, au travers de la zone intertidale et en fonction de la profondeur, de la mangrove de la rivière Coco (mangrove de référence, Baie de Vavouto ; cf. Chapitre II-A.1). Afin de comparer la cristallochimie du Ni avec celle du Fe, les échantillons analysés sont en grande partie ceux précédemment étudiés en spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du Fe (baie de Vavouto, rivière Coco ; Cf. Chapitre III). Cette étude met particulièrement l'accent sur le rôle des pyrites, principale phase minérale précipitée dans les zones anoxiques du sédiment, dans le piégeage du Ni à court et à long terme. Cette étude spectroscopique a également été couplée avec une étude par microscopie électronique à balayage, afin d'évaluer la distribution du Ni en fonction de la morphologie des différentes générations de cristaux de pyrites.

L'analyse spectroscopique indique que la spéciation de Ni dans les horizons de surface des sédiments de mangrove est dominée par les minéraux apportés par la sédimentation détritique. En effet, dans les horizons de surface de la mangrove, tout au long du transect au travers de l'estran, Ni est essentiellement incorporé dans la structure des phyllosilicates et de la goethite, héritées des matériaux latéritiques érodés. Dans les horizons plus profonds, les

transformations minéralogiques influencent directement la cristallochimie de Ni. Sous les tannes, oxique à suboxique, les transformations minéralogiques étant mineures, Ni est peu remobilisé. Tandis que, en raison du gradient redox qui apparaît dans les sédiments des zones hydromorphes à *Avicennia* et à *Rhizophora*, les oxyhydroxides de fer, porteurs de Ni, se dissolvent, libérant ainsi le nickel qui est en partie piégé, d'une part dans la structure des pyrites, et d'autre part en formant des complexes avec la matière organique.

L'analyse de la cristallochimie de Ni dans les sédiments de mangrove le long d'un transect en travers de l'estran met en évidence une évolution de l'importance relative la complexation organométallique par rapport à la pyritisation. En effet, Ni est préférentiellement piégé par pyritisation sous *Avicennia*, tandis que la proportion de Ni piégé par complexation organométallique augmente fortement dans les sédiments sous *Rhizophora*. Une telle évolution latérale peut être interprétée comme la conséquence de l'intensité des cycles d'oxydoréduction, en relation avec l'alternance des marées. En effet, les études que nous avons précédemment réalisées sur la spéciation du Fe met en évidence un gradient de l'intensité des cycles redox au travers de l'estran (Cf. Chapitre III). L'intensité du cycle redox est plus intense pour les zones les plus proches du front de mer (zone à *Rhizophora*), en conséquence les pyrites y sont probablement moins stables. Ainsi l'influence à long terme du cycle d'oxydoréduction, aurait une incidence directe sur la mobilité du nickel, influençant une perte progressive du Ni piégé par les pyrites au cours des cycles d'oxydation, favorisant ainsi la complexation organométallique.

D'autre part, les analyses de microscopie à balayage ont permis de mettre en évidence la coexistence de deux types de pyrite dans la partie anoxique des sédiments des zones à *Avicennia* et à *Rhizophora*. Le premier type de pyrite se présente sous forme de sphérules de quelques dizaines à quelques centaines de nm de diamètre, tandis que le second type de pyrite se présente sous forme de grains cuboctahedriques avec des tailles allant de quelques centaines de nm à une 10 de μm de diamètre. Les analyses EDS montrent que le Ni est statistiquement plus concentré dans le premier type de pyrite. La spectroscopie EXAFS permet de démontrer que Ni est substitué à Fe la dans la structure de la pyrite et que cette substitution engendre une relaxation progressive de la structure locale de la pyrite autour de Ni, dont l'amplitude dépend de la teneur en Ni. L'existence de plusieurs types de pyrite présentant des teneurs variables en Ni est ainsi confirmée par les résultats EXAFS acquis sur les échantillons bulk. Elle peut être interprétée comme résultant de la coexistence de différentes générations de pyrites. Le fait que les plus grosses pyrites automorphes soient les

plus pauvres en Ni suggère que le mûrissement des cristaux de pyrite dans les sédiments de mangrove a tendance à faire diminuer leur teneur en Ni. En revanche les pyrites les plus riches en Ni étant les plus petites, on peut penser qu'elles sont les premières formées mais aussi les plus sensible à l'oxydation.

Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia

Vincent Noël[1,2], Guillaume Morin[1], Farid Juillot[1,3], Cyril Marchand[3], Jessica Brest[1], John Bargar[4], Manuel Munoz[5], Grégory Marakovic[2], Sandy Ardo[1], and Gordon E. Brown Jr.[4,6]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[2] Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie

[3] Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia

[4] Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SLAC, 2575 Sand Hill Road, MS 69, Menlo Park, California 94025, USA

[5] European Synchrotron Radiation Facility, BM23 Beamline, BP 220, F-38043 Grenoble, France

[6] Surface and Aqueous Geochemistry Group, Departement of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, California 94305-2115, US

to be submitted to

Environmental Science and Technology

Corresponding author: Vincent Noël; e-mail: vincent.noël@impmc.upmc.fr

ABSTRACT

In New Caledonia, mangroves receive large inputs of lateritic materials eroded from massive ultramafic deposits enriched in Fe, Ni, Mn, Cr and Co. Because of the major physicochemical, especially redox, gradients that characterize these ecosystems, mineralogical transformations may influence the crystal-chemistry and bioavailability of Ni and its mobility towards a lagoon of over 20,000 km^2. Bulk and spatially-resolved (SEM-EDXS) chemical analyses were coupled with Ni K-edge XAS data to depict the vertical and lateral changes in Ni speciation across the intertidal zone of a selected mangrove in the Vavouto Bay (New Caledonia) where Ni concentration range from 1000 to 5300 $mg.kg^{-1}$. XAS results indicate that phyllosilicates and goethite inherited from the eroded lateritic materials are the dominant Ni-bearing phases in the surface horizons of the mangrove sediments. They are fully preserved at depth in the dry and oxic salt flat area, located in the inland side of the coast. By contrast, beneath the vegetated *Rhizophoras* and *Avicennias* stands Ni-bearing goethite rapidly disappear at depth in the anoxic horizons of the sediments and pyrite and organic complexes become the dominant Ni-species. Moreover Ni incorporation in pyrite is more developed in the sediments beneath the intermediate *Avicennia* stand than beneath the *Rhizophora* stand that is the closest to the shore. Such lateral evolution of Ni speciation may be related to reoxidation of Ni-bearing pyrites in the *Rhizophora* stand, which is subject to periodic alternation of reducing and oxydizing events due to tidal fluctuations. These major changes in Ni speciation could significantly influence Ni mobility across the interidal zone. Indeed, as estimated with respect to Ti taken as geochemical invariant, Ni is found to be immobile in the salt flat, to accumulate beneath the *Avicennia* stand and to be partially leached *Rhizophora* stand.

IV-1. INTRODUCTION

Covering between 160,000 and 200,000 km^2 along more than 70% of tropical and subtropical coastlines (Tomlinson, 1994; Valiela et al., 2001), mangroves play a key role in the ecological balance of these areas (Nagelkerken et al., 2008). These intertidal forests receive inputs from natural or anthropized watersheds, and may act as a filter between land and sea for various contaminants as trace metals (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1993; Wang, 1995; Tam and Wong, 1995; 2000). As a result, and due to their potential toxicity to living organisms (Di Toro et al., 1992), their dynamic in mangrove ecosystem has received significant attention during the last decades (Yim and tam, 1999; Otero et al., 2009; Lewis et al., 2011; Pi et al., 2011; Bayen et al., 2012; Nath et al., 2013). This is especially the case in New Caledonia where mangroves act as a buffer zone between massive lateritic deposits enriched in heavy metals as Cr, Ni, Co and Mn (Becquer et al., 2001; Quantin et al., 2001; Perrier et al., 2006; Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012), and a lagoon of over 20,000 km^2, recently registered as an UNESCO World Heritage site.

Mangrove sediments are known to have a large capacity to accumulate transition metal cations (i.e., Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; Tam et al., 1996; Tam and Wong, 2000; Qiu et al., 2011; Marchand et al., 2012), which is partly attributed to their large contents in organic matter that can act as complexing agent (Nissenbaum and Swaine, 1976). In addition, organic-rich mangrove sediments are subjected to sulfate reduction processes (Howarth and Merkel, 1984; King, 1988), which lead to precipitation of sulfide minerals (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Burton et al., 2008a; 2008b; Johnston et al., 2010a; 2010b) able to trap chalcophile transition metal cations (Morse et al., 1999; Burton et al., 2006). However, successive oxic and anoxic diagenetic reactions depends on the biogeochemical conditions that operate in the sediments as a function of time, and which are driven by the distance to the seafront, the magnitude of the tide and the nature of the mangrove tree species (Otero et al., 2009; Marchand et al, 2011, 2012). Complex redox cycling in mangrove sediments may thus significantly affect the speciation of heavy metals along the intertidal zone (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1988; Clark et al., 1998; Tam and Wong, 2000, Marchand et al., 2006a; 2012). Such biogeochemical cycles have been already studied in the mangrove sediments of the Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil), in which Fe speciation determined from sequential extactions has been shown to significantly change as a function of the redox boundaries marking the intertidal and depth zonations (Otero et al., 2009). In the same way, Noël et al. (submitted) have fully determined Fe speciation in mangrove sediments from New

Caledonia using X-ray Absorption spectroscopy, and this latter study confirms that the crystal-chemistry of this element is driven by the redox gradient generated by both the physiographic position along the intertidal zone and the depth along the sediments.

The objective of the present study is to improve our undestanding of the biogeochemistry of nickel in mangrove sediments, especially accross the intertidal zone where redox driven mineralogical (bio)transformations are susceptible of influencing Ni crystal-chemistry and bioavailability. Complemented by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses, X-ray absorption spectroscopy (XAS) was used for this purpose because this method has demonstrated its ability at quantifying the wide variety of Ni-species in lateritic materials that are known to be the source of nickel in mangrove sediments in New caledonia (Dublet et al., 2012; 2013). The quantitative spatial distribution of nickel species is determined along three cores drilled beneath typical mangrove tree covers (*Rhizophoras* spp., *Avicennias marina* and salt flat), which help evaluating the long-term influence of the redox gradient in the mangrove sediments on the actual mobility of Ni in these fragile ecosystems.

IV-2. MATERIALS AND METHODS

IV-2.1. Field site and sampling location

Located in the South Pacific Ocean, New Caledonia is orientated along a northwest–southeast axis. The west coast of the main island (20°S – 23°S), where the studied mangrove develops, is characterized by a semi-arid climate. The sampling campaign was performed in May 2011, at the end of the rainy season, in the Vavouto bay (20°59'S; 164°49'E), at the mouth of the Talea-Coco river that drains the ultramafic Koniambo regolith. As in many mangrove ecosystems, the intertidal zone in New Caledonia can be decomposed in 3 areas defined in terms of vegetation composition, from the sea front to the inland (Duke, 2006; Virly, 2006). The first zone is swept daily by tides and is dominated by *Rhizophora* spp. The second zone is located at the border of the salt flat and is dominated by *Avicennia marina*. The third zone is the salt flat which is not colonized by vascular plants. One sediment core was collected in each of these three mangrove stands, at low tide, with an Eijkelkamp gouge auger. For each core, the sediment samples were collected under nitrogen flow, every 5 cm from 0 to 60 cm depth, and conserved under anoxic conditions, in order for preventing them from oxidation. These sediment samples were then kept frozen until being introduced in a glove box under N_2

atmosphere where they were vacuum dried, hand-ground in an agate mortar, homogenized and stored in anoxic conditions in sealed bottles.

IV-2.2. Mineralogy and chemistry of the mangrove sediments studied

Located upstream the studied mangrove, the Koniambo regolith consists of deeply weathered ultramafic rocks and thus hosts high concentrations of iron, and to a lesser extent, nickel, cobalt, chromium and manganese (Perrier et al., 2006; Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012). It is composed of an upper laterite unit consisting of goethite with minor amounts of hematite and Mn-oxides, and of a deeper saprolite unit consisting of serpentine and talc, with minor amounts of olivine and pyroxene (Fandeur et al., 2009; Dublet et al. 2012). Erosion of these materials down to the mangrove areas has influenced the mineralogy of the mangrove sediments (Noël et al., submitted). In the top sediment horizons, serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), quartz (SiO_2) and halite (NaCl) are associated with talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) and goethite (α-FeOOH). In addition, due to the strong redox gradient observed with depth in the mangrove sediment and from the inland to the sea front (Noël et al., submitted) goethite disappears in favor of pyrite (FeS_2) in the deeper horizons beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands.

IV-2.3. Model compounds for X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) analyses

A large set of experimental Ni K-edge XAS spectra from natural and synthetic model compounds was used for LC-LSF analysis of the X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of the mangrove sediments. Our Ni K-edge model compounds data set includes already described and collected data for Ni-goethites, Ni-bearing Mn oxides, as well as Ni-silicates, Ni-phyllosilicates (Dublet et al., 2012), and Ni-bearing siderite (Dublet et al., 2013). In addition, a natural Ni-rich pyrite ($Fe_{0.88}Ni_{0.12}S_2$) as well as synthetic amorphous NiS were also analyzed by XAS in the present study. To complete this data set, Fe sulfides containing 1 mol% Ni were synthesized and consisted of Ni-subsituted sulfides (Ni-pyrite, Ni-mackinawite, Ni-greigite), and Ni-sorbed sulfides (Ni-sorbed pyrite, Ni-sorbed mackinawite). Organometallic complexes were also prepared, including Ni-citrate, Ni-cysteine and Ni-tri-glutathion. Synthesis procedures for these latter model compounds are detailed in Supporting Information.

IV-2.4. Mineralogical and chemical analyses

The chemical composition of the mangrove sediments and of the natural and synthetic model compounds was determined by X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry, at IMPMC with a XEPOS (Spectro X Lab) X-ray fluorescence spectrometer equipped with a Pd cathode and operating at 50 kV and 40 mA. The morphology, organization and chemical composition of the particles in the mangrove sediments was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), at IMPMC, with a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (GEMINI ZEISS Ultra55). Elemental composition of the particles and chemical distribution maps were performed using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy with a 15 kV electron beam collimated with a 60 µm aperture. Ni/Fe ratio were estimated by the intensity ratio of the Ni Kα and Fe Kβ lines. Samples to be analyzed were deposited as ground powder on carbon tape and coated with a thin carbon film. The mineralogical purity of model compounds was assessed by powder XRD with a Panalytical® X'Pert Pro diffractometer. Technical details and analytical procedures for these analyses are reported in the Supporting Information.

IV-2.5. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) data collection and analysis

X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) fluorescence yield spectra at the Ni K-edge were recorded at 10K on BL 11-2 at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, CA, USA) for 12 selected samples from the three studied sediment cores. XAS data for model compounds were recorded at 20 K in fluorecence detection mode on the SAMBA beamline (SOLEIL, Saint-Aubin, France) and at 40K in transmission detection mode on the BM23 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). For all experiments, energy was calibrated by setting the first inflection point of the absorption edge of a Ni metal foils at 8333 eV. In order to strictly preserve the oxidation state of the samples during XAS data recording, sample pellets were mounted on the cryostat sample rod within a glove box and carried to the beamline in a liquid nitrogen bath before being rapidly transferred into the He cryostat. For each sample, between 2 and 18 XAS scans were averaged and normalized using the ATHENA code (Ravel and Newville, 2005). EXAFS spectra were then extracted from these normalized data using the XAFS code (Winterer, 1997). Fourier transforms (FT) of the EXAFS spectra were obtained by Fast-Fourier-transformation of the k^3-weighted

experimental $\chi(k)$ function using a Kaiser-Bessel apodization window with the Bessel weight fixed at 2.5.

The Ni K-edge EXAFS spectra of 12 samples from the three studied sediment cores was analyzed by Principal Component Analysis (PCA) using the SIXPACK code (Webb, 2005), in order for estimating the minimum number of components necessary to fit this set of EXAFS spectra (Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000). Appropriate model compounds spectra were then selected by Target Transform (TT) analysis of our large set of natural synthetic model compounds spectra. The details of this PCA-TT procedure are reported in Supporting Information. The 12 Ni K-edge EXAFS spectra were then fit by a Linear Combination Least Squares Fitting (LCF-LSF) procedure using a home made software based on Levenberg-Marquardt minimization algorithm. The quality of the LCF-LSF fits was estimated by a R-factor parameter (*Rf*) of the following form: $Rf = \sum [y_{exp} - y_{calc}]^2 / \sum [y_{exp}]^2$. The accuracy of this fitting procedure ranges between ± 25% and ± 5% of the stated values for each individual contribution and the detection limit for minor species is estimated to be ~10%. Contributions below this limit are considered as not significant (Ostergren et al., 1999; Cancès et al., 2005; Juillot et al., 2011).

In addition to this LSC-LSF analysis of EXAFS data of the natural mangrove sediment samples, the local structure around Ni in the Ni-pyrite and Ni-rich-pyrite model compounds was determined by fitting the Ni K-edge EXAFS spectra with theoretical spectra calculated using the Feff 8.10 code (Ankudinov et al. 1998). Calculations were performed on clusters of 8 Å in diameter around the central Ni absorbing atom, using all single and multiple scattering paths (nleg = 8), and without using the self consistent potential option for faster calculations. Calculated spectra were least-squares fit to experimental ones using a Levenberg-Marquard minimization algorithm including an overall energy threshold shift (ΔE_0) and an overall Debye-Waller σ as the two only fitting variables. As detailed in the result section, the structures of the atomic clusters were modified from the crystallographic structures of pyrite (Bayliss, 1977) and vaesite (Nowack et al., 1991) for the Ni-pyrite and Ni-rich-pyrite samples, respectively.

IV-3. RESULTS

IV-3.1. Macro- and micro-scale distribution of Ni in the mangrove sediments

From the salt flat to the *Rhizophora* stand, Ni concentration in the studied sediment samples ranges from 1000 to 5300 $mg.kg^{-1}$, with an average of 2680 $mg.kg^{-1}$ (*Table IV-1*).

Table IV-1: *Ni concentration, Eh, pH, Total Organic Carbon (TOC), and mineralogical composition in the studied mangrove sediments collected in the salt flat, and beneath the Avicennia, and the Rhizophora stands.*

Sample (cm)	Ni (ppm)	Eh (mV)	pH	TOC (%)	OxFe	Srp	Smec	Py
Salt Flat								
2.5	5009	347	7.7	1.5	x	x	x	-
7.5	4784	299	7.5	0.9	x	x	x	-
12.5	4569	267	7.2	0.4	x	x	x	-
17.5	4807	275	7	0.4	x	x	x	-
22.5	4659	289	7	0.3	x	x	x	-
27.5	4701	304	6.9	0.4	x	x	x	-
32.5	3974	268	6.9	0.4	x	x	x	-
37.5	3946	274	6.8	0.2	x	x	x	-
42.5	3762	87	6.9	0.3	x	x	x	-
47.5	3432			0.4	x	x	x	-
Avicennia								
2.5	1942	147	5.9	6.5	x	x	x	-
7.5	1831	66	6.6	7.3				
12.5	2343	36	6.8	9.4				
17.5	2143	-179	6.8	7.7	x	x	x	x
22.5	1141	-70	6.7	14.7				
27.5	1314	-93	6.6	15.3				
32.5	1696	-83	6.7	11.6				
37.5	996	-160	6.6	7.3				
42.5	1227	-142	6.5	10.3	-	x	x	x
47.5	1164	-131	6.5	8.7				
Rhizophora								
2.5	2333	241	5	13,7	x	x	x	-
7.5	5230	-127	6.5	15.5	x	x	x	-
12.5	1270	-72	6.6	9.2	x	x	x	x
17.5	817	-65	6.6	6				
22.5	1453	-116	6.6	9.2				
27.5	1935	-121	6.5	5.4	-	x	x	x
32.5	516	-118	6.5	8.9				
37.5	1894	-167	6.5	4				
42.5	2208	-117	6.3	5.5				
47.5	3542	-52	6.3	10.2	-	x	x	x

This average value is higher than world average (Lewis et al., 2011), but the highest Ni concentration measured in the studied samples is similar to that already measured in other mangrove sediments from New Caledonia (Marchand et al., 2012). Such large Ni concentration likely results from erosion of the Koniambo lateritic regolith later the geological setting of the corresponding watershed, which consists of a (i.e. the outcrop) developed over ultramafic rocks.

In order to evaluate the Ni mass balance in the mangrove sediments, the Ni concentration was compared to that of Ti taken as geochemical invariant (*Figure IV-3a, 3c, 3e*). For each mangrove stand, the Ni/Ti ratio was normalized to that of the upper sediment level (0 - 2.5 cm) that could be regarded as representative of detrital sedimentation. In the sediments beneath the salt flat (*Figure IV-3a*), the Ni/Ti ratio remains constant with depth. In contrast, this ratio increases below 20cm depth in the sediments beneath the *Avicennia* stand, and a maximum is observed at ~30 cm depth (*Figure IV-3c*). In the sediments beneath the *Rhizophora* stand, the Ni/Ti ratio significantly increases down to 7.5 cm depth and then decreases to values slightly lower or equal to that of the detrital source at depth (*Figure IV-3e*). These variations suggested that the relative mobility of Ni with respect to Ti vary across the intertidal redox gradient. Better understanding of these varitions requires further information on Ni speciation in the studied mangrove sediments, as developed thereafter in this study.

On a micron scale, Ni was systematically detected in minor amounts in goethite and phyllosilicate minerals upon SEM-EDXS analyses. In addition Ni was detected in various types of Fe-sulfides in the samples collected in the anoxic deeper levels of the sediments beneath the *Avicennias* and *Rhizophoras* stands. These Fe-sulfides were found in spherulite or cuboctahedral shapes with sizes ranging from few tens of nm to 10 µm in diameter (*Figure IV-1*). These discrete particles are organized either in clusters or in framboids of several tens of µm (*Figure IV-1*). SEM-EDXS analyses indicate that the Ni/Fe ratio was the highest in the small-sized spherulitic pyrites (*Figure IV-1; Figure IV-SI-6*), while cuboctahedral pyrites whith a diameter above 400 nm do not contain detectable amounts of Ni (*Figures IV-1; Figure IV-SI-6*). The spatial distribution of the Fe, S and Ni concentrations measured by SEM-EDXS in framboidal pyrites shows that Ni is homogeneously distributed when associated with this type of pyrite (*Figure IV-1a*). Based on these observations, systematic investigation of Ni/Fe ratios revealed that the pyrite formed in the sediments beneath the

Avicennia *stand are statistically more enriched in Ni than those formed in the sediments beneath the* Rhizophora *stand.*

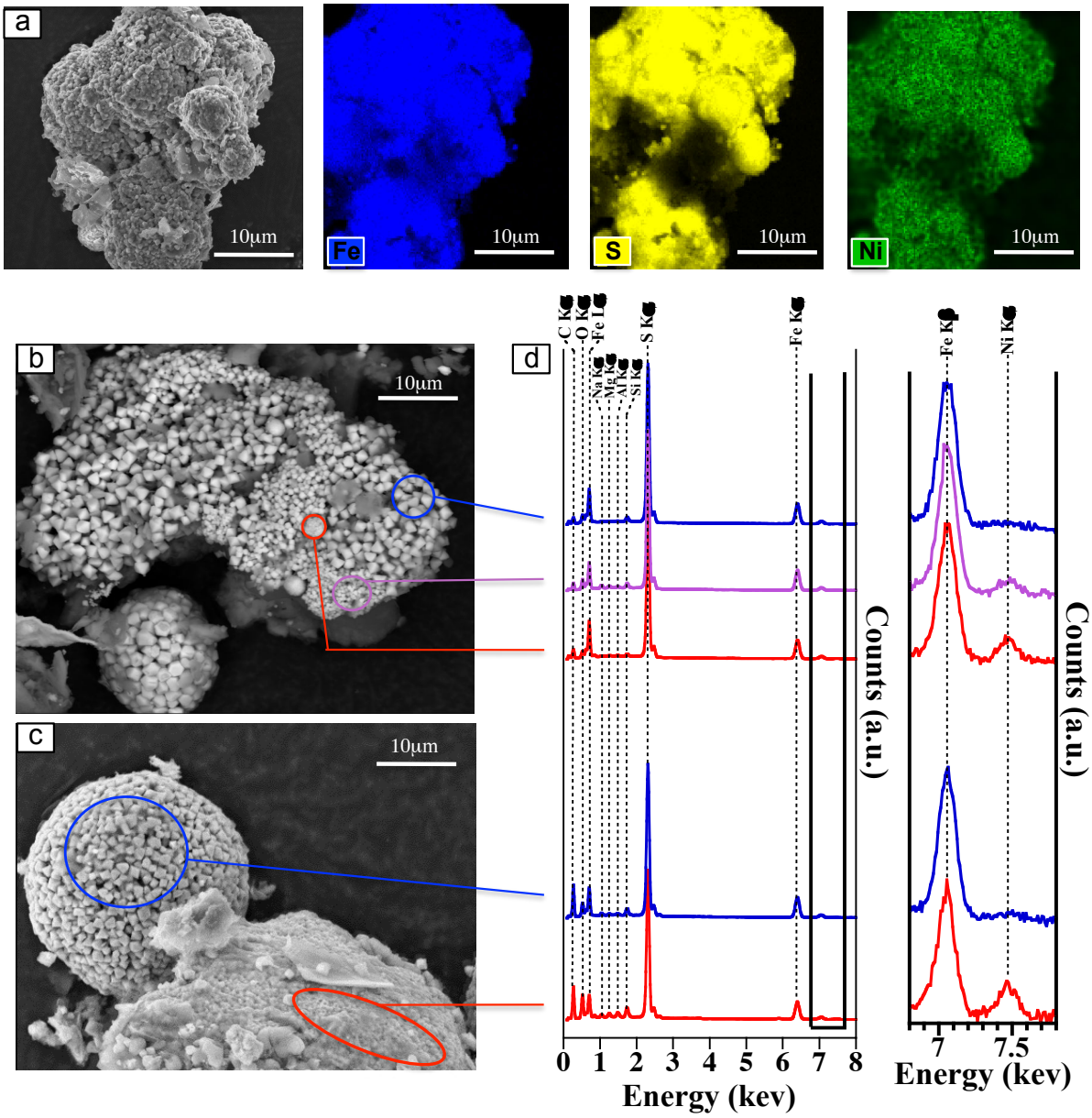


Figure IV-1: *SEM images and SEM-EDS analyses of pyrite grains from the sample collected at 47.5 cm depth beneath the Rhizophora stand. The elemental maps in (a) show the homogeneous distribution of Ni in framboidal pyrite. SEM image in (b) show clusterized pyrite grains with sizes ranging from few micrometers (blue) to a few hundred of nanometers (purple) and then to a few tens of nanometers (red). SEM images in (c) show two types of framboidal pyrite, a first type constituted of large cuboctahedral pyrites (blue) and a second type constituted of small spherulitic pyrites (red). Corresponding SEM-EDS spectra are displayed in (d).*

IV-3.2. Variability of the Ni K-edge XAS data for the mangrove sediments

The Ni K-edge EXAFS spectra of bulk sediments samples collected in the salt flat and beneath the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands are displayed in *Figure IV-2*, together with their corresponding Fourier-Transforms. The EXAFS data of the samples from the top of the three studied cores compare well with those of Ni-bearing phyllosilicates and Ni-bearing goethite (*Figure IV-SI-3*). Accordingly, XANES spectra of these top horizons sediment samples show characteristic features of Ni-bearing phyllosilicates XANES spectra (i.e. the shape of the white line at 8352 eV and the characteristic oscillation at 8352 eV; *Figure IV-SI-2*). On the opposite, the EXAFS data of the samples at the bottom of the cores beneath the *Rhizophora* and *Avicennia* stands (*Figure IV-2c, and 2e*) compare well with that of Ni-pyrite (*Figure IV-SI-3*). However, the discrepancy between the XANES spectrum of Ni-pyrite and those of the deep sediment samples indicates that, one or more other major Ni species are present. Owing to the similarity in XANES spectra for various compounds as forinstance, Ni-goethite and Ni-citrate, or various Ni-sulfide bound compounds, detailed speciation of Ni in the complex natural samples studied here required a full analysis of the EXAFS data set. Principal Component Analysis (PCA) indicates that the 12 EXAFS spectra of the bulk sediment samples can be described by four principal components. Indeed the IND parameter reached a minimum value (i.e. 0.10) when considering the four first principal components of the PCA (Malinowski, 1977), which explained 83% of the total variance of the system (*Table IV-SI-1*). In addition, the set of 12 EXAFS spectra was very well reconstructed when considering these four first components (*Figure IV-SI-1*). Target Transformation analysis helped in selecting the most appropriate model compounds for the Linear Combination Least-Square Fitting (LC-LSF) procedure. All the model compounds with a SPOIL value below 6 were considered as possible components (Malinowski, 1978). Among all tested model compounds, the Ni-phyllosilicates (kerolite, saponite, and talc) yielded the lowest SPOIL values and can be classified as excellent references (SPOIL $\leq$ 1.5) (*Table IV-SI-2*), which suggests that such Ni species are likely to occur in the studied samples. In addition, the SPOIL value obtained for am-NiS, Ni-citrate, Ni-gluthation, Ni-rich pyrite, Ni-talc, Ni-montmorillonite, Ni-mackinawite, Ni-bearing and Ni-sorbed goethite, $Ni(OH)_2$, Ni-cysteine and Ni-pyrite indicated that these references are good to fair (SPOIL $\leq$ 2.24 and $\leq$ 4.75, respectively) according to Malinowski (1978) (*Table IV- SI-2*).

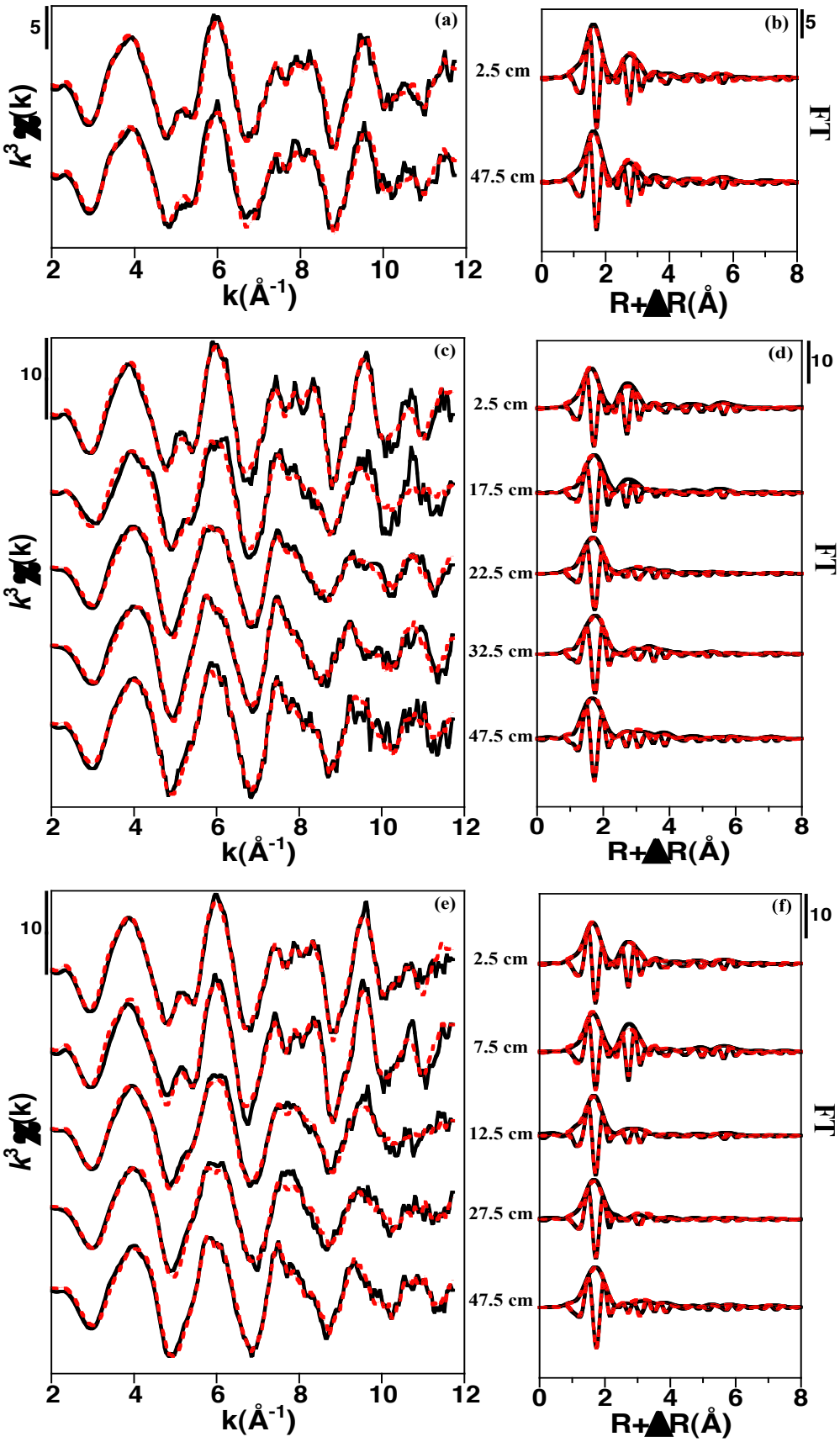


Figure IV-2: *Experimental (black lines) and LC-LSF fits (red lines) of the Ni K-edge k^3-weighted EXAFS spectra of the mangrove sediment samples collected beneath the salt flat (a), Avicennia (c) and Rhizophora (d) stands, and their corresponding Fourier-Transforms (b, d, e). See Table IV-SI-3 for quantitative results.*

Among these latter model compounds spectra, Ni-montmorillonite, Ni-sorbed goethite, Ni-citrate, and Ni-rich pyrite had the lowest NSSR values (i.e. the deviation between the experimental and the reconstructed spectra; *Table IV-SI-2*), which suggest that these Ni species are also likely to occur in the studied samples.

IV-3.3. Quantitative speciation of Ni in the mangrove sediments based on LC-LSF EXAFS Analysis

According to the results of the PCA and Target Transformation analysis, the best LC-LSF fits were obtained using the following four model compounds spectra: a proxy for Ni-clays (Ni-bearing phyllosilicates combination), Ni-goethite, Ni-pyrite and Ni-citrate (*Figure IV-2; Table IV-SI-3*). Concerning the Ni-bearing phyllosilicates, attempts to fit mangrove sediment data by including Ni-bearing montmorillonite, serpentine, talc and kerolite as independent components yielded standard deviations on the relative proportions of these four components as large as 50%, which may be explained by the similarities in the Ni K-edge EXAFS spectra of these Ni-bearing phyllosilicates (*Figure IV-SI-3*; Dublet et al., 2012). Consequently, an artificial model compound consisting of a linear combination of Ni-bearing montmorillonite, serpentine, talc, and kerolite spectra in the 25/33/27/15 respective proportions was used as a fitting component for all studied sediment samples in order to account for the Ni-clays component. These proportions correspond to the statistical average of all the compositions that provided the best LC-LSF fits when performed with the four clay model compounds included as independent components. The Ni-citrate model compound was considered as a proxy for Ni-carboxylate complexes associated to organic matter. Including this component improved significantly the quality of the fits (i.e. R-factor improved by 46%) for all samples where it represents more that 10% of total Ni (*Figure IV-SI-4*). Although the Ni-pyrite (1 mol% Ni) best matches the Ni-sulfide component in the mangrove sediments studied, addition of the Ni-rich pyrite model compound as a fifth component improved the quality of the fits (i.e. R-factor improved up to 34%; *Figure IV-SI-5*) for two sediments samples beneath *Avicennia* (*Table IV-SI-3; Figure IV-3d*). Including a fifth component did not improve the fit quality for any of the other samples, which confirmed the PCA results that indicated the whole set of EXAFS spectra could be well reconstructed using four components.

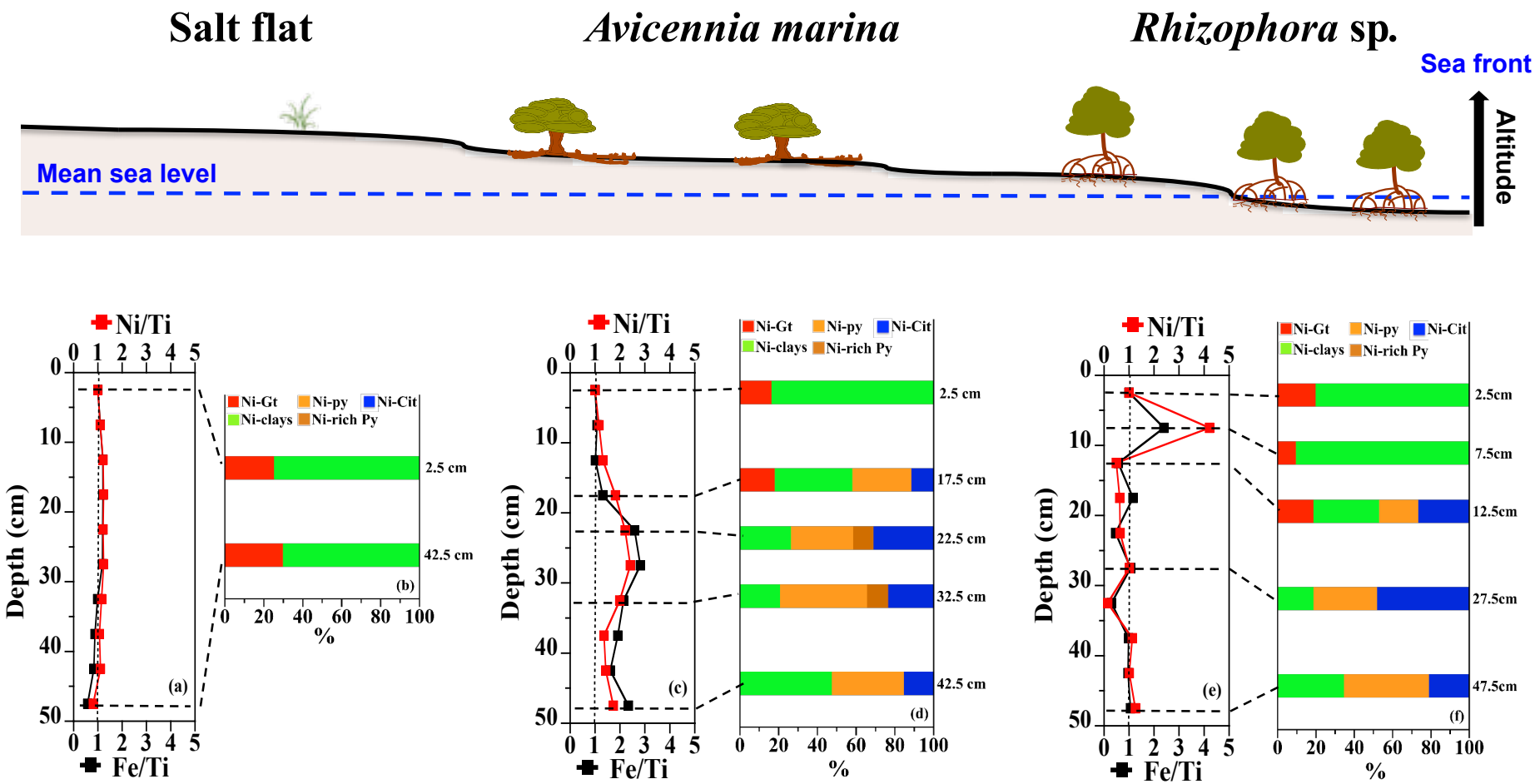


Figure IV-3: *Chemical composition and Ni speciation of the studied mangrove sediments collected in salt flat, and beneath the Avicennia and Rhizophora stands. (a), (c), and (e) show the vertical evolution of the Ni/Ti (red lines) and Fe/Ti (black lines) ratios and (b), (c) et (d) show the results of the LC-LSF procedure expressed as the relative proportion of each of the model compounds quantified normalized to 100%.*

For the sediments collected beneath the salt flat LC-LSF indicated that Ni is mainly present into the structure of clay minerals, and to a lesser extent, in the structure of goethite, without significant variation with depth, (*Figure IV-3b*). On the opposite, in the sediments collected beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands Ni speciation significantly changes with depth, with Ni-bearing clays and Ni-goethite species in the upper horizons, while Ni-pyrite and Ni-citrate appear with depth at the expense of Ni-goethite (*Figure IV-3d, f*). In these sediments surface horizons are characterized by a large fraction of Ni into the structure of clay minerals (85-92 %) and a smaller fraction of Ni-goethite (18-21 %). The proportion of Ni-goethite regularly decreases with depth to reach undetectable amounts ~20 cm depth. Concomitantly, below ~10-15 cm depth, both Ni-pyrite and Ni-carboxylates complexes appear as an essential Ni pools with fractions of 20-62% and 12-49% respectively (*Figure IV-3; Table IV-SI-3*). The major difference in Ni speciation between the *Avicennia* and *Rhizophora* sediments relies on the higher relative fraction of organometallic Ni under *Rhizophora* (*Figure IV-3f*) and the higher relative fraction of Ni-pyrite under *Avicennia*. In addition the presence of Ni-rich pyrite is evidenced from the LC-LSF analysis in these latter sediments, which can be detected by EXAFS thanks to structural changes in the local structure around Ni in pyrite.

IV-3.4. Local structure around Ni in pyrite as a function of Ni substitution rate

Theoretical calculations of the Ni K-edge EXAFS spectra (See Materials and Methods section) for the Ni-pyrite (1 mol% Ni) and of the Ni-rich-pyrite (12 mol%) model compounds reveal significant differences the local structure around Ni in pyrite as a function of Ni subsitution rate (*Figure IV-4*).

Indeed, to match the spectrum of Ni-pyrite (*Figure IV-4a*), the unit cell parameter of a pyrite cluster was increased from a = 5.41 Å to a = 5.52 Å for the first shell around the central Ni atom and to a = 5.45 Å for the second shell, and kept equal to 5.41 Å for longer distances. In order to match the spectrum of our Ni-rich-pyrite model compound (*Figure IV-4b*), the unit cell parameter of a vaesite (NiS_2) cluster was decreased from a = 5.677 Å to a = 5.615 Å. The corresponding differences in the Ni-S first neighbor distance and in the Ni-Fe/Ni second neighbor distance for the Ni-pyrite and Ni-rich-pyrite compounds (d(Ni-S) = 2.31 Å and 2.37 Å and d(Ni-Fe/Ni) = 3.85 Å and 3.97 Å respectively) indicate that the local relaxation around Ni^{2+} ions in the pyrite structure increases with Ni^{2+} for Fe^{2+} substitution rate. Corresponding distances in the pyrite and vaesite end-members are: d(Fe-S) = 2.26 Å; d(Ni-S) 2.396 Å; d(Fe-

Fe) = 3.825 Å and d(Ni-Ni) 4.01 Å respectively. These results confirm that the variable amounts of Ni incorporated within the pyrite structure can be distinguished by EXAFS.

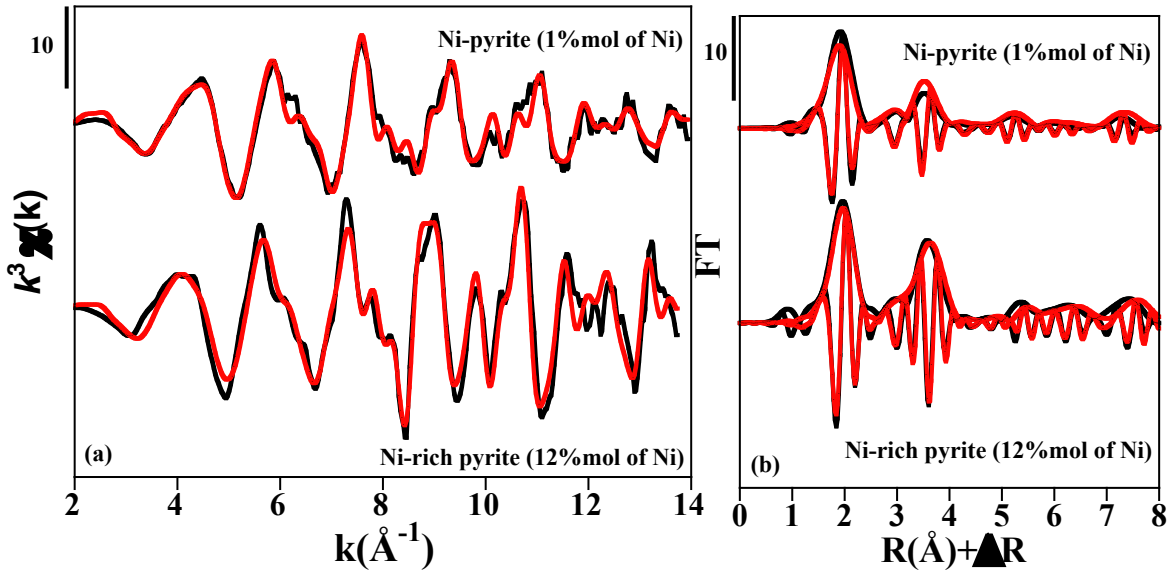


Figure IV-4: *Experimental (black lines) and calculated (red lines) Ni K-edge k^3-weighted EXAFS spectra EXAFS spectra (a) and their corresponding Fourier-Transforms (b) of the synthetic Ni:pyrite (top) and natural bravoite (bottom). Feff-calculated EXAFS spectra of pyrite and vaesite were least –squares adsjusted to the experimental data by varying σ(Å), S_0^2 and ΔE_0 parameters values (see Table IV-SI-4 for quantitative results).*

IV-4. DISCUSSION

IV-4.1. Evolution of the Ni-speciation along the major redox gradients

The present study show that in the salt flat sediments as well as in the upper horizon beneath the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands Ni is essentially hosted by phyllosilicate minerals and goethite, which have be shown by Dublet et al. (2012) to be major Ni species in the Koniambo regolith, located upstream the studied mangrove. This result confirms that a major Ni input to the studied mangrove is related to erosion of the lateritized ultramafic outcrops. Beyond these erosion - sedimentation processes, the present study also reveals major changes in Ni speciation along the redox gradients that develop across the intertidal zone, from land to the sea and with depth in the hydromorphic mangrove sediments beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands. In these suboxic to anoxic sediments, Ni-bearing goethite disappears gradually with depth and Ni, for one part incorporated in pyrite and, for the other part,

complexed by organic ligands (*Figure IV-2, and IV-3; Table IV-SI-3*). These processes can be related to the development of reductive dissolution of ferric oxyhydroxydes and, at depth, sulfate reduction and pyrite formation, both processes having been recently reported for the studied mangroves (Noël et al., submitted). However, in the present study, the partition of Ni between sulfides minerals and Ni-organic complexes contrasts with the results reported for iron speciation (Noël et al., submitted), for which Fe-organic complexes were not found to be significant.

IV-4.2. Crystal-chemistry of the Ni-pyrites across the intertidal zone

The present study shows that pyrite acts as an efficient sink for Ni in the anoxic horizons beneath the *Avicennia* and *Rhizophora* stands. This process is consistent with the ability of several transition metals (Ni, Co, As, Cu …) to be incorporated within the structure of sulfide minerals (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Aragon and Miguens, 2001). Moreover, Fe-sulfide mineral phases have been reported to dominate the partitioning of Ni in the solid fraction of recent sediments (Nissenbaum and Swaine, 1976; Baltzer, 1982; Burton et al., 2006; Doig and Liber, 2006). In the present study, Ni K-edge EXAFS results show that the Ni sulfide pool in the mangrove sediments studied essentially consists of Ni^{2+} incorporated in pyrite and no evidence for pure Ni-sulfide phases could be found by SEM-EDXS analyses. Furthermore, in the mangrove sediments studied here, no Acid Volatile Sulfide (AVS), as mackinawite or greigite, were detected by either Ni-K edge EXAFS (this study) or Fe K-edge EXAFS (Noël et al., submitted), thus indicating that, if present, such phases represent less than 10% of the Ni and Fe pools. The absence of these intermediate phases that are known to evaluate with time to form pyrite (Morse et al., 1987) suggests that the pyritization process is particularly intense in the studied mangroves (Rickard and Morse, 2005). EXAFS results also revealed changes in the crystal-chemistry of the Ni-bearing pyrites across the intertidal zone. Indeed, beneath *Rhizophora* a unique type of pyrite is found that can be accounted for by our synthetic Ni-pyrite (1 mol% Ni) model compound (*Figure IV-3f; Table IV-SI-3*). In contrast, beneath *Avicennia*, an additional Ni-rich pyrite component occurs and it is well modeled by our natural Ni-rich-pyrite (12 mol% Ni) model compound (*Figure IV-3d; Table IV-SI-3*). Such variations in the amount of Ni incorporated within the pyrite structure can be distinguished by EXAFS because the extent of the structural relaxation around the Ni^{2+} ions in pyrite depends on the Ni substitution rate, as shown by our theoretical simulation of the model compounds EXAFS data (*Figure IV-4*). In agreement with EXAFS results, distinct

generations of pyrites, differing in their morphologies and Ni contents were recognized by SEM-EDXS analyses. Moreover, the proportions of these different pyrite phases vary across the intertidal zone. Small-sized pyrites with spherulite shape and with higher Ni content are more abundant in the sediments beneath *Avicennia*, while large cuboctahedral Ni-poor pyrites are more abudant beneath *Rhizophora*. Since the size and cristallinity of pyrite can directly influence its resistance to oxydation (Silverman et al., 1961), small Ni-rich pyrites would be more sensitive to oxidative dissolution. This latter process could explain the lower abundance of small Ni-rich pyrites in the *Rhizophora* zone that is the closest to the shore and is thus subject to intense reduction-oxidation events upon tidal fluctuations (Noël et al. submitted).

IV-4.3. Ni complexation by organic matter

EXAFS results indicated that a significant fraction of Ni is bound to organic ligands, likely carboxyl moieties, in the anoxic horizons beneath *Rizophora*, and to a lesser extent, beneath *Avicennia*. These results can be related to the strong accumulation of organic matter (OM) (between 3 and 16%; *Table IV-1*) in the mangrove sediments beneath vegetated stands. Such Ni complexation by organic ligands is consistent with previous studies of mangrove sediments based on selective chemical extractions (Ray et al., 2006; Chen et al., 2007; Marchand et al., 2012). However the nature, distribution and persistence of metal-organic complexes in mangrove sediments may be highly variable (Alongi et al., 2000; Marchand et al., 2004; Kristensen et al., 2008). For instance humic substances are major components of degraded OM and they can bind a significant fraction of metal ions (Nissenbaum and Kaplan, 1972). In soil humic substances, carboxyl and other oxygenated carbon moeities are known as major ligands for metal cations. By contrast, marine humic substances are less oxygenated and contain more sulfur groups (Nissenbaum and Kaplan, 1972), either because of the actual nature of the original OM or because of sulfidation of this OM during early diagenesis (e.g., Raiswell et al., 1993; Andersen and Pratt, 1995; Kohnen et al., 1990, 1991; Wakeham et al., 1995). Our EXAFS results indicates that Ni is mainly complexed to oxidized groups in the studied mangrove sediments. However, further studies are required to fully describe the actual nature of theses Ni-organic complexes found here. In addition, interaction with Dissolved Organic Matter (DOM) in the pore water, where concentrations can be really high in mangrove sediments (Marchand et al., 2006), should be investigated. Nevertheless, our results suggest that Ni complexation by organic ligands and Ni incorporation in pyrite are competing upon redox cycles in the mangrove sediments studied. Indeed, in the sediments beneath the

Avicennia stand where anoxic conditions are more stable and persistent with time (Noël et al. submitted), EXAFS results that Ni is preferentially trapped upon pyritization. On the opposite, in the sediments beneath the *Rhizophora* stand where the redox cycle is intensified due to tidal fluctuations (Noël et al., submitted), Ni-organic complexation dominates over Ni sequestration in pyrite. This difference could be explained by oxidative dissolution of Ni-pyrites during the partial re-oxidation processes that take place at the beginning of the high tide period in these sediments (Canfield et al., 1992), which could promote Ni^{2+} release to pore waters and further bonding to organic ligands.

IV-4.4. Potential influence of redox cycling on Ni mobility across the intertidal zone

Our results show major changes in Ni speciation, both vertically and laterally across the intertidal zone, in the studied mangrove sediments. These changes are accompanied by significant variations in the

Ni concentration across the intertidal zone and with depth. Beneath the salt flat, in which Ni species inherited from the erosion of lateritic material are preserved, the Ni concentration normalized to that of Ti suggests that Ni is neither stored nor leached. This result is in agreement with those from previous studies that showed that salt flat is characterized by the quasi absence of redox cycling (Otero et al., 2009; Noël et al., submitted). Beneath the *Avicennia* stand, the average Ni concentration normalized to that of Ti suggests a storage of Ni with depth, which could be related to the dominant incorporation of Ni in pyrite observed in these sediments (*Figure IV-3*c). On the opposite, beneath the *Rhizophora* stand, the evolution of this ratio with depth indicates that Ni does not accumulate but is rather slightly leached at depth. Such behavior could be interpreted as resulting from periodic reoxydation of Ni-bearing pyrites, which may favor Ni leaching and complexation to organic matter. This hypothesis is supported by previous study of Fe speciation in these mangrove sediments, which showed that Fe-sulfides are subject to periodic reoxidation in the *Rhizophora* stand likely because of tidal fluctuations (Noël et al., submitted).

ACKNOWLEDGMENTS

This study was performed within the framework of a UPMC Paris 6/CNRS (IMPMC)/IRD - Koniambo Nickel SAS (KNS) joint project. Field sampling campains have been greatly facilitated by Sylvain Capo (KNS-GLENCORE), Andy Wright (KNS), Gregory Marakovic (KNS) and Jacques Loquet (Koniambo Environmental Committee). The authors thank Imene Esteve (IMPMC) for her help during Scanning Electron Microscope observations and analyses and Ludovic Delbes (IMPMC) for handling the X-ray diffraction experiments under anoxic conditions. The technical staffs at SSRL (Stanford, USA) and ESRF (Grenoble, France) are also greatly acknowledged for their technical support during XAS measurements.

SUPPORTING INFORMATION

Ni cycling in mangrove sediments (New Caledonia)

Vincent Noël[1,2], Guillaume Morin[1], Farid Juillot[1,3], Cyril Marchand[3], Jessica Brest[1], John Bargar[4], Manuel Munoz[5], Grégory Marakovic[2], Sandy Ardo[1], and Gordon E. Brown Jr.[4,6]

[1] *Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*

[2] *Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie*

[3] *Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia*

[4] *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SLAC, 2575 Sand Hill Road, MS 69, Menlo Park, California 94025, USA*

[5] *European Synchrotron Radiation Facility, BM23 Beamline, BP 220, F-38043 Grenoble, France*

[6] *Surface and Aqueous Geochemistry Group, Departement of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, California 94305-2115, USA*

to be submitted to

Environmental Science and Technology

Corresponding author: Vincent Noël; e-mail: vincent.noël@impmc.upmc.fr

This files contains results of Ni K-edge EXAFS Principal Component Analysis (PCA), additional LCF fits analysis of Ni K-edge EXAFS spectra, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Additional materials and methods, and model compounds for X-ray Absorption Spectroscopy are given at the beginning of this document.

Model compounds for X-ray Absorption Spectroscopy analyses

Ni-Pyrite ($Fe_{0.99}Ni_{0.01}S_2$) was synthesized according to a protocol derived from that reported by Wei and Osseo-Asare (1997). 0.67 g $FeCl_3.6H_2O$ and 6 mg $Cl_2Ni.6H_2O$ were dissolved separately in 10 mL of double-distilled and oxygen-free water, in an anaerobic chamber. Meanwhile, 0.6 g $Na_2S.9H_2O$ was dissolved in 30 mL of double-distilled and oxygen-free water, and subsequently added to the metal solution while stirring. The suspension obtained was sealed in anoxic conditions and was gently stirred in the anaerobic chamber during 14 days. The solid fraction was collected after centrifugation at 8,500 G for 10 min, and it was then rinsed three times with double-distilled and oxygen-free water, and finally dried in dessicator. XRD analyses confirmed the purity of the synthetic pyrite (*Figure IV-SI-7*) and XRF analyses indicated that it contains 1mol% Ni.

Ni-Mackinawite ($Fe_{0.99}Ni_{0.01}S$) was synthesized following the procedure by Donald and Southam (1999). 0.93 g $Fe(SO_4).7H_2O$ and 6 mg $Cl_2Ni.6H_2O$ were dissolved separately in 10 mL of double-distilled and oxygen-free water, in an anaerobic chamber. Meanwhile, 0.6 g $Na_2S.9H_2O$ was dissolved in 10 mL of double-distilled and oxygen- free water, and subsequently added to the metal solution while stirring. The suspension obtained was sealed in anoxic conditions and was gently stirred in the anaerobic chamber during 24h. The solid fraction was collected after centrifugation at 8,500 G for 20 min, and it was then rinsed three times with double-distilled and oxygen-free water, and finally dried in dessicator. XRD analyses confirmed the purity of the synthetic mackinawite (*Figure IV-SI-7*) and XRF analyses indicated that it contains 1mol% Ni.

Ni-Greigite ($Fe_{2.97}Ni_{0.03}S_4$) was synthesized following the procedure by Chang et al. (2011). 1.1 g $Fe(SO_4)$.9H2O and 9.6 mg $Cl_2Ni.6H_2O$ were dissolved separately in 10 mL of double-distilled and oxygen-free water, in an anaerobic chamber. Meanwhile, 0.96 g $Na_2S.9H_2O$ was dissolved in 20 mL of double-distilled and oxygen-free water, and subsequently added to the metal solution while stirring. pH was adjusted to 3.8 with a 1 M HCl solution. The suspension obtained was sealed in anoxic conditions and was gently stirred in the anaerobic chamber during 1 month. The solid fraction was collected after centrifugation at 8,500 G for 20 min, and it was then rinsed three times with distilled water, and finally dried in dessicator. XRD analyses confirmed the purity of the synthetic greigite (*Figure IV-SI-7*) and XRF analyses indicated that it contains 1mol% Ni.

Amorphous NiS (am-NiS) was prepared by neutralizing a Ni(II) salt solution with a basic Na_2S solution, following a procedure modified from (Helz et al. 1999).

Ni-adsorbed iron sulfides (mackinawite and pyrite) Mackinawite and pyrite were synthetised according to the protocols described above without adding Ni. For sorption experiments, 100 mg of synthetic mackinawite was suspended in 100 mL of double-distilled water and dispersed with 15 min ultrasonic waves. In order to yield a constant ionic strength during the Ni sorption experiments, pH was adjusted to 5 with a 0.1 M HNO_3 solution. Then 500 mL double-distilled and oxygen-free water was added to the mackinawite suspension. The pH of these suspensions was again adjusted to 5 with a 0.1 M HNO_3 solution. Finally, 800 mg KNO_3 were dissolved in 300 mL double-distilled and oxygen-free, and the pH was adjusted to 5 with a 0.1 M HNO_3 solution. This solution water 300 mL was added to the mackinawite suspension, and the pH was adjusted to 5 with a 0.1 M HNO_3 solution. Meanwhile, 2.4 mg of $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ were dissolved in 100 mL double-distilled water. pH of solutions was then adjusted to the required pH 5 with a 0.1 M HNO_3 solution and added to the mackinawite suspension while stirring. After 24 h reaction, the final pH was controlled and the solid fraction was separated by centrifugation at 8,500 G for 10 min, washed three times and dried in dessicator. The same protocol was repeated for pyrite. XRD analysis indicated that the products obtained after this treatment were still pure mackinawite and pyrite (*Figure IV-SI-7*). XRF analyses indicated that pyrite and mackinawite contains 1 and 1mol% Ni, respectively.

Ni-citrate was synthesized by first dissolving 2.3 mg of $Cl_2Ni.6H_2O$ in 0.5 mL of a solution of 1 M citric acid and 1 mL of a solution of 1 M NaOH. The solution was then stirred and heated while at 50 ° C until total evaporation and precipitation of the complex. XRF analyses indicated that it contains 1mol% Ni.

Ni-gluthation and Ni-cysteine were obtained by dissolving 10 mg of $Cl_2Ni.6H_2O$ in 10 mL of double-distilled and oxygen-free water containing 200 mg of gluthation or cysteine. The pH was then raised and stabilized to 8 with NaOH. The suspensions obtained were gently stirred during 2 h. The solid fraction were collected after evaporation in a dessicator. XRF analyses indicated that it also contains 1 mol% Ni.

Additional materials and methods

Extraction of clay fraction

In order to determine the Ni-bearing speciation by X-ray absorption spectroscopy in the clay fraction of the sediments, 1g of bulk sample and 0.25g sodium hexametaphosphate was stired in 50mL of distilled water, and the < 2 μm size fraction of the sediment samples was isolated in deionised water in the presence of air, using sedimentation procedures based on the Stokes' law. Finally, fraction was purified with a 1 M H_2O_2 solution, to dissolve the organic matter, et a 0.1 M HCl solution, to dissolve the iron oxyhydroxides. The solid fraction was collected after centrifugation at 30,000 G for 10 min, then it was then rinsed three times with distilled water and finally dried in dessicator.

X ray diffraction

Mineralogical characterization of model compounds by XRD was performed with a Panalytical® X'Pert Pro diffractometer using Co K-alpha radiation in order to minimize incident X-ray absorption by Fe. XRD data were recorded in continuous scan mode between 5 and 80° 2θ with 0.017° steps using an X'celerator® detector, and counting 4h per scan. Samples were mounted within the glove box and transferred in an anoxic sample chamber for XRD data collection in order to avoid any changes in the mineralogy related to possible redox reaction with air.

XAS data collection

XANES and EXAFS Ni K-edge spectra were collected on 12 samples from the three studied sediment cores. The data were recorded in fluorescence-yield at 10 K on the high-flux wiggler beamline BL 11-2 at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, CA, USA). XAS data for synthetic samples were recorded in both fluorescence-yield at 20 K on the SAMBA beamline (SOLEIL, Saint-Aubin, France) and transmission detection mode at 40K on the BM23 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). Fluorescence-yield spectra were collected with a Canberra® high-throughput Ge 30-element solid-state array detector. The energy of the incoming x-ray beam was monitored over the 8200-9100 eV energy range, with a Si(220) double-crystal monochromator on beamlines BL 11-2 (SSRL) and BM23 (ESRF), and using a double crystal monochromator equipped with Si(111) crystals on beamline SAMBA (SOLEIL). Dynamic sagittal focusing of the second crystal was used at this latter beamline (Briois et al., 2011). Finally, for all

experiments, energy was calibrated by setting the first inflection point of the absorption edge of a Ni metal foils at 8333 eV, with the foil placed after the second gas-filled ion chamber detector.

Samples were prepared as pressed pellets of finely hand-ground and homogenized powders of either low Ni concentration samples (no dilution) or high Ni concentration samples (diluted in cellulose). In order to strictly preserve the oxidation state of these samples during the analyses, pellets were mounted on the cryostat sample rod within a glove box and carried to the beamline in a liquid nitrogen bath before being rapidly transferred into the He cryostat. For each sample, between 2 and 18 XAS scans were averaged and normalized using the ATHENA code (Ravel and Newville, 2005). EXAFS spectra were then extracted from these normalized data using the XAFS code (Winterer, 1997). Fourier transforms (FT) of the EXAFS spectra were obtained by Fast-Fourier-transformation of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ function using a Kaiser-Bessel apodization window with the Bessel weight fixed at 2.5.

In addition to this LSC-LSF analysis of EXAFS data of the natural mangrove sediment samples, the local structure around Ni in the Ni-pyrite and Ni-rich-pyrite model compounds was determined by fitting the Ni K-edge EXAFS spectra with theoretical spectra calculated using the Feff 8.10 code (Ankudinov et al. 1998). Calculations were performed on clusters of 8 Å in diameter around the central Ni absorbing atom, using all single and multiple scattering paths (nleg = 8), and without using the self consistent potential option for faster calculations. Calculated spectra were least-squares fit to experimental ones using a Levenberg-Marquard minimization algorithm including an overall energy threshold shift (ΔE_0) and an overall Debye-Waller σ as the two only fitting variables. As detailed in the result section, the structures of the atomic clusters were modified from the crystallographic structures of pyrite (Bayliss, 1977) and vaesite (Nowack et al., 1991) for the Ni-pyrite and Ni-rich-pyrite samples, respectively.

EXAFS data analysis by Principal Component Analysis (PCA) and Linear Combination Least Square Fitting (LC-LSF)

The Ni K-edge EXAFS spectra of 12 samples from the three studied sediment cores was first analyzed by Principal Component Analysis (PCA) using the SIXPACK code (Webb, 2005), in order for estimating the minimum number of components necessary to fit this set of

EXAFS spectra (Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000). Appropriate model compounds spectra were then selected from our large set of natural synthetic model compounds spectra (see *Table IV-SI-3*) by Target Transform (TT) analysis. The details of this PCA-TT procedure are reported in the Supporting Information. The 12 Ni K-edge EXAFS spectra were then fit by a Linear Combination Least Squares Fitting (LCF-LSF) procedure using a home made software based on Levenberg-Marquardt minimization algorithm. The quality of the LCF-LSF fits was estimated by a R-factor parameter (*Rf*) of the following form: $Rf = \sum [y_{exp} - y_{calc}]^2 / \sum [y_{exp}]^2$. The accuracy of this fitting procedure ranges between ± 25% and ± 5% of the stated values for each individual contribution and contributions below 10% are considered as not significant (Ostergren et al., 1999; Cancès et al., 2005; Juillot et al., 2011).

Principal Component Analysis (PCA)

The minimum number of principal components necessary to fit the whole set of experimental EXAFS spectra was chosen on the basis of the minimum value of the Factor Indicator Function (Malinowski, 1977, 1991; Webb, 2005) and the quality of the reconstruction of the whole set of experimental EXAFS spectra with the first, the two first, and the three first components extracted from the PCA analysis (*Figure IV-SI-1*). Target Transformation (TT) was then used to select the EXAFS spectra of model compounds that most likely represent the set of experimental EXAFS spectra (Malinowski, 1978; Ndiba et al., 2008). This selection was based on the quality of the TT fits assessed by the Normalized Sum of Squared Residual (NSSR: $\sum(k^3\chi_{Target} - k^3\chi_{Transform})^2 / \sum(k^3\chi_{Target})^2$).

Table IV-SI-1: *Results of the Principal Component Analysis (PCA) performed on the EXAFS spectra from the 12 bulk samples analyzed.*

Component	Eingenvalue	Variance	Cum. Var.[a]	IND[b]
1	166.056	0.548	0.548	0.14434
2	47.228	0.155	0.704	0.1065
3	22.127	0.073	0.777	0.10448
4	17.267	0.057	0.834	0.10283
5	10.069	0.033	0.867	0.12076
6	8.410	0.027	0.895	0.14975
7	7.074	0.023	0.918	0.19946
8	6.02	0.019	0.938	0.29328
9	5.731	0.018	0.957	0.47673
10	4.923	0.016	0.974	0.98397
11	4.124	0.013	0.987	3.73837
12	3.738	0.012	1	NA

[a] *Cumulative variance.*
[b] *Indicator function (Malinowski, 1977).*

Table IV-SI-2: *Results of the Target Transformation performed on the EXAFS spectra from various model compounds using the firstfour obtained by PCA (Table IV-SI-1)*

References	SPOIL[a]	NSSR (%)
Ni-kerolite	0.7539	4.798
Ni-saponite	0.9197	6.803
Ni-talc	1.3586	4.527
Ni-rich srp	1.8793	9.019
NiS	2.2356	41.763
Ni-citrate	2.4789	21.327
Ni_gluthation	2.9387	46.833
Ni-rich pyrite	3.3643	30.691
Ni-montmorillonite	3.4482	8.892
Ni-mackinawite	3.5247	60.106
Ni-goethite	3.8706	24.046
Ni-adsorbed gt	3.9857	10.821
$Ni(OH)_2$	4.1606	35.313
Ni-cysteine	4.4826	44.684
Ni-pyrite	4.7448	45.295

[a] *SPOIL classification (Malinowski, 1978): 0–1.5, excellent; 1.5– 3, good; 3–4.5, fair; 4.5–6, acceptable; and >6, unacceptable reference.*

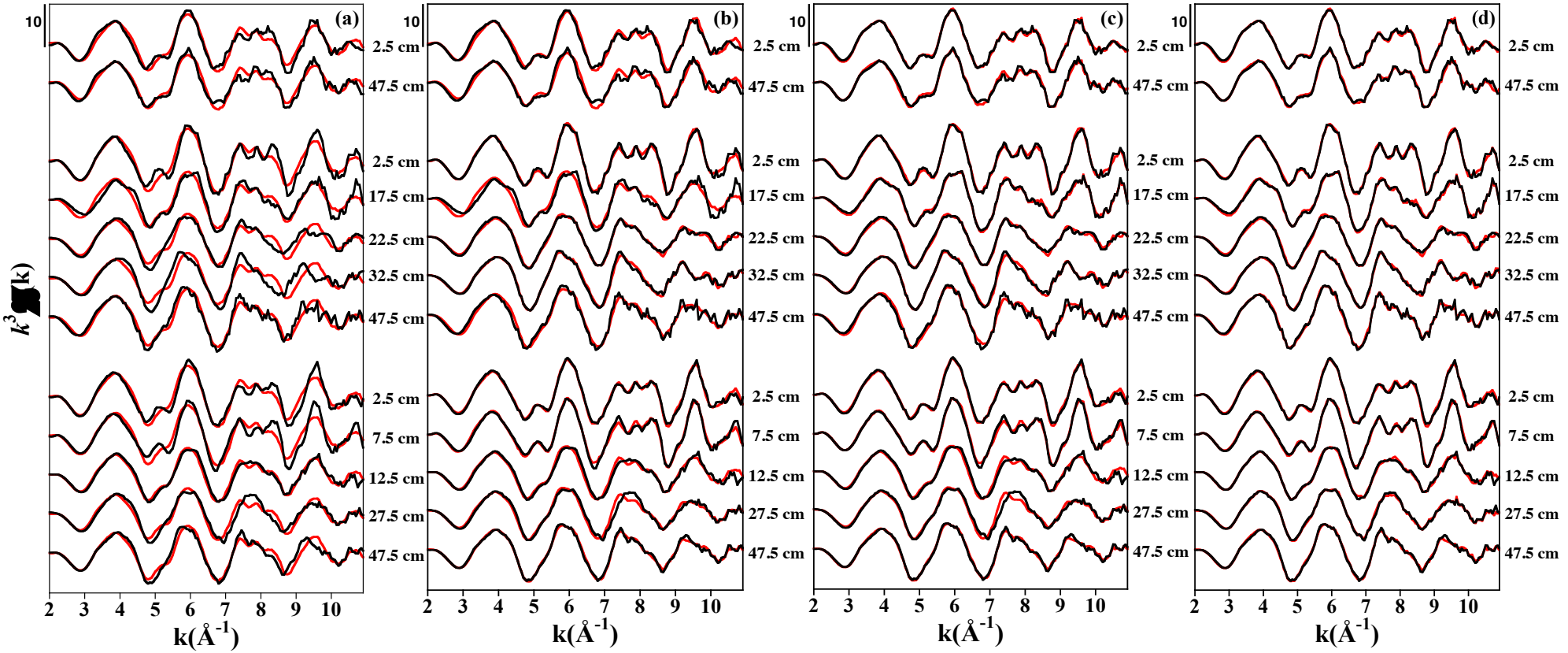


Figure IV-SI-1: *Reconstruction of the whole set of experimental EXAFS data with (a) the first, (b) the two first (c) the three first and (d) the four first components extracted by the PCA procedure. Black and red lines correspond respectively to experimental and reconstructed data. From top to bottom : sample collected beneath the salt flat, beneath the Avicennia stand, and beneath the Rhizophora stand.*

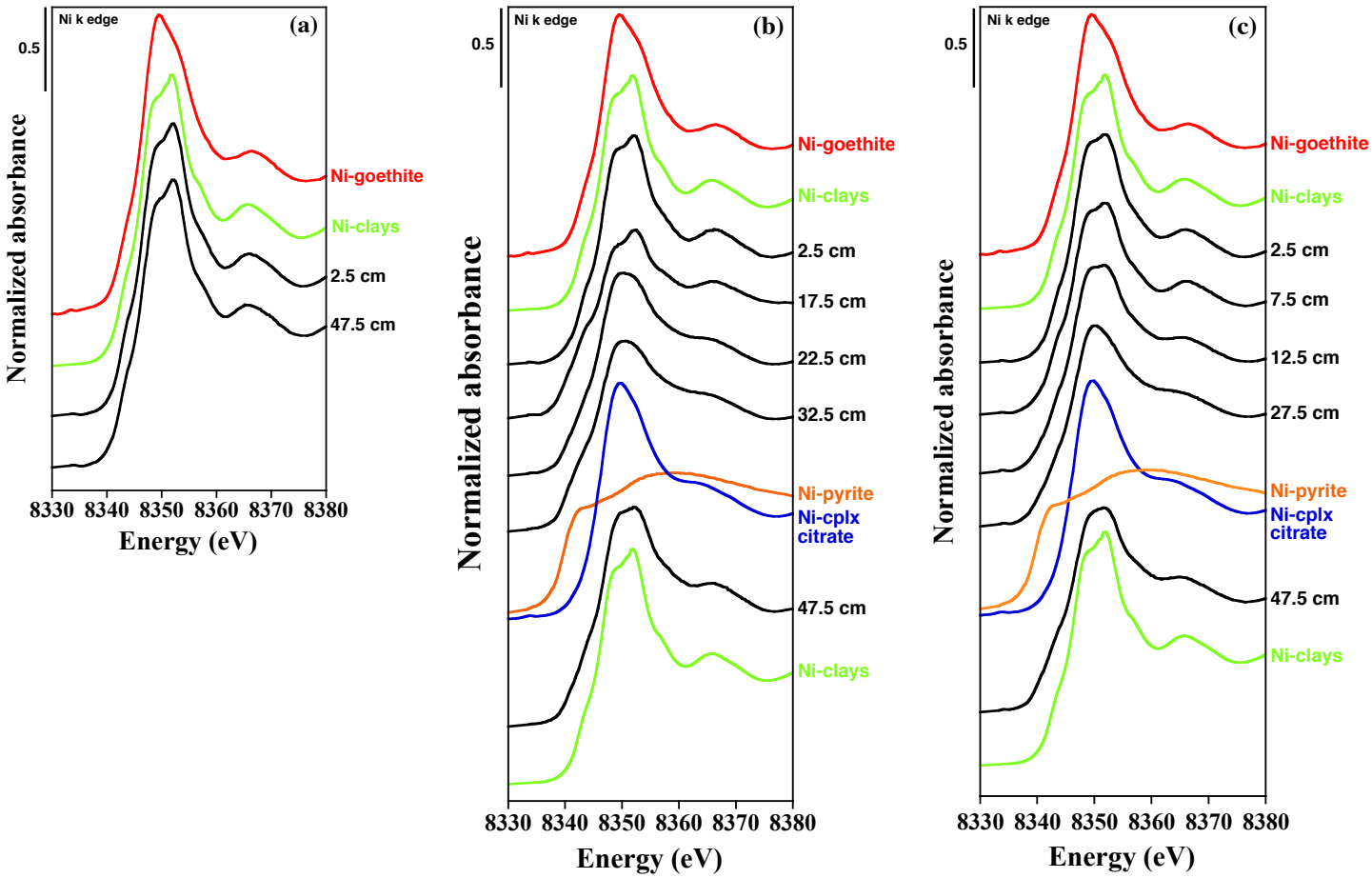


Figure IV-SI-2: *Ni K-edge XANES spectra of the mangrove sediment samples collected beneath (a) the salt flat, (b) the Avicennia stand and (c) the Rhizophora stand. The XANES spectra of the model compounds used for the LC-LSF analysis of EXAFS data are displayed above and below the mangrove sediment data.*

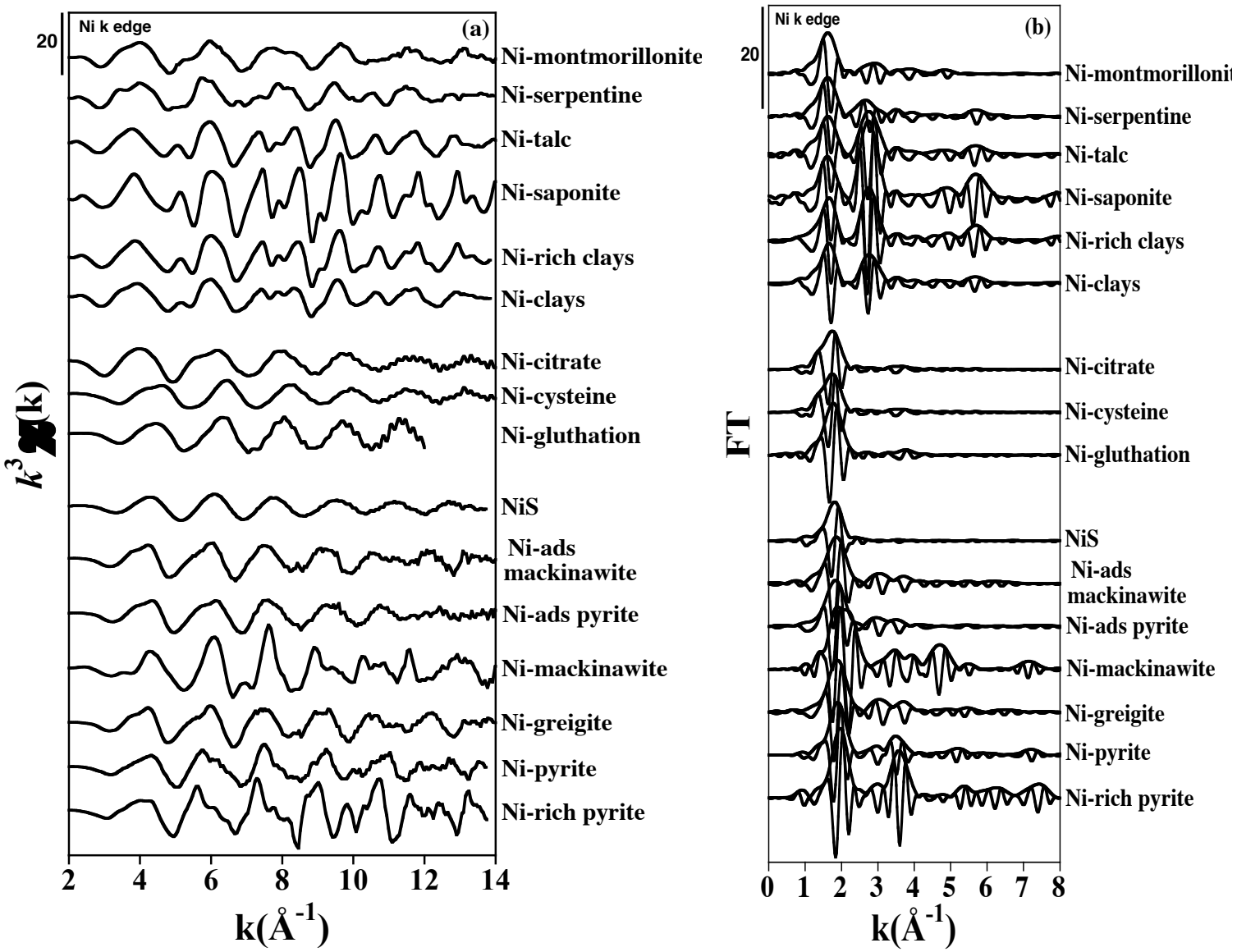


Figure IV-SI-3: *Ni K-edge EXAFS spectra (a) and their corresponding Fourier Transforms (b) of the model compounds identified as the most probable candidates for describing the set of experimental EXAFS data (i.e. two Ni-bearing phyllosilicates combinations, a Ni-rich and a Ni-poor pyrite and three Ni organometallic complexes). The Ni-clays model compound corresponds to a montmorillonite-serpentine-talc-kerolite combination with 25/33/27/15 respective proportions. The Ni-rich clays model compound corresponds to a montmorillonite-serpentine-talc-saponite combination with 25/32/36/7 respective proportions. Other Ni model compounds used during the LC-LSF procedure (i.e. Ni-goethites, Ni-bearing Mn oxides, Ni-silicates, Ni-phyllosilicates and Ni-bearing siderite) are described in Dublet et al. (2012; 2013).*

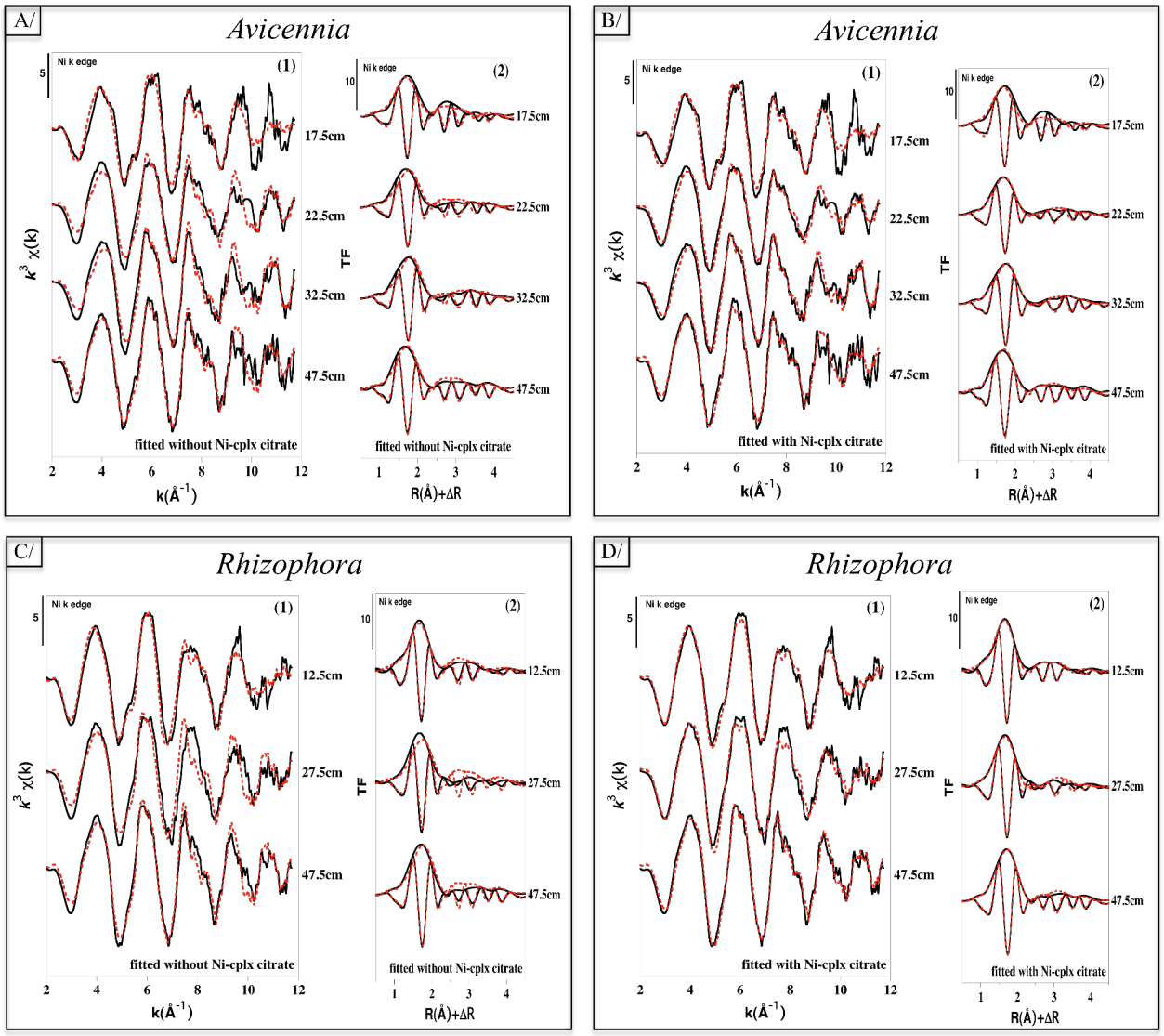


Figure IV-SI-4: *Two different results of LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Ni K-edge EXAFS data of mangrove sediment samples collected beneath the Avicennia (A and B) and Rhizophora (C and D) stands. The LC-LSF fits displayed in the A and C panels were performed with Ni-clays, Ni-bearing goethite, Ni-pyrite and Ni-citrate model compounds, whereas those displayed in the B and D panels were performed only with Ni-clays, Ni-bearing goethite and Ni-pyrite model compounds. Experimental data and and LC-LSF fits are displayed in black and red lines, respectively (see Table IV-SI-4 for quantitative results).*

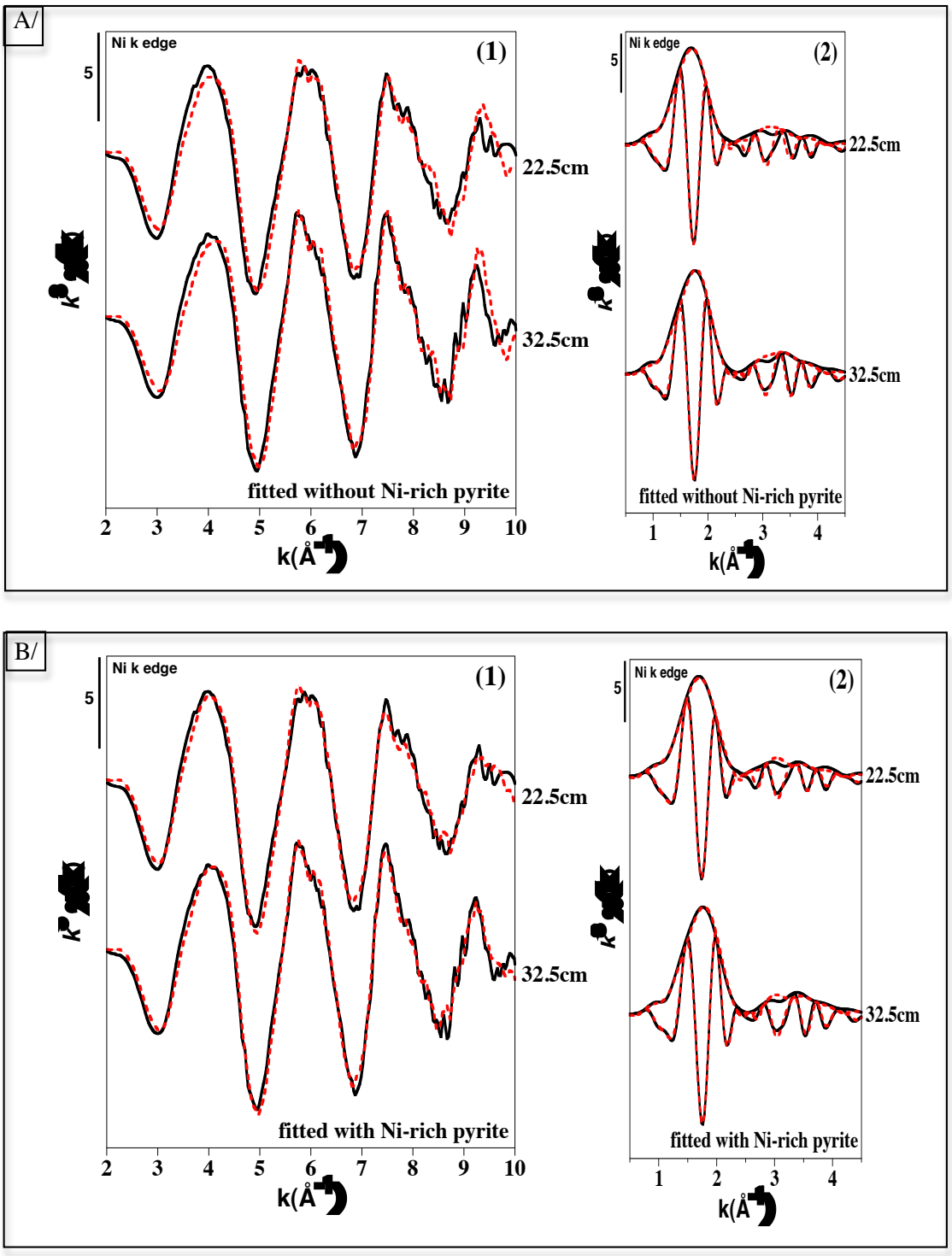


Figure IV-SI-5: *Two different results of LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Ni K-edge EXAFS data of mangrove sediment samples collected beneath the Avicennia stand. The LC-LSF fits displayed in the A panel were performed with Ni-clays, Ni-bearing goethite, Ni-poor pyrite, Ni-citrate and Ni-rich pyrite model compounds, whereas those displayed in the B panel were performed only with Ni-clays, Ni-bearing goethite, Ni-poor pyrite and Ni-citrate model compounds. Experimental data and and LC-LSF fits are displayed in black and red lines, respectively (see Table IV-SI-4 for quantitative results).*

Table IV-SI-3: Quantitative results of the best LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Ni K-edge EXAFS data of the studied mangrove sediment samples, expressed as the relative proportion of the selected model compounds. The Ni-clays model compound corresponds to a Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc-kerolite combination with 25/33/27/15 respective proportions. The Ni-poor pyrite contains 1% mol Ni and the Ni-rich pyrite contains 10% mol Ni.

Sample (cm)	% Ni-goethite	% Ni-clays	% Ni-citrate	% Ni-pyrite	% Ni-rich pyrite	Sum (%)	NSSR(1)
Salt Flat							
2.5	25	74	-	-	-	99	4.02E-002
47.5	28	66	-	-	-	94	7.40E-002
Avicennia forest							
2.5	18	92	-	-	-	110	5.03 E-002
17.5	19	42	12	32	-	105	1.30 E-001
22.5	-	28	33	34	11	106	3.94 E-002
32.5	-	23	26	50	12	111	4.48 E-002
47.5	-	56	18	44	-	118	6.82 E-002
Rhizophora forest							
2.5	21	85	-	-	-	106	3.46 E-002
7.5	10	94	-	-	-	104	4.75 E-002
12.5	19	35	27	21	-	101	4.33.E-002
27.5	-	19	49	34	-	102	5.02 E-002
47.5	-	38	23	49	-	110	3.06E-002

(1) Calculated as $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Table IV-SI-4 : *Values of the parameters used to fit the Ni K-edge EXAFS data of the synthetic Ni-poor and Ni-rich pyrites with Feff-calculated EXAFS data. (see Figure IV-4).*

Samples	**σ (Å)**	**ΔE_0 (eV)**
Ni:-Py (1 mol% Ni)	0.088	1.912
Ni-rich-pyrite (12 mol% Ni)	0.066	0.406

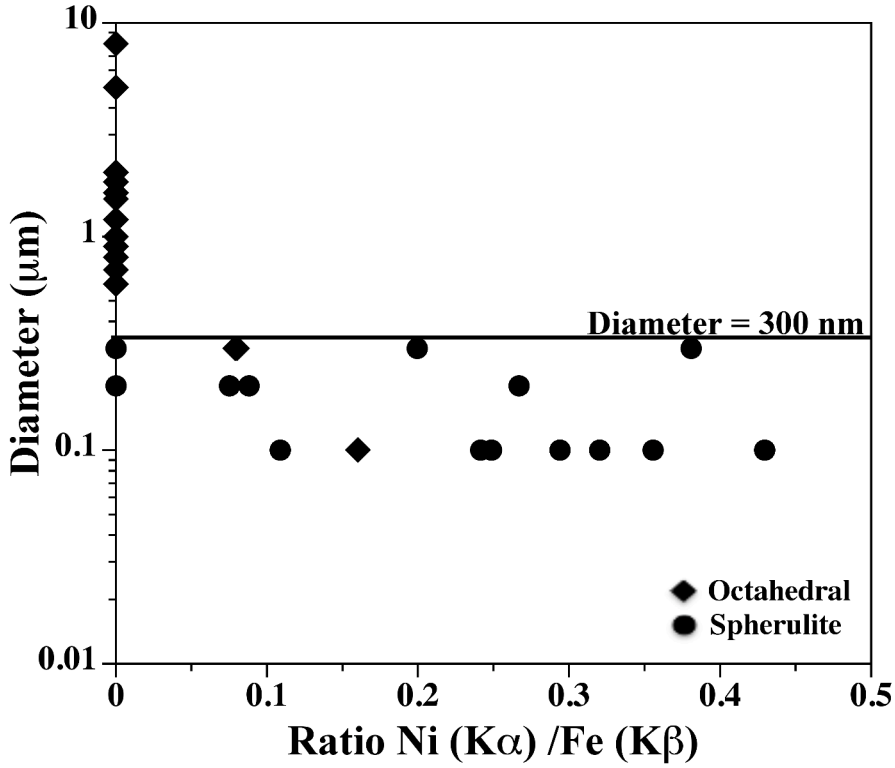


Figure IV-SI-6: *Evolution of pyrite particles diameter as a function of the Ni/Fe ratio as measured by SEM-EDS analyses on framboidal pyrites from deep samples collected beneath the Avicennia and Rhizophora stands. The Ni/Fe ratio corresponds to the ratio of the intensities of the Ni Kα and the Fe Kβ lines.*

Chapitre V : Mécanisme de formation des pyrites et étude du comportement des éléments traces au cours de la pyritisation

Chapitre V : Mécanisme de formation des pyrites et étude du comportement des éléments traces au cours de la pyritisation

Intérêt et résumé de l'étude

L'étude des transformations minérales dans les sédiments de mangroves (cf. Chapitre III), montre que la pyrite est la phase cristalline majeure qui précipite dans les conditions anoxiques des sédiments hydromorphes des zones à *Avicennia* et à *Rhizophora*. Ce sulfures de fer a une forte affinité pour les ETM, et peut ainsi contribuer à les immobiliser comme nous l'avons montré au chapitre précédent. Nous avons en effet montré au Chapitre IV qu'une large fraction de Ni est incorporée dans la structure des pyrites au cours de la précipitation de cette dernière et est ainsi immobilisée tant que les conditions restent réductrices. Cependant le mécanisme de formation de la pyrite est très complexe, et encore mal compris. Les études sur les sédiments marins, montrent que d'autres types de sulfures de fer, tel que la mackinawite $(Fe)_{1+x}S_x$, la pyrrhotite $Fe_xS_{(1-x)}$ et la greigite Fe_3S_4, peuvent précipiter comme phases intermédiaires au cours de la pyritisation. De nombreux auteurs considèrent ces monosulfures de fer comme les précurseurs de la pyrite. Cependant, les études récentes démontrent que la pyrite précipiterait suite à la réaction d'oligomères [FeS] dissous avec les polysulfures (Rickard et al., 2007), et non par transformation à l'état solide de précurseurs solides de type FeS. Ces derniers précipitent cependant plus facilement que la pyrite, et sont connus pour évoluer vers un pôle pyrite, probablement par dissolution-reprécipitation. L'ensemble de ces processus est important à prendre en compte afin de comprendre le comportement des éléments métalliques en traces (ETM) au cours de la pyritisation.

Dans ce chapitre, plusieurs questions portant sur le comportement des éléments métalliques au cours de la pyritisation sont soulevées :

- Quels sont les éléments métalliques qui sont efficacement piégés par la pyrite ?

- Est-ce que les éléments métalliques sont piégés par les monosulfures de fer qui précipitent en premier, et dans ce cas, sont-ils en partie relargués ou piégés au cours de(s) transformation(s) minéralogique(s) en faveur de la précipitation de pyrite ?

- L'interaction de certains éléments métalliques avec le Fe et le S dissous peut-elle influencer le processus de formation de la pyrite ?

Afin de répondre à ces questions, ce chapitre décrit les études de suivi cinétique de synthèses de pyrites au laboratoire, avec et sans l'ajout d'ETM. Le protocole de synthèse de pyrite utilisé pour cette étude a été mis au point au cours de la thèse et s'inspire de celui de Wei et al. (1996). Il utilise une source de Fe(III) et de S(II). Quatre suivis cinétiques ont étés réalisés, une expérience témoin, mettant en jeu uniquement du Fe(III), et 3 synthèses où 1% molaire du Fe(III) est remplacé par un élément trace métallique divalent dissous (Mn^{2+}, ou Co^{2+}, ou Ni^{2+}), dans la solution de sel métallique initiale. Dans un premier temps, l'évolution de la composition minéralogique et de la cristallochimie du Fe au cours du temps a été suivie dans l'expérience témoin, sans ETM. Ceci a permis de caractériser les phases minérales et leurs transformations, jusqu'à l'obtention de la pyrite. Ensuite, les successions minéralogiques et les cinétiques de formation de la pyrite ont été comparées avec les expériences réalisées en présence de métaux dissous. Ceci a permis de caractériser l'influence de chacun de ces ETM sur les transformations minérales et leurs cinétiques. D'autre part, un regard particulier a été porté sur le suivi cinétique de la concentration des métaux dissous dans le surnageant, afin d'estimer l'affinité de ces ETM pour les différentes phases minérales. Finalement, l'étude de la spéciation du Ni, associée à la fraction solide, a été menée par spectroscopie EXAFS, afin d'identifier la nature de ces interactions entre cet élément et les différentes phases minérales formées lors de la pyritisation.

En premier lieu, la réduction du Fe(III) par le sulfure d'hydrogène produit du Fe(II) qui précipite immédiatement avec les sulfures sous la forme de $Fe_{1+x}S$. La concentrations en Fe(II) en équilibre avec ce précurseur est suffisante pour assurer la sursaturation vi-à-vis de la pyrite, à condition que les ions HS^- dissous réagissent avec S(0) pour former des polysulfures, initiant ainsi la nucléation de la pyrite. En présence de Co^{2+}, la précipitation de la pyrite est 2 fois plus rapide, tandis qu'en présence de Ni^{2+}, la pyrite précipite jusqu'à 5 fois plus rapidement. L'analyse de la chimie de la phase aqueuse, couplée aux études de microscopie électronique à balayage montrent que seul le Ni^{2+} et le Co^{2+} sont piégés dans la fraction solide dès le début de la réaction. Ces derniers sont aussi efficacement piégés au cours de l'évolution de $Fe_{1+x}S$ en pyrite, suggérant que cette étape n'augmente pas la mobilité de ces ETM. Plus spécifiquement, les analyses par TEM-EDXS montrent que le Ni est préférentiellement localisé au cœur des grains de pyrites, montrant ainsi que cet élément participe à la nucléation. Nous suggérons que les ions Ni^{2+}, accélèrent la nucléation de la pyrite en formant une solution solide entre les pôle purs pyrite (FeS_2) et vaésite (NiS_2), dont le produit de solubilité est plus faible que celui de la pyrite. A partir de cette nucléation, la croissance

cristalline de pyrite s'opère progressivement. Nous proposons un mécanisme similaire pour le Co^{2+}, tandis que le Mn^{2+} n'interagit ni avec la mackinawite, ni avec la pyrite.

Dissolved Ni^{2+} and Co^{2+} impurities accelerate pyrite formation

Vincent Noël[1,2], Guillaume Morin[1], Nicolas Menguy[1], Benoît Baptiste[1], Jessica Brest[1], Georges Ona-Nguema[1], Maya Ikogou[1], Cyril Marchand[3], Stephanie Belin[4], Manuel Munoz[5], Gregory Marakovic[2] and Farid Juillot[1,3]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[2] Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie

[3] Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia

[4] Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers-St. Aubin-BP 48, 91192 Gif s/Yvette, France

[5] Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

To be submitted

V-1. INTRODUCTION

Transition metals are known to incorporate the structure of precipitating sulfide minerals in low-temperature environments, being then rapidly removed from the dissolved phase (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Aragon and Miguens, 2001; Noël et al., in prep., a). Pyrite and other reactive iron-sulfide minerals, as Acid Volatile Sulfides (AVS; Morse et al., 1987), provide sinks for potentially toxic trace elements, decreasing their potential mobility and bioavailability in sulfidic sediments (Chapman et al., 1998; Morse and Luther, 1999; Simpson et al., 2002). However, the replacement of AVS, as mackinawite, by pyrite may enhance or decrease the reactivity of metals during diagenesis (Burton et al., 2006). Pyrite synthesis experiments showed that pyrite formation kinetic depend on the nature of the substrate (organic substrate, FeS^0; Rickard et al., 2007a, 2007b), and on the interaction of dissolved iron and sulfide with the various components of the medium (as aldehydic carbonyl; Rickard et al., 2001). The possible effects of trace contaminants, as transition metal cations, in low-temperature experimental sulfide systems have not been investigated (Rickard et al., 2007). It is however expected that such impurities may have an effect on the distribution of pyrite in natural systems.

We present the chemical, mineralogical and crystal-chemistry study of pyrite precipitation from Fe(III) source and sulfide ions, with addition of dissolved Mn^{2+} or Co^{2+} or Ni^{2+}. The particles precipitating during chemical synthesis were analyzed, using X-ray diffraction (XRD), Wide-angle X-rays scattering (WAXS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM). Fe K-edge and Ni K-edge X-ray absorption spectroscopy (XAS) was chosen to directly determine iron and nickel speciation. These results were interpreted in relation with dissolved metals concentration, and provided evidence that Ni^{2+} and Co^{2+} speed up the pyrite formation involved of mackinawite, for an effective trapping of these metals in the structure of the pyrite.

V-2. MATERIALS AND METHODS

V-2.1. Pyrite synthesis and kinetic sampling

Pyrite (FeS_2) was synthesized according to a protocol derived from Wei and Osseo-Asare (1997), with or without dissolved Mn^{2+}, or Co^{2+}, or Ni^{2+}. All solutions were prepared with double-distilled and oxygen-free water, in an anaerobic chamber. For the control experiment

without transition metal cation impurities, 4 mL a 0.625 M $FeCl_3.6H_2O$ solution was added in 42 mL of double-distilled and oxygen-free water, while stirring. Then, 4mL a 0.1 M $Na_2S.9H_2O$ solution was subsequently added to the ferric solution while stirring. For experiment performed with dissolved Mn^{2+}, or Co^{2+}, or Ni^{2+}, 3.9 mL a 0.625 M $FeCl_3.6H_2O$ solution and 0.1mL a 0.1 M metal (Mn^{2+}, or Co^{2+}, or Ni^{2+}) chloride solution was added in 42 mL of double-distilled and oxygen-free water, while stirring. Then, 4mL a 0.1 M $Na_2S.9H_2O$ solution was subsequently added to the metal solution while stirring. The four suspensions were sealed in anoxic conditions and gently stirred in the anaerobic chamber. Over the course of pyrite formation, aliquots of 3 mL were regularly collected from the reacting suspensions. The solid phase was harvested after centrifugation at 8,500 G for 10 min, and it was then rinsed three times with double-distilled and oxygen-free water, and finally dried under vacuum within the anaerobic glove box. The aqueous phase, was collected after centrifugation, filtered through 0.22 μm cellulose filters, and stored under anoxic conditions at 4°C, until analyzes.

V-2.2. Aqueous phase analyses

Dissolved metals concentrations in the aqueous phase, were measured by ICP-AES (Icap ThermoFisher Scientific at University Paris Diderot) after 100 times dilution and HR-ICP-MS with an integrated FAST (ESI) injection system (Element 2 Thermofisher scientific at University Paris Diderot) after 2000 times dilution. Certified reference materials (SLRS4) were intercalated during the analytical series.

V-2.3. Mineral and crystallography analyses of solid phase

Mineralogical composition of the solid samples was determined by X-ray diffraction (XRD). Poorly ordered phases were analyzed by Wide-angle X-ray scattering (WAXS) and pair distribution function (PDF) analysis. In order to avoid any possible redox reaction of the solid samples with air, XRD and WAXS analyses were performed using an anoxic sample chamber developed at IMPMC and in sealed glass capillaries, respectively. Micro and nano-scale distribution of the transition metal cations were mapped by Scanning Electron Microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) coupled with energy dispersive X-ray analysis (EDXS). The molecular environment of Ni and Fe was probed using X-ray

absorption spectroscopy. Technical details and analytical procedures for these analyses are reported in Supporting Information.

V-3. RESULTS

In the control experiment, the particles sampled in the beginning (0.5h) and at the end (216h) of the reaction were analyzed by wide-angle X-ray scattering. The calculated PDF of mackinawite based on the crystal structure reported by Lennie (1995) is in good agreement with the PDF calculated from the experimental WAXS pattern obtained for the solid phase after 0.5h. In contrast the PDF for the particles at 216h (end of the control experiment) is in good agreement with the calculated PDF of pyrite, based on the crystal structure by Bayliss (1977) (*Figure V-SI-1*).

In between these two initial and final stages, mineralogical transformations were followed by XRD and EXAFS at the Fe and Ni K-edges. In a first stage, the interaction of dissolved Fe^{3+} with HS^- leads to the precipitation of mackinawite and elemental sulfur (*Figure V-1a*).

No other solid-phases were observed by XRD, during the first 180h. Then after 216h, the Bragg peaks of elemental sulfur and mackinawite disappear, while those of the pyrite appear (*Figure V-1a*). A similar evolution was observed in the experiments performed with the addition of dissolved transition metal cations, but with major changes in the kinetic of pyrite formation. Indeed, pyrite precipitated within 120h in the experiments performed with addition of dissolved Co^{2+} (*Figure V-1c*), and within 48h in experiment performed with addition of dissolved Ni^{2+} (*Figure V-1d*). In contrast dissolved Mn^{2+} did not influence the rate of pyrite formation (*Figure V-1b*).

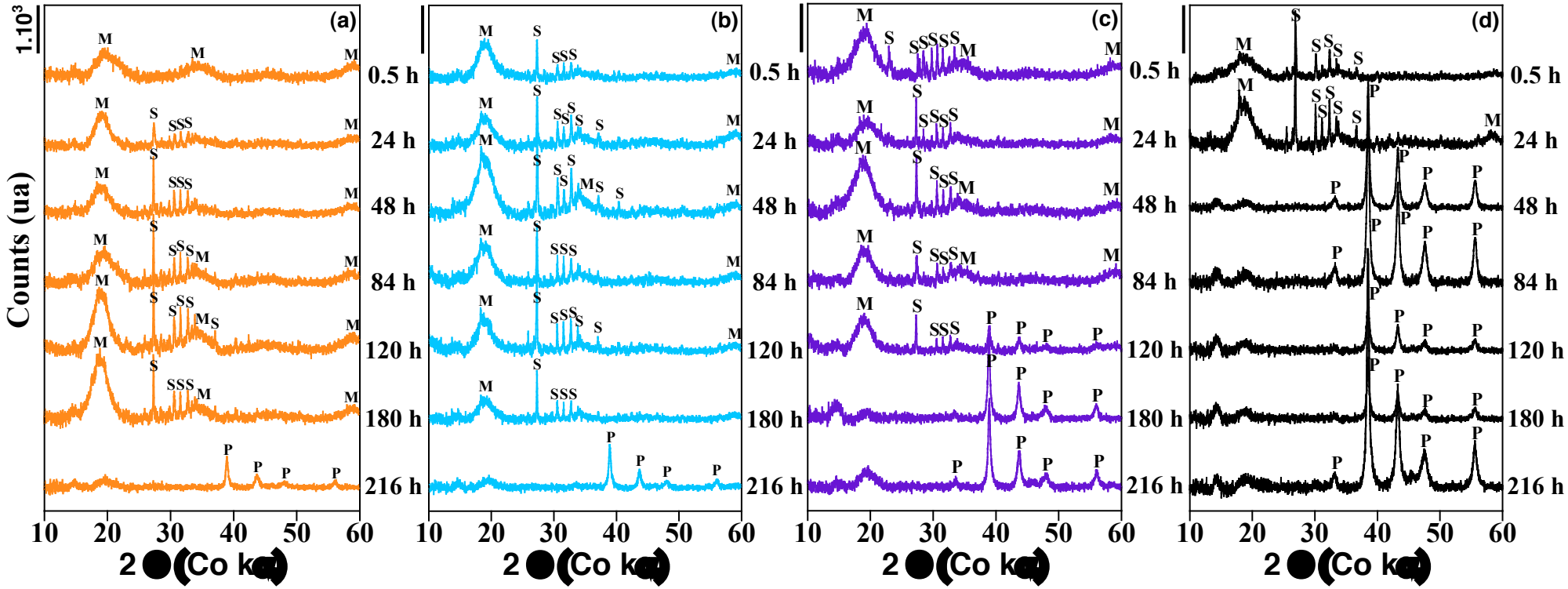


Figure V-1: *X-ray powder diffraction patterns of the solids collected over the course of the control experiment without trace metal cation impurity (orange; a), the experiment performed with dissolved Mn^{2+} (blue; b), with dissolved Co^{2+} (purple; c), and with dissolved Ni^{2+} (black; d). Bragg peak indexation indicates mackinawite (M), elemental sulfur (S), and pyrite (P). The low angle region of the XRD patterns is not shown because of a broad diffuse band caused by the Kapton window of the anoxic sample chamber ($2\theta \sim 7°$). The wide-angle regions of the XRD patterns have been cut for clarity.*

Total dissolved Ni^{2+}, Co^{2+} and Mn^{2+} concentrations in the aqueous phase were measured as function of time (*Figure V-2*). Co^{2+} and Ni^{2+} are rapidly removed from the solution while Mn^{2+} mainly remains in solution. Indeed, dissolved Co^{2+} concentration rapidly decreased from 500 µmol/L to 50 µmol/L during the first hour of reaction and then gradually decreased to 1.4 µmol/L after 20 h. Moreover, dissolved Ni^{2+} concentration decreased from 500 µmol/L to 56 µmol/L during the first 0.5 h, then gradually decreased to 2.0 µmol/L after 48 h. In contrast, dissolved Mn^{2+} concentration weakly decreased from 500 to 460 µmol/L after 216h.

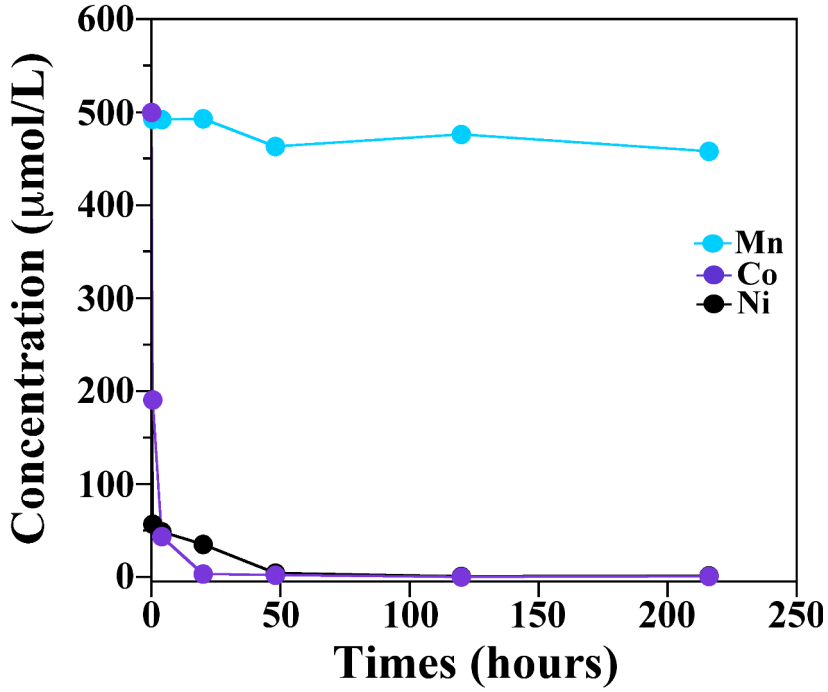


Figure V-2: *Dissolved concentrations of Mn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} (µmol/L) during pyrite synthesis experiments.*

The strong decrease of the dissolved Ni^{2+} is consistent with SEM-EDXS mapping of the solid phase collected at 0.5h, which showed that Ni is associated with iron sulfides (*Figure V-SI-4a, 4b, 4c, 4d*), identified as mackinawite by WAXS (*Figure V-SI-1*). Accordingly, at this early stage of the reaction, Fe K-edge EXAFS data indicated Fe-S and Fe-Fe distances consistent with the local structure of mackinawite, in both the experiments with Fe only and with Fe and Ni as impurity (*Figure V-SI-2*). For this latter sample at 0.5h, LC-LSF fit of the Ni-K edge EXAFS spectrum indicated that Ni is mainly under the form of amorphous NiS (90 %) and incorporated in mackinawite (10%) (*Figure V-3a, 3b ; Table V-1*). Including this latter Ni-mackinawite component in the fit improved the NSSR of 60% (*Figure V-SI-3*). Including

other nickel model compounds as Ni-greigite, Ni-pyrite, Ni-sorbed mackinawite and Ni-sorbed pyrite, did not improve the fit quality.

After 48h Ni K-EXAFS data indicated that Ni is mainly incorporated within the pyrite structure. Indeed, the Feff-calculated EXAFS spectrum based on a relaxed structure of pyrite cluster (the unit cell parameter of a pyrite cluster was increased from a = 5.41 Å to a = 5.52 Å for the first shell around the central Ni atom and to a = 5.45 Å for the second shell, and kept equal to 5.41 Å for longer distances.) with Ni atom as central absorber is in good agreement with the experimental EXAFS spectrum at the Ni-Kedge (*Figure V-3e, 3f; Table V-1*). The slightly lower magnitude of the second-neighbor contribution in the experimental data might reflect the occurrence of a small fraction of sorbed Ni. However, this fraction of Ni not incorporated within the pyrite structure is very low. Interestingly, TEM-EDXS mapping performed on these pyrites show that Ni is preferentially localized in the inner core of the pyrite crystals (*Figure V-4*).

LC-LSF analysis of the Ni K-edge spectra of solid samples collected at 29 and 30h indicated that they consist of a mixture of the Ni-bearing precursor (principally of amorphous NiS and a little of Ni-mackinawite) and Ni-pyrite. The proportion of Ni-pyrite increased from 43% at 29h, to 58% at 30h (*Figure V-3c, 3d; and Table V-1*).

Table V-1 : *(a, b) Quantitative results of the best LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Ni K-edge EXAFS data of the solid fraction collected in experiment performed with dissolved Ni^{2+}, expressed as the relative proportion of the selected model compounds. (c) Values of the parameters used to fit the Ni K-edge EXAFS data collected at 48h, with Feff-calculated EXAFS data. (see Figure V-3).*

(a) Initial Ni speciation (LS-LCF)

	Amorphous NiS	**Ni-Mackinawite**	**NSSR[(1)]**
0.5h	90	23	0.0736

(b) Transition Ni speciation (LS-LCF)

	Initial	**Final**	**NSSR[(1)]**
29h	43	58	0,0655
30h	28	69	0,0392

(c) Final Ni speciation (FEFF calculated)

	σ (Å)	**ΔE0 (eV)**
48h	0.067	-3.425

(1) Calculated as $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

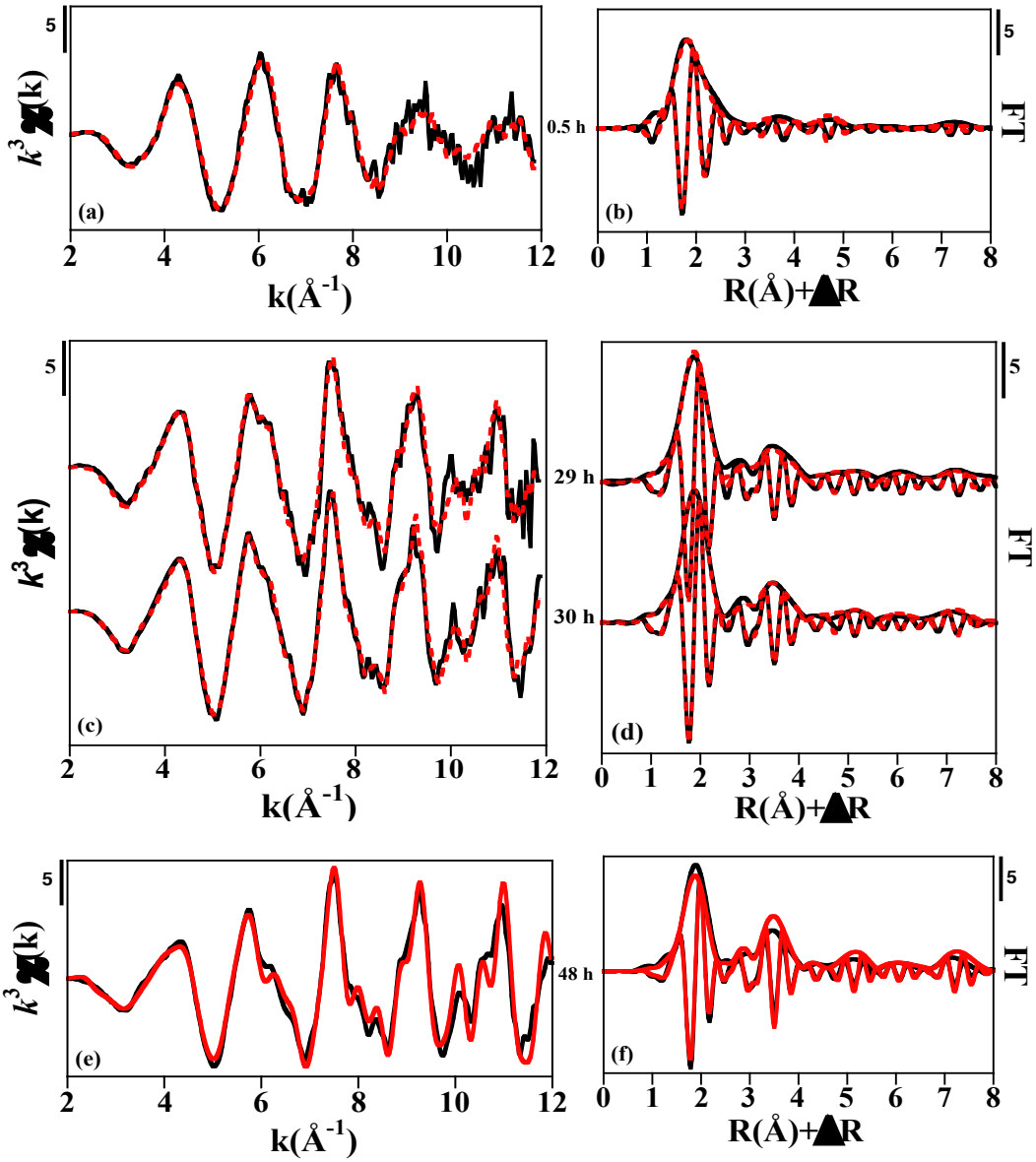


Figure V-3: *Ni K-edge EXAFS spectra of the solid samples collected over the course of pyrite synthesis in the presence of dissolved Ni^{2+} in the starting solution. Ni K-edge k^3-weighted EXAFS at 0.5h (a), 29 and 30h (c) and 48h (d). Corresponding Fourier-Transforms are given in (b, d, f). Experimental data and LC-LSF fits for (a) and (c) are displayed in black and red lines, respectively (see Table V-1 for quantitative results). For the pyrite sample obtained after 48h, red lines indicated Feff-calculated EXAFS spectra after least-squares fit of the σ(Å), and ΔE_0 parameters (see Table V-1 for quantitative results).*

V-4. DISCUSSION

In our experiments, Fe(III) initially reacts with dissolved sulfide ions to form ferrous iron and elemental sulfur (S(0)) (Eq. (1)). Then poorly ordered iron monosulfide, we show it has the

mackinawite local structure, immediately precipitates via the reaction between aqueous sulfide and aqueous ferrous iron species (Eq. (2)) (Berner, 1970; Shoonen et al. 1991).

$$2Fe^{3+} + HS^- = 2Fe^{2+} + 1/8\ S_8 + H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + x\ Fe^{3+} + HS^- = Fe_{1+x}S + H^+ \quad (2)$$

Finally, in the presence of elemental sulfur, $Fe_{1+x}S$ is converted to pyrite. It has been proposed that this conversion involves the formation of a dissolved [FeS] transition intermediate, which reacts with the nucleophilic polysulfides to form FeS_2 (Rickard, 1975; Luther, 1991; Rickard, 1997). These polysulfide species form after the reaction between S(0) and S(-II) (Hartler et al., 1967 ; Boulegue et al., 1977), which explain the dissolution of elemental sulfur, as also observed in our experiments (*Figure V-2*).

We show that the presence of dissolved Co^{2+}, and to a larger extent of dissolved Ni^{2+} in the starting solution drastically accelerate the conversion of a poorly ordered mackinawite-like precursor into pyrite, which is obtained after only 48 hours in the presence of Ni^{2+} instead of 9 days with only iron. Both Co^{2+} and Ni^{2+}, exhibited a high affinity for the solid phase during the whole synthesis reaction but the addition of dissolved Ni^{2+}, did not influence the nature of the $Fe_{1+x}S$ precursor minerals, which was found to exhibit a poorly ordered and/or mackinawite local structure (*Figure V-SI-2*). Moreover, Ni was principally precipitated as amorphous NiS, while a minor fraction of Ni (< 20%) was incorporated in the mackinawite precursor (*Figure V-3a, 3b, and Table V-1*). During the dissolution/precipitation process affecting the poorly ordered mackinawite-like precursor, Ni^{2+} and Co^{2+} are incorporated into pyrite without loss. Moreover the core of the pyrite crystals is enriched in Ni as evidenced from TEM-EDXS analyses, which suggests that Ni^{2+} cations are directly involved into the pyrite nucleation process.

Rickard et al. (2007a) suggested that spontaneous pyrite nucleation required relatively high supersaturations, catalytic effects of active surfaces, or both. The hypothesis that we retain to explain the increasing rate of pyrite formation in the presence of dissolved Ni^{2+} or Co^{2+} is that these cations increase the supersaturation with respect to Ni-rich or Co-rich pyrite because the vaesite (NiS_2) or cattierite (CoS_2) end-members are less soluble than pyrite (FeS_2).

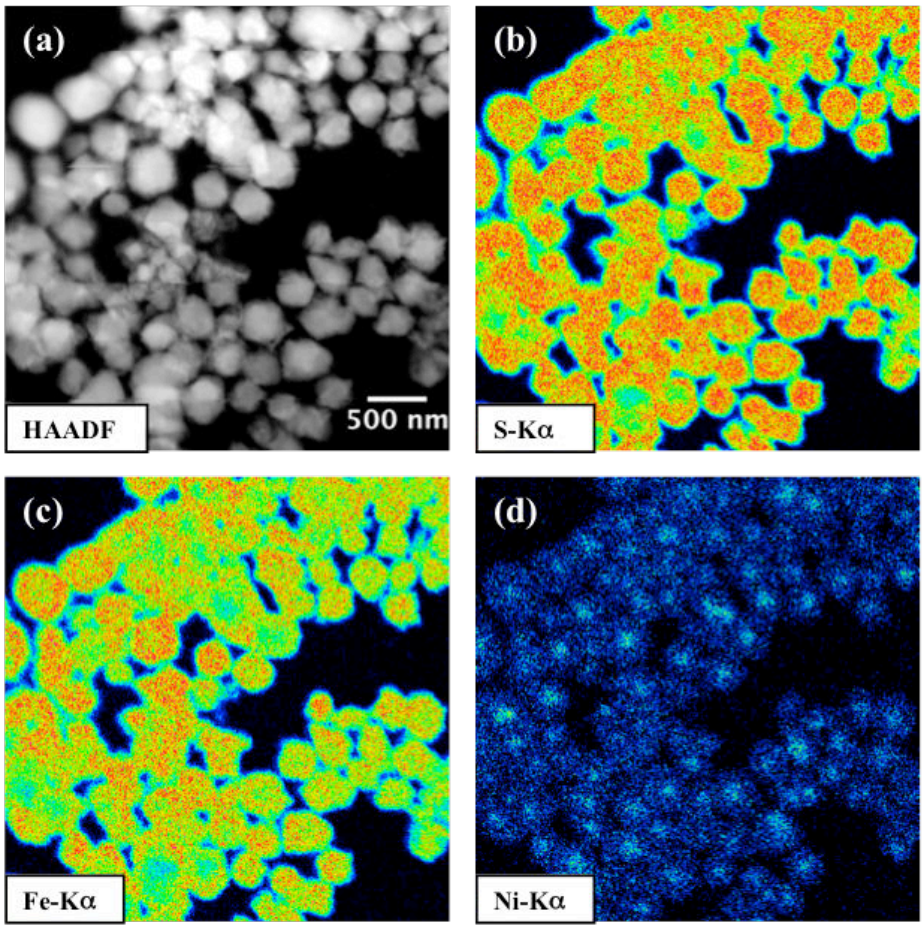


Figure V-4: *STEM-HAADF images (a) and SEM-EDXS analyses (b, c, d) of particles collected at 48h, from the experiment performed with addition of dissolved* Ni^{2+}*. Element map of distribution of Fe, S and Ni show that Ni is preferentially distributed to center of pyrites particles.*

V-5. CONCLUSION

Ni^{2+} and, to a lesser extent Co^{2+}, could have directly influenced the mineralogical transformations of iron sulfides in present and past environments, promoting pyrite precipitation.

AKNOWLEDGMENTS

The authors thank Imène Esteve (IMPMC) for her help with Scanning Electron Microscope analyses, also that Ludovic Delbes and Frédéric Gélébart (IMPMC) for handling the X-ray diffraction experiments under anoxic conditions. Laure Cordier and Mickael Tharaud (LGE, Paris Diderot) are acknowledged for measurements by ICP-AES and ICP-MS respectively. The technical staffs at SOLEIL (Paris, France) and at ESRF (Grenoble, France) are greatly acknowledged for technical support during XAS measurement.

SUPPORTING INFORMATION

Dissolved Ni^{2+} and Co^{2+} impurities accelerate pyrite formation

Vincent Noël[1,2], Guillaume Morin[1], Nicola Menguy[1], Benoît Baptiste[1], Jessica Brest[1], Georges Ona-Nguema[1], Maya Ikogou[1], Cyril Marchand[3], Stephanie Belin[4], Manuel Munoz[5], Gregory Marakovic[2] and Farid Juillot[1,3]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

[2] Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie

[3] Institut de Recherche pour le développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia

[4] Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers-St. Aubin-BP 48, 91192 Gif s/Yvette, France

[5] Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

To be submitted

This files contains WAXS spectra, Fe K-edge EXAFS results and additional LCF fits analysis of Ni K-edge EXAFS, TEM images and their SAED, SEM images. Additional materials and methods are given at the beginning of this document.

Additional materials ands method

X ray diffraction

Mineralogical composition of the solid samples was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using CoKα radiation in order to minimize the X-ray absorption of Fe. Data were collected in Bragg-Brentano geometry using a Panalytical® X'Pert Pro diffractometer equipped with an X'celerator® detector. A continuous collection mode was applied over the 3-80° 2θ range with a 0.016° 2θ step and counting 3h for each sample.

Wide-angle X-ray scattering

Total X-ray scattering data were collected at the IMPMC, using a Panalytical Empyrean diffractometer equipped with an Ag anode and a point detector, in a θ – θ transmission geometry, on samples in borosilicate capillaries. Measurements up to 2θ=148° with Ag K_α radiation (0.56 Å or 22.16keV) allowed us to obtain data up to Q_{max} = 21.8 A^{-1}, where Q is the magnitude of the scattering vector, Q= (4πsinθ)/λ).

To minimize the statistical noise level at high Q values (due to low form factor at high angle), the exposure time used for 2°<2θ<50° (10s per 0.2° step) was doubled for 50°<2θ<90° and quadrupled for 90°<2θ<148°.

The pair distribution function G(r) gives the probability of finding a pair of atoms separated by a distance *r*. It is experimentally obtained from the sine Fourier transform of the scattering function S(Q) (Egami et al., 2003 ; Farrow et al., 2009) as shown in the following equation :

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_{Q_{\min}}^{\infty} Q[S(Q) - 1]\sin Qr\,\mathrm{d}Q$$

PDFgetX3 (Juhas et al., 2013) was used to process the experimental powder diffraction intensity to generate G(r). The observed PDF was fitted with the calculated one from structure models using PDFgui (Farrow et al., 2007). Regarding the solid fraction collected at 0.5 h from the control experience, the best solution was found by using the Mackinawite structure described by Lennie *et al. (1995).*

	Cell constants (P4/nmm)	Atomic positions
Starting parameters	a, b=3.6735 c=5.0328	Fe 0 0 0 S 0 0.5 0.26020
Refined parameters	a, b=3.65384 c=5.25642	Fe 0 0 0 S 0 0.5 0.22623
Rw value	0.42	

For solid fraction collected at 216 h from the control experience, the best fit was obtained from the refinement in real space of the Pyrite structure. Starting unit cell and atomic positions were those of a preliminary solved structure from single crystal.

	Cell constants (P-3a)	Atomic positions
Starting parameters	a=5.44169	Fe 0 0.5 0 S 0.11515 0.11515 0.11515
Refined parameters	a=5.44730	Fe 0 0.5 0 S 0.114938 0.114938 0.114938
Rw value	0.36	

The agreement between the calculated and the experimental PDF is characterized by the following reliability factor:

$$R_{\mathrm{w}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left[G_{\mathrm{obs}}(r_i) - G_{\mathrm{calc}}(r_i; \vec{\mathbf{p}})\right]^2}{\sum_{i=1}^{N} {G_{\mathrm{obs}}}^2(r_i)}}$$

where G_{obs} is the PDF extracted from the diffraction data, G_{calc} is the PDF calculated from the model and p is the list of parameters refined in the model.

Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) observations and analyses were performed at IMPMC with a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (GEMINI ZEISS Ultra55) operating at 15 kV. Samples to be analyzed were deposited as ground powder on carbon tape and coated with a thin carbon film. TEM analysis were carried out on a JEOL 2100F

microscope (IMPMC, Paris) operating at 200 kV, equipped with a field emission gun, a high-resolution (UHR) pole piece and a Gatan energy filter GIF 2001. Scanning transmission electron microscopy (STEM) in high angle annular dark field (HAADF) allowed Z-contrast imaging. Qualitative elemental compositions were determined by EDXS performed using a JEOL detector with an ultrathin window allowing detection of light elements.

X ray absorption spectroscopy

Fe and Ni K-edge X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra of the Fe sulfide model compounds were collected in transmission detection mode at 20K on the SAMBA beamline (SOLEIL, Saint-Aubin, France) and at 40K on the BM23 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). using a Si(220) double crystal monochromator, equipped with dynamic sagittal focusing of the second crystal (Briois et al., 2011). In order to strictly preserve the oxidation state of iron during the analyses, all mangrove samples and model compounds were mounted on the cryostat sample rod within a glove bag or a glove box next to the beamline and carried to the beamline in a liquid nitrogen bath before being rapidly transferred into the cryostat. Energy was calibrated by setting to 7112 eV the energy position of the first inflection point in the K-edge of a Fe foil recorded in double transmission setup. For each mangrove sample and model compound, 2 to 6 scans were recorded, depending on the Fe concentration that varied between 1 and 30 wt% Fe. Data were averaged and normalized using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005). EXAFS spectra were then background subtracted from these normalized data using the XAFS code (Winterer, 1997). Radial distribution functions around the Fe absorber were obtained by Fast-Fourier-transformation of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ function using a Kaiser-Bessel apodization window with the Bessel weight fixed at 2.5.

Model compounds for Ni K-edge XAS analyses

A large set of experimental Ni K-edge XAS spectra from natural and synthetic model compounds was used for LC-LSF analysis of the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of the particles collected in experiments. Our Ni K-edge model compounds data set includes already described and collected data for natural Ni-rich pyrite ($Fe_{0.88}Ni_{0.12}S_2$), synthetic amorphous NiS, and Fe sulfides containing 1 mol% Ni, consisted of Ni-subsituted sulfides (Ni-pyrite, Ni-mackinawite, Ni-greigite), and of Ni-sorbed sulfides (Ni-sorbed pyrite, Ni-sorbed mackinawite). Synthesis procedures also that the description of EXAFS spectra of these model compounds are detailed in Noël et al. (in prep., a).

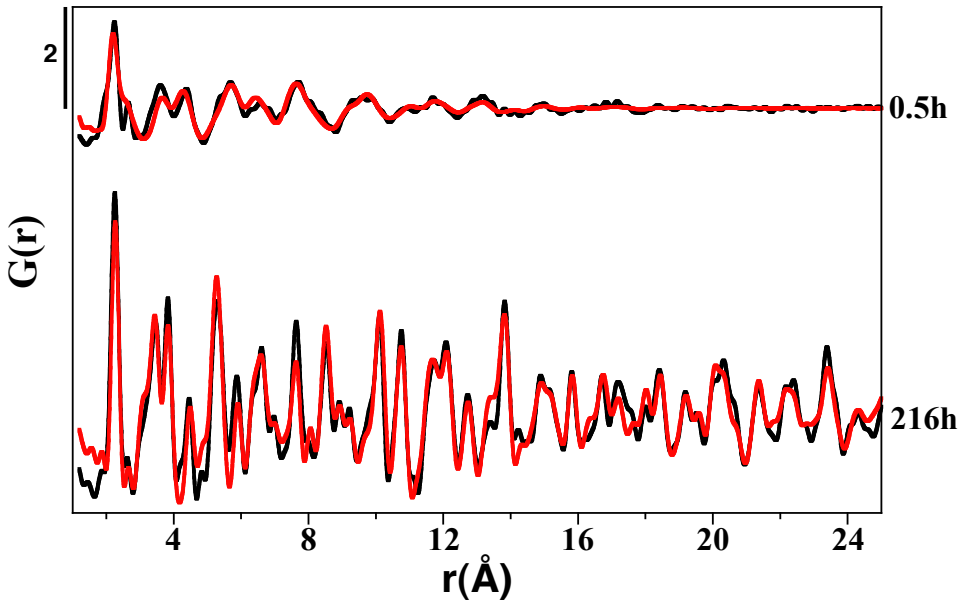


Figure V-SI-1: *Wide-angle X-rays scattering (WAXS) of the control experiment samples collected at 0.5h and 216h. Calculated curves correspond to mackinawite and pyrite structure, respectively.*

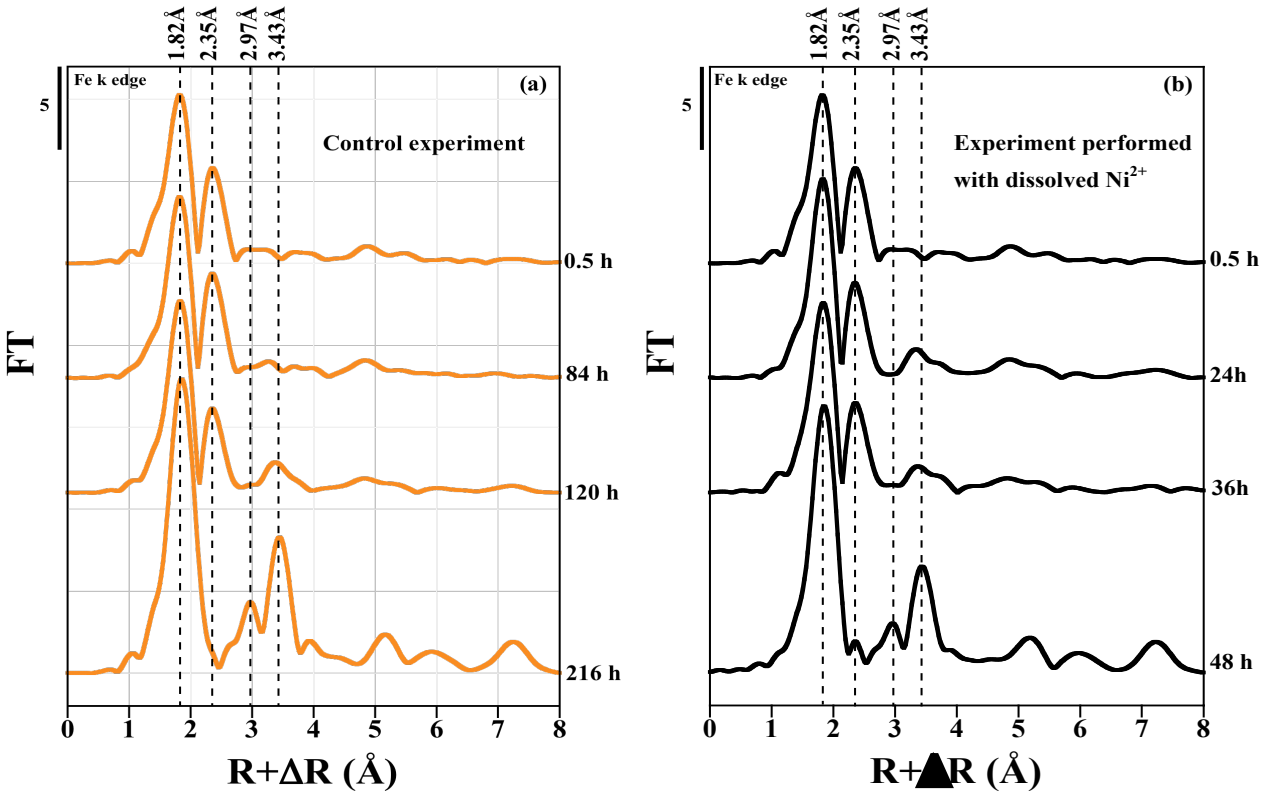
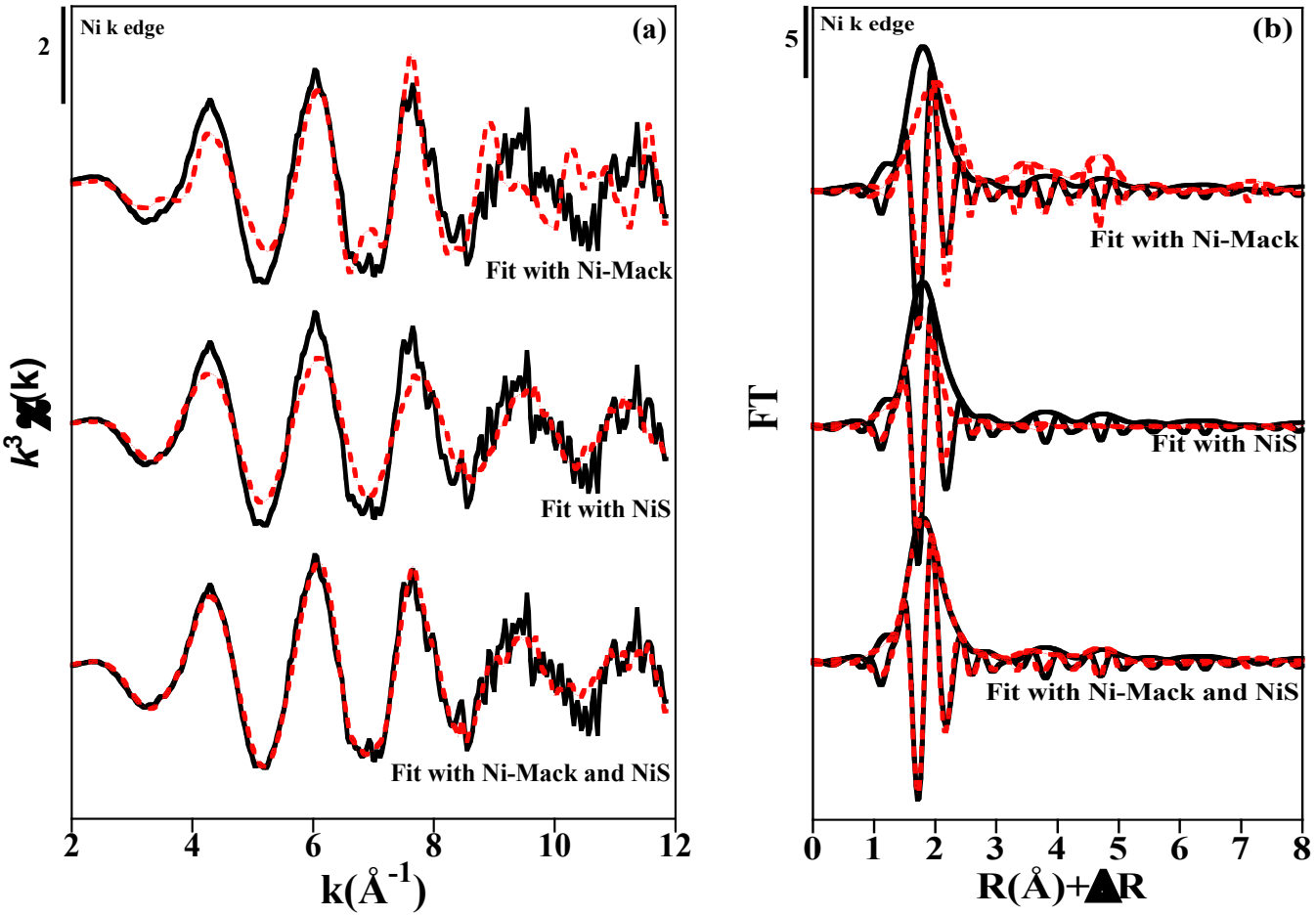


Figure V-SI-2: *Fourier-Transforms of Fe K-edge k^3-weighted EXAFS spectra of the solid fraction sample collected in the control experiment (a) and in the experiment performed with dissolved Ni^{2+} (b).*



(c) Initial Ni speciation (LS-LCF)

Amorphous NiS	Ni-Mackinawite	NSSR[(1)]
-	54	0,3831
100	-	0,1818
90	23	0.0736

[(1)] Calculated as $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

***Figure V-SI-3**: Results of the LC-LSF fits performed on the Ni K-edge k^3-weighted EXAFS spectra (a), their corresponding Fourier-Transforms (b), and quantitative results of LC-LSF fits (c), of the solid fraction sample collected at 0.5h in the experiment performed with dissolved Ni^{2+}. The LC-LSF fits were performed with amorphous NiS (NiS), Ni-mackinawite (Ni-Mack), or both model compounds. Experimental data and LC-LSF fits are displayed in black and red lines, respectively.*

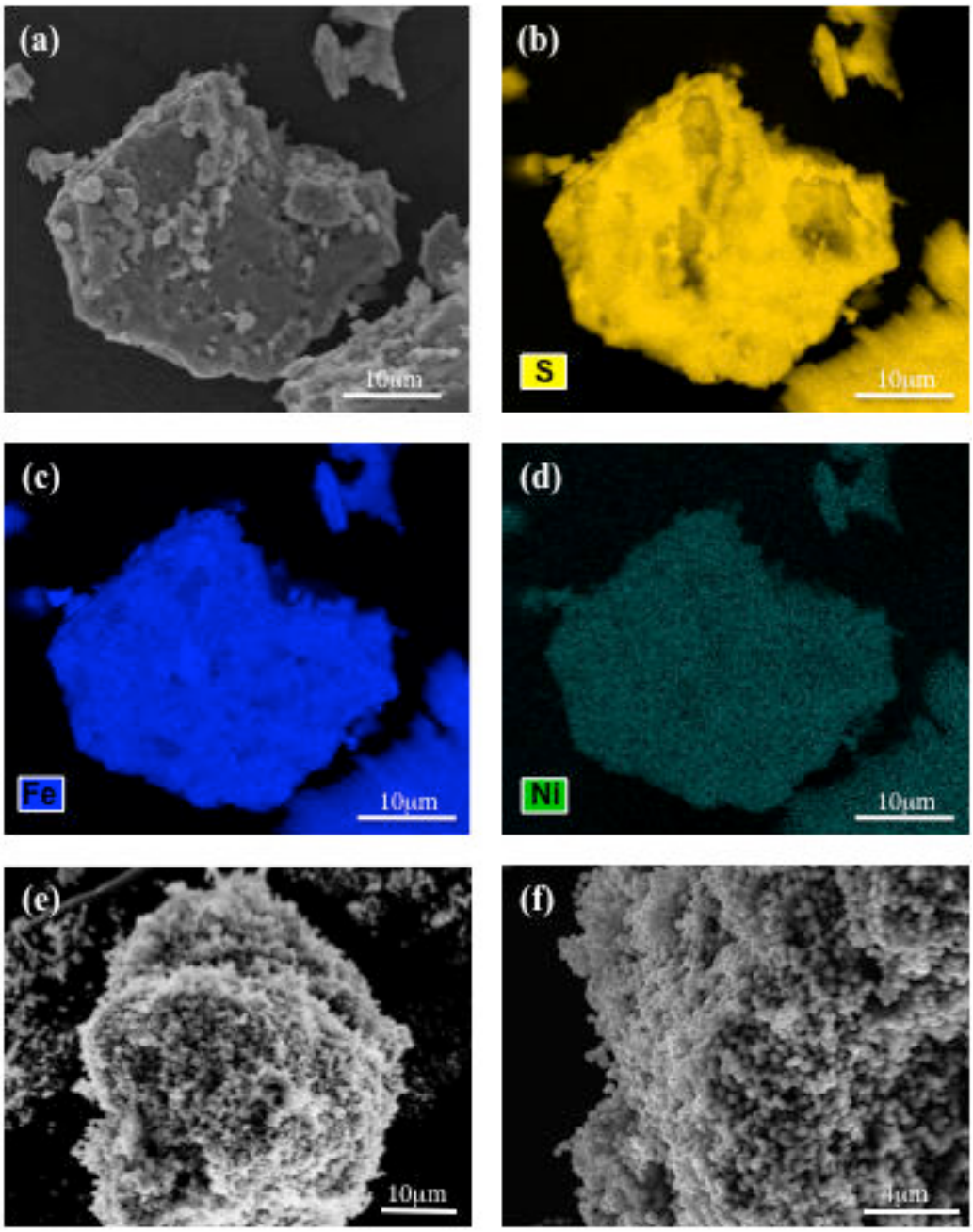


Figure V-SI-4: *SEM images and SEM-EDS analyses of particles from the experiment performed with addition of dissolved* Ni^{2+}*. The elemental maps in particle collected at 0.5h (a), corresponding to mackinawite, show the homogeneous distribution of S (b), Fe (c) and Ni (d). SEM images of particles collected at 48h (e, f), corresponding to pyrites.*

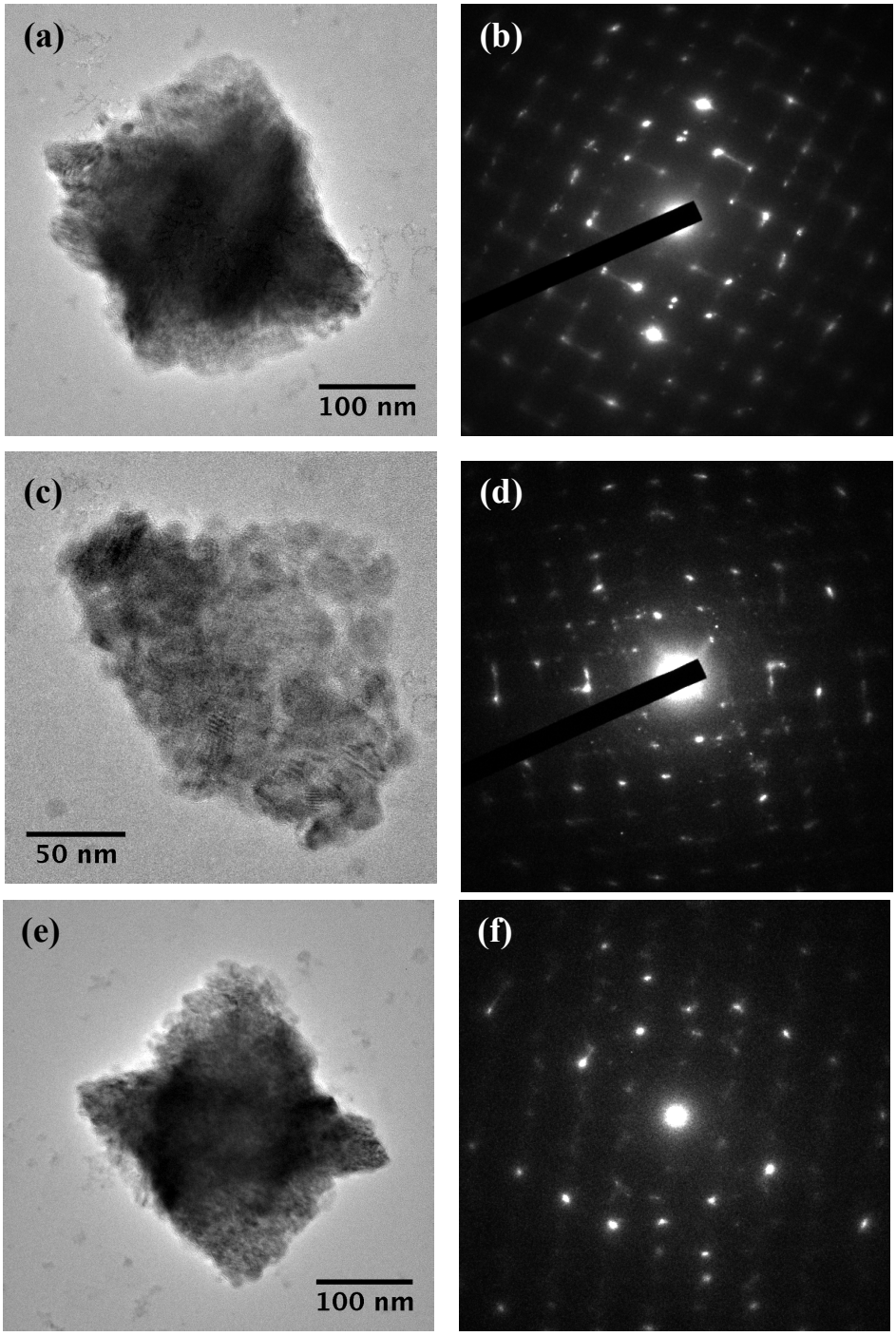


Figure V-SI-5: *TEM picture in the bright field mode of particles collected at 48h from experiment performed wit dissolved* Ni^{2+} *(a, c, e), and their SAED (b, d, f). The particles had the characteristic of particles assemblies, while Bragg peaks distribution were compatible with the structure of a crystal. Contrails spread and numerous additional diffraction peaks highlight the poor crystallinity of the particles.*

Chapitre VI : Forçages anthropiques sur le cycle de Fe et Ni dans les sédiments de mangrove

Chapitre VI : Forçages anthropiques sur le cycle de Fe et Ni dans les sédiments de mangrove

Intérêt et résumé de l'étude

Les forçages anthropiques peuvent potentiellement influencer le cycle des métaux au sein des sédiments de mangrove. En effet, les exploitations minières peuvent modifier, d'une part, la quantité de métaux qui va se déposer dans la mangrove, ainsi que le type de phases porteuses de ces métaux. Par ailleurs, la forte réorganisation du trait de côte, suite à l'aménagement du territoire, peut influencer les paramètres physico-chimiques du sédiment, et ainsi modifier le cycle naturel de cet élément. L'objectif de ce dernier chapitre de résultats est de donner une première estimation des activités anthropiques sur les cycles biogéochimiques naturels du Fe et du Ni dans les sédiments de mangrove.

Cette analyse a été menée au travers de deux études :

- la première a consisté à comparer la chimie, la minéralogie, et la cristallochimie du Fe et du Ni dans une mangrove ayant subi l'activité d'une ancienne exploitation minière (mangrove de Creek Mine, baie de Vavouto), avec une mangrove de référence (mangrove de Creek Coco, baie de Vavouto).

- le seconde a consisté à évaluer le devenir des métaux stockés dans les sédiments de mangrove, au cours d'une oxydation importante, résultant d'un isolement de l'influence marrine (Baie de Dumbea). Une ancienne mangrove à *Avicennia* a été choisie puisque l'étude du cycle naturel du Ni a montré la capacité naturelle de ces sédiments à stocker cet élément (cf. Chapitre IV).

L'étude minéralogique des sédiments de surface de la mangrove en aval d'une ancienne exploitation minière (creek Mine, baie de Vavouto), montre clairement que cette dernière influence les proportions chimiques et minéralogiques des matériaux hérités du massif latéritique. En effet, la sédimentation détritique, principalement constituée de goethites, contient 6 à 15 fois plus de Ni que le fond géochimique. Cet enrichissement conséquent en Ni, est accompagné d'un enrichissement de la proportion de Ni incorporé dans la structure des oxyhydroxides de fer, de type goethites. Les études du cycle biogéochimique du fer dans les sédiments de mangrove, démontrent que les goethites se dissolvent dans les conditions anoxiques des sédiments hydromorphes sous *Avicennia* et *Rhizophora* (entre 5 et 20 cm de profondeur ; cf. Chapitre III). La dissolution de ces oxyhydroxides de fer, libère le Ni qui se

trouve à nouveau biodisponible (cf. Chapitre IV). La mangrove de creek Mine est caractérisée par un substrat très enrichie en goethites (~15%) qui s'étend sur 15 cm de profondeur. Dans les sédiments hydromorphes sous *Avicennia* et *Rhizophora*, cette unité est partiellement exposée à des conditions suboxiques à anoxiques. Si les analyses de Fe dissous démontrent que cet unité est bien en cours de dissolution, l'analyse spectroscopique du fer et du nickel de ne souligne aucune (bio)transformations majeures, ni de changement de spéciation du Fe et du Ni au sein du sédiment. Cette source importante de Ni semble plus ou moins stable en condition anoxique sur une échelle de 30 ans.

Au contraire, le profil de concentration de Ni dans les sédiments sous *Avicennia* de la baie de Dumbea, ayant subi une influence minière plus longue (100 ans) et plus intense, montre un enrichissement conséquent de Ni au sein de l'horizon à pyrites (à partir de 50 cm de profondeur). Cet horizon se caractérise par une concentration deux fois plus importante que celle enregistrée en surface. Nous suggérons que le Ni s'accumule dans cet horizon, suite au relarguage de cet élément lors de la dissolution des goethites nickélifères. Ensuite le Ni est très rapidement piégé au cours de la précipitation de pyrites. Ainsi, en conditions anoxiques (~20 cm de profondeur), la pyrite contrôle en grande partie la mobilité du Ni, et stocke cet élément trace métallique au sein de sa structure.

Néanmoins, la stabilité de ce piège à métaux est fragilisée par l'actuel aménagement du territoire. En effet, les constructions et aménagements côtiers ne sont pas sans conséquences sur les propriétés physico-chimiques du sédiment. La construction d'une piste dans la baie de Dumbea, a conduit à l'isolement d'une partie de la mangrove, qui ne subit plus l'influence des marées. L'assèchement de cette zone a conduit progressivement à une oxydation intense du profil sédimentaire. Ces nouvelles conditions oxiques favorisent la dissolution des pyrites porteuses de Ni, et la précipitation d'oxyhydroxides de Fe(III).Cette oxydation s'accompagne d'une forte acidification des eaux porales. Au cours de cette oxydation, les pyrites continuent à jouer un rôle moteur sur la mobilité du nickel. En effet, le Ni relargué par certaines pyrites va pouvoir être adsorbé à la surface de pyrites plus résistantes qui elles vont conserver le Ni au sein de leur structure. Ces résultats soulignent ainsi l'importance de l'interaction du Ni avec les pyrites. Ces dernières atténuent la mobilité du Ni au cours de l'oxydation d'anciens sédiments de mangrove enrichies en Ni. Néanmoins, le Ni relargué dans les eaux porales suite à la dissolution importante des pyrites, n'est pas compensé par l'incorporation du Ni dans les oxyhydroxides de Fe(III) néoformés, conduisant ainsi à des concentrations très élevées de Fe et de Ni dissous dans les eaux porales le long du front d'oxydation. Les niveaux élevés de Ni dissous sont particulièrement préoccupants pour la biodiversité de cet écosystème.

VI.A. Effets de l'exploitation minière sur le cycle biogéochimique de Fe et Ni

La méthodologie employée pour les analyses chimiques, minéralogiques et spectroscopiques réalisées sur la mangrove de Creek Mine (baie de Vavouto) est identique à celle mise en oeuvre sur la mangrove de référence (Creek Coco, baie de Vavouto). Elle est décrite dans les chapitre III et IV.

VI.A.1 Contraste chimique et minérale le long des profils sédimentaires de la mangrove de Creek Mine

La mangrove de Creek Mine, en aval d'une zone anciennement exploitée du massif ultrabasique du Koniambo, se distingue visuellement de la mangrove de référence, n'ayant subi jusqu'alors aucune influence minière (cf. Chapitre II, *Figure II-1 et 2*). En effet, celle-ci est caractérisée par la présence d'un substrat de couleur ocre, qui s'étend sur 15 - 25 cm de profondeur (*Figure VI-1*). Cet horizon, appelé « horizon supérieur » dans la suite du texte, se distingue chimiquement des sédiments des horizons plus profonds.

Au travers de la zone intertidale, de l'intérieur des terres vers le front de mer, les concentrations de Fe et de Ni sont contrastés entre le haut et le bas de chaque profil sédimentaire :

- Dans les tannes, les concentrations en Fe varient entre 5 et 28 %pds dans les sédiments de l'horizon supérieur (2,5 à 12,5 cm), tandis qu'elles sont proche de 4,9% pds en dessous de 15 cm de profondeur. Concernant les concentrations en Ni, elles varient entre 0,12 et 1,23 % pds dans l'horizon supérieur, et se stabilisent à 0,057% pds de 15 à 50 cm de profondeur.

- La concentration moyenne en Fe, dans l'horizon supérieur de la carotte de sédiment collectée sous *Avicennia*, est de 20 % pds, tandis qu'elle est approximativement de 5,32 % pds en dessous de 25 cm de profondeur. De même la concentration moyenne en Ni est de 0,68% pds pour l'horizon de surface et de 0,11% pds en dessous.

- Finalement, pour les sédiments sous *Rhizophora,* les concentrations en Fe varient entre 14,7 et 23,2 % pds, et celles du Ni entre 0,55% pds et 0,84% pds, dans l'horizon supérieur (2,5 à 12,5 cm). Ces deux concentrations se stabilisent approximativement sous 15 cm de profondeur, à 4.3% pds pour le Fe et 0,047% pds pour le Ni.

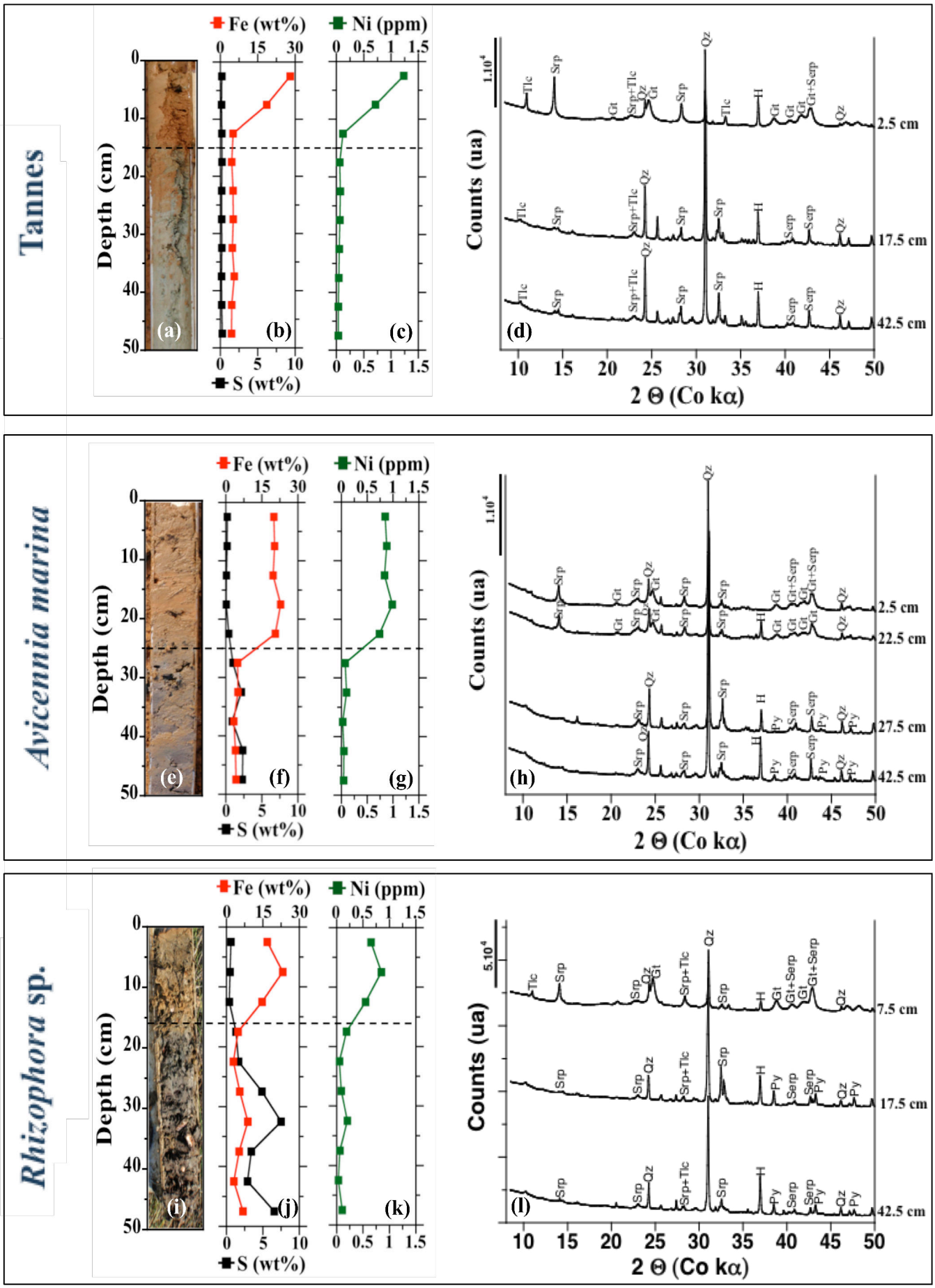

Tannes
Avicennia marina
Rhizophora sp.
Fe (wt%)
Ni (ppm)
S (wt%)
Depth (cm)
Counts (ua)
2 Θ (Co kα)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
(l)
2.5 cm
17.5 cm
42.5 cm
22.5 cm
27.5 cm
7.5 cm

Figure VI-1

Figure VI-1 : Compositions chimiques et minéralogiques des sédiments de mangrove de Creek Mine, le long des carottes prélevées dans les tannes, les zones à Avicennia, et celles à Rhizophora. Le panneau de gauche montre les carottes prélevées (a, e, i), et les évolutions verticales des concentrations (wt %) de Fe (rouge), de S (noire) (b, f, j), et de Ni (vert) (c, g, k) enregistrées dans la fraction solide le long de ces carottes. Le panneau de droite (d, h, l) montre les diffractions des rayons X collectés pour les échantillons représentatifs des variations minérales le long du profil sédimentaire. L'indexation des pics de Bragg indique la présence de goethite (Gt), serpentine (Srp), talc (Tlc), quartz (Qz), halite (H) et pyrite (Py). La région des faibles angles n'est pas montrée à cause de la large bande de diffusion de la fenêtre en capton du dispositif anoxique ($2\theta \sim 7°$). C'est pourquoi cette région a été coupée pour plus de clarté.

Globalement, l'horizon supérieur se caractérise par un enrichissement conséquent en Fe et en Ni. En effet, les concentrations en Fe et en Ni sont respectivement 3 à 4 fois et 6 à 15 fois supérieure à celle des sédiments plus profonds (*Figure VI-1*).

L'horizon supérieur, enrichi en ETM, se distingue également par sa composition minéralogique. La composition minéralogique de l'ensemble des échantillons, le long des trois profils sédimentaires, est composée de phyllosilicates, de types serpentine et talc, de quartz et de halite. Cependant, les diffractogrammes des échantillons de l'horizon enrichi en Fe et en Ni (horizon supérieur) se distinguent par la présence des pics de Bragg caractéristiques de la goethite, tandis que les diffractogrammes des échantillons des sédiments plus profonds ne montrent pas la présence d'oxyhydroxide de fer, mais indiquent la présence de pyrite.

VI.A.2 Influence de l'exploitation minière sur la minéralogie et la cristallochimie du Fe et du Ni des matériaux hérités de l'érosion

Dans la mangrove de référence de la baie de Vavouto, les sédiments de surface sont principalement constitués de goethites et de phyllosilicates, hérités de l'érosion du massif (cf. Chapitre III, *Figure III-4*). Cependant, nous n'observons pas de contraste chimique le long des carottes de sédiments collectés dans chacune des zones de cette mangrove. Plus spécifiquement, le sédiment des tannes de la mangrove de référence est chimiquement et minéralogiquement homogène le long des 50 premiers centimètres de profondeur (cf. Chapitre III, *Figure III-4b*). Etant donné que le sédiment des tannes, peu réactif, ne présente pas de transformations minéralogiques marquées (Otero et al., 2009 ; Noël et al. submitted), ce sédiment est essentiellement influencé par la sédimentation détritique. L'homogeneité de

composition avec la profondeur dans le tanne de la mangrove de référence suggère ainsi que la sédimentation détritique est plus ou moins homogène au cours du temps. Au contraire, comme nous l'avons vu précèdemment, la variation chimique et minéralogique marquée vers 15 cm de profondeur dans les tannes de la mangrove de Creek Mine, indique que le régime sédimentaire de la mangrove sous influence minière, a radicalement changé au cours du temps (*Figure VI-1*).

D'autre part, la cristallochimie du Fe dans les matériaux hérités du massif, est également contrastée entre la mangrove de référence et la mangrove sous influence de l'exploitation minière. Seulement 20 à 53 % du Fe est apporté dans le sédiment de la mangrove de référence sous la forme de goethite, contre 57 à 95 % du Fe pour le sédiment de Creek Mine (*Figure VI-2*).

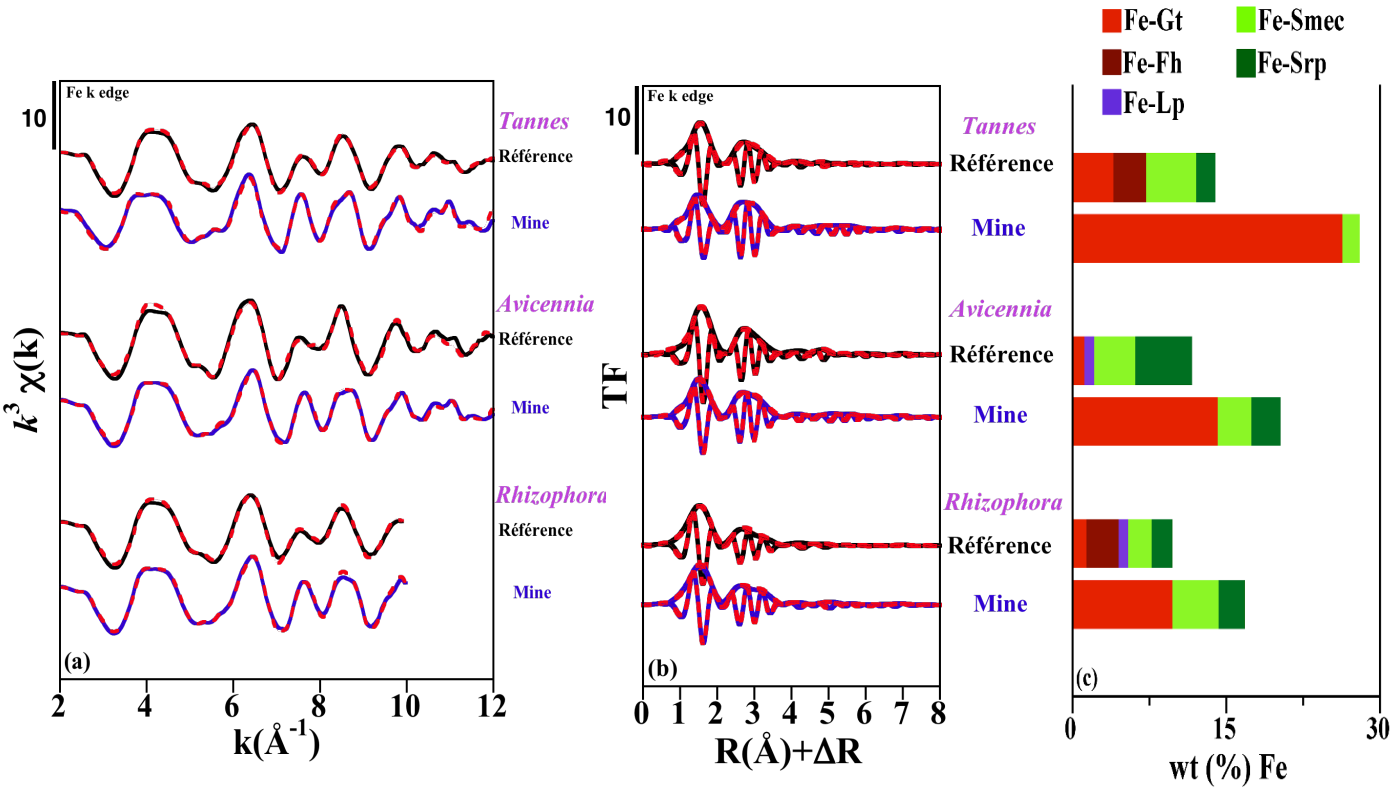


Figure VI-2: Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Fe des échantillons de sédiments prélevés à 2,5 cm de profondeur dans les tannes (haut), les sédiments à Avicennia (milieu), et les sédiments à Rhizophora (Bas). (a) Spectres EXAFS des échantillons de la mangrove de référence (noire), de la mangrove de Creek Mine (bleu) et fit LCF (rouge); (b) transformées de fourrier correspondantes ; et (c) résultats de la procédure LCF exprimée en concentration massique (wt % Fe) de chaque phase porteuse de Fe dans les échantillons de sédiments de mangrove. Gt: goethite; Fh : ferrihydrite ; Lp : lepidocrocite ; Smec: smectite ; Srrp : serpentine.

Ainsi, la couleur ocre de l'horizon supérieur des sédiments de mangrove de Creek Mine, traduit la présence d'une très grande proportion de goethites constituant l'horizon supérieur. Le long de la côte ouest du territoire Néo-Calédonien, de nombreuses mangroves situées en aval d'exploitations minières sont également caractérisées par la présence de ce substrat (observations de terrain et images aériennes). Nous pouvons en déduire que l'exploitation minière des latérites, perturbe le régime sédimentaire détritique, enrichissant ainsi le sédiment en goethites. D'autre part, la présence d'une mine, durant et après son exploitation, peut également modifier la vitesse de sédimentation des particules dans les mangroves en aval des massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie (Fernandez et al. 2006). Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de données référencées de l'estimation du taux de sédimentation dans les mangroves de Nouvelle-Calédonie. Nous ne pouvons donc pas estimer la perturbation du taux de sédimentation suite à l'exploitation minière, pendant et après son activité.

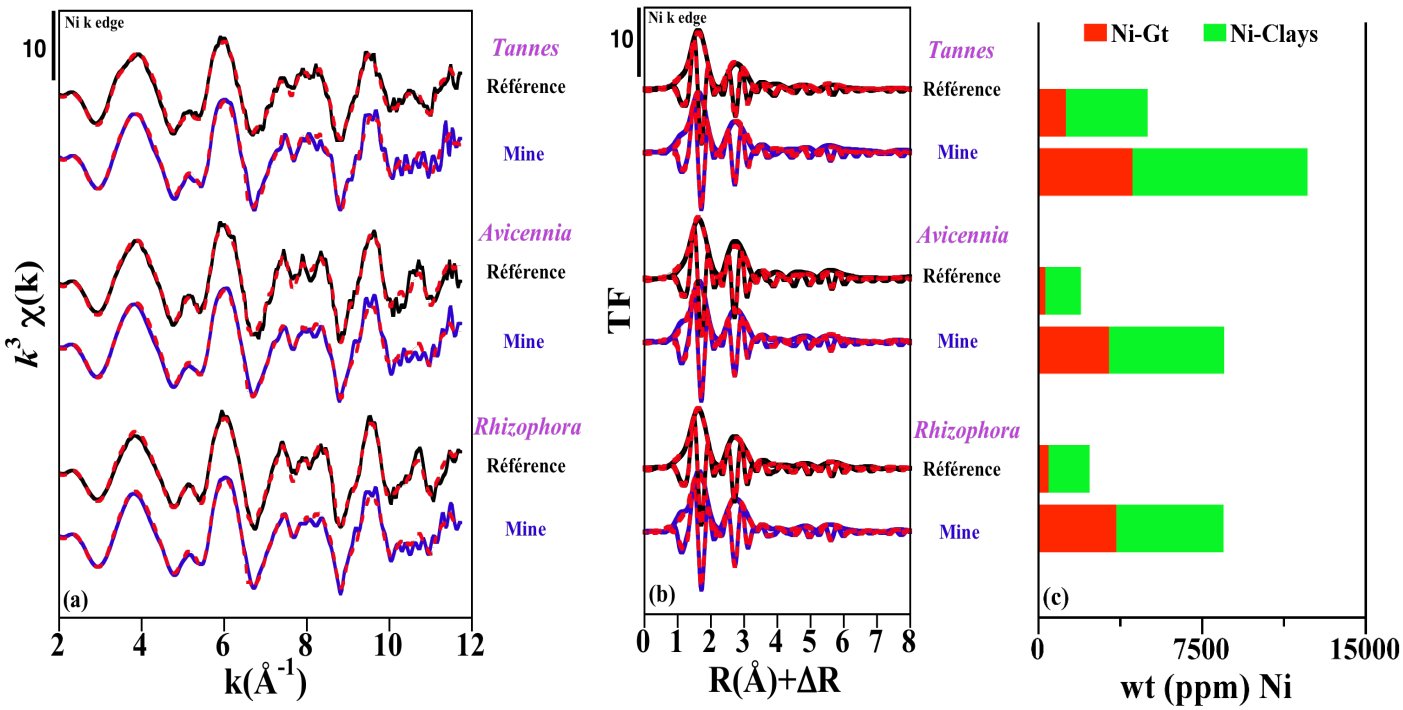


Figure VI-3: Spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Ni des échantillons de sédiments prélevés à 2,5 cm de profondeur dans les tannes (haut), les sédiments à Avicennia (milieu), et les sédiments à Rhizophora (Bas). (a) Spectres EXAFS des échantillons de la mangrove de référence (noire), de la mangroves de Creek Mine (bleu) et fit LCF (rouge); (b) transformées de fourrier correspondantes ; et (c) résultats de la procédure LCF exprimée en concentration massique (wt ppm Ni) de chaque phase porteuse de Ni dans les échantillons de sédiments de mangrove. Gt: goethite; Py: pyrite.

Le Ni des matériaux hérités des latérites est sous la forme de deux espèces, le Ni dans la structure des phyllosilicates (Ni-clays) d'une part, et le Ni dans les goethites (Ni-goethite) d'autre part (Dublet et al., 2011 ; cf. Chapitre IV, *Figure VI-3*). Les matériaux hérités du massif sous influence minière, sont deux fois plus enrichis en Ni-goethite (35 à 42 %), que ceux de la mangrove de référence (18 à 25 %) (*Figure VI-3)*.

Ainsi la perturbation du régime sédimentaire influence également la cristallochimie du Ni des matériaux hérités du massif, à l'origine d'une augmentation de la proportion de Ni porté par la goethite.

VI.A.3 Faible réactivité de la couche de goethite héritée de l'exploitation minière, sur une échelle d'étude de 30 ans

L'étude de la spéciation du Fe dans les sédiments de mangrove (cf. Chapitre III), montre que ces sédiments, sous *Rhizophora* et sous *Avicennia*, sont marqués par la dissolution des goethites d'une part, et la précipitation progressive des pyrites d'autre part (cf. Chapitre III, *Figure III-4 et III-6*).

Les analyses de Fe dissous montrent de fortes concentrations de fer dans l'eau porale au sein de l'horizon supérieur à oxyhydroxides de fer des sédiments à *Rhizophora* et à *Avicennia* de la mangrove de Creek Mine ; jusqu'à 328 µmol/L sous *Rhizophora* (*Figure VI-4d*), et jusqu'à 520 µmol/L sous *Avicennia* (*Figure VI-4g*). Le Fe dans l'eau porale est principalement sous la forme de Fe(III). Nous en déduisons que le Fe(III) dissous mesuré (<0,22 um de) pourrait être, soit associé à des colloïdes d'oxyhydroxydes de fer, soit complexé avec de la matière organique dissoute ou colloidales. D'autre part, le ratio sulfates sur chlorure de la phase liquide des sédiments sous *Rhizophora* et sous *Avicennia*, est en moyenne deux fois inférieur à celui de l'eau de mer (0,05 ; Giblin, 1988) sur l'ensemble du profil sédimentaire (*Figure VI-4c et 4f*). Cette forte consommation de sulfates indique la sulfato-réduction (Kristensen et al., 2008). Cependant, les analyses par DRX et EXAFS au seuil K de Fe ne révèlent pas la présence de sulfures de fer (< 20 cm) dans l'horizon de surface enrichi en goethites sous *Avicennia*. La concentration de soufre de la fraction solide le long de cette unité est quasiment nulle (*Figure VI-1*). En revanche la pyrite est observée à 17,5 cm sous *Rhizophora*.

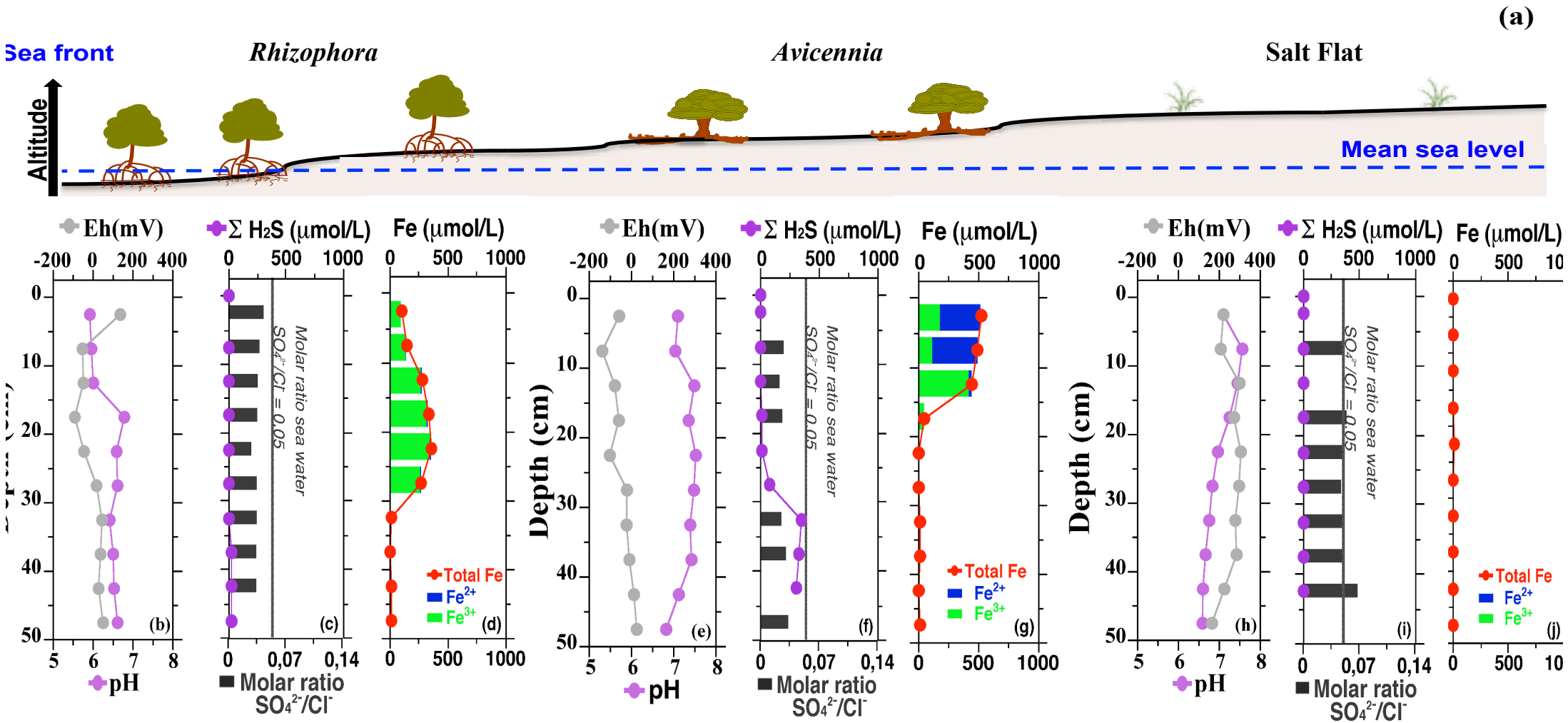


Figure VI-4 : *(a) Schématisation du profil latéral de la zone intertidale de la mangrove de Creek Mine. Paramètres physicochimiques, (b, c, h) Eh et pH, mesurées comme une fonction de la profondeur dans les carottes de sédiments de mangrove collectées dans les tannes, les zones à Avicennia et les zones à Rhizophora. Les concentrations et spéciations du Fe et du S dissous dans les eaux porales le long de chaque profil, sont également représentées. (c, f, i) Concentration du ΣH_2S dissous (violet) et ratio molaire de SO_4^{2-} / Cl^- (histogramme gris) dans les eaux porales. (d, g, j) Concentration du Fe total dissous (rouge), et concentration du Fe^{2+} (histogramme bleue) et du Fe^{3+} (histogramme vert) dissous associée.*

La fraction de Fe dans la pyrite reste cependant en dessous du seuil de détection de l'EXAFS, soit environ 10% du fer total. D'autre part, des oxyhydroxides de fer potentiellement néoformés suite à l'oxydation du Fe(II) ne sont pas détectés. En effet, la *figure VI-2c* ne montre pas la présence de ferrihydrite, ni de lepidocrocite, contrairement aux sédiments de mangrove de la zone de référence qui montre la présence de ces deux oxyhydroxides de fer dès les premiers centimètres de profondeur (cf. Chapitre III, *Figure III-6c, 6f et 6i*).

En conséquence, les transformations minérales en condition anoxique, au sein de l'horizon de goethite sont très faibles, traduisant une faible réactivité des goethites, à l'échelle de notre étude (30 ans d'exploitation).

VI.A.4 Conclusion

L'exploitation minière modifie la sédimentation détritique. La proportion de goethite des minéraux hérités augmente, enrichissant ainsi le sédiment en Fe et en Ni. Les études sur les transformations minérales au sein des sédiments de mangrove (cf. chapitre III), montrent que cet oxyhydroxyde de fer est peu sensible aux conditions anoxiques de ces sédiments. En effet, sur une échelle de 30 ans, cette couche de goethite est faiblement réactive, conservant les ETM piégé dans leur structure.

Il paraît donc plus judicieux de travailler sur une échelle de temps plus longue en se posant deux questions essentielles :

- Si l'échelle de temps joue sur la réactivité des goethites, et donc sur la mobilité du Fe et du Ni, quel est le devenir de ces ETM ? Plus spécifiquement, est-ce que Fe et Ni sont piégés, en partie, par pyritisation et/ou par complexation organique dans les sédiments de mangrove comme le montre notre étude sur la mangrove de référence (cf. chapitre III) et du Ni (cf. chapitre IV et V) ?

- Dans le cas où ces ETM s'accumuleraient dans les sédiments par pyritisation, que deviennent ces métaux si le système est perturbé par une phase intense d'oxydation ?

VI.B. Evolution de la spéciation du Fe et du Ni au cours de l'oxydation intense d'une ancienne mangrove sous influence minière

Fe and Ni behavior during re-oxidation of former mangrove sediments in response to isolation from the sea (Dumbea Bay, New Caledonia)

Vincent Noël[1,2], Farid Juillot[1,3], Guillaume Morin[1], Cyril Marchand[3], Georges Ona-Nguema[1], François Prévot[4], Eric Viollier[4], Fabien Maillot[1], Jessica Brest[1], John Bargar[5], Gregory Marakovic[2] and Gordon Brown[5,6]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
[2] Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie
[3] Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia
[4] Laboratoire de Géochimie des Eaux, UMR 7154, Université Paris Diderot, Paris 7 and IPGPG, Bâtiment Lamark, Case Postale 7052, 75205 Paris cedex 13, France
[5] Stanford Synchrotron Radiation Laboratory2575 Sand Hill Road, Menlo Park, California, 94025, USA
[6] Department of Geological & Environmental Sciences, Stanford University, Stanford CA 94305-2115, USA

to be submitted to

Science of the Total Environment

ABSTRACT

The stability of Fe(II)-sulfides in the anoxic horizons of mangrove sediments make this ecosystem a potential long-term sink for heavy metals that are delivered at the land-sea interface in the inter-tropical region. However, in a context of increasing anthropogenic pressure, the urbanization of coastal areas leads to artificial isolation of mangrove sediments from the sea, which modifies their bio-physico-chemical functioning. In the present study, we have combined Fe and Ni K-edges XAS data with mineralogical analyses of the solid fraction (XRD and SEM-EDS) and chemical analyses of the pore-waters to characterize the changes in Fe and Ni cycling in the sediments of a former mangrove that is currently re-oxidizing in response to isolation from the sea in New Caledonia. In this country, a large fraction of the mangroves extend downstream massive Ni-rich lateritic deposits, which explains the elevated Fe and Ni concentrations measured in the solid fraction of the studied mangrove sediments compared to those classically reported worldwide. In addition, the results of the physico-chemical analyses indicate unusual suboxic/oxic conditions at intermediate depths in the studied mangrove, compared to other mangroves worldwide. These peculiar conditions for mangrove sediments that were originally under anoxic/suboxic conditions directly result from their isolation from the sea. They favor the oxidative dissolution of Ni-bearing Fe(II)-sulfides (mainly pyrite in the studied sediments) and the subsequent precipitation of Fe(III)-hydroxides, which strongly acidifies the pore-waters. Although normally limited in the near-neutral conditions that prevail in the surface horizons of mangrove sediments, the partial dissolution of Ni-bearing goethite and/or phyllosilicates is also enhanced in such an acidic context. The very high concentrations in Fe and Ni measured in the pore-waters at this re-oxidation front directly result from these reactions. The high levels of dissolved Ni are of particular concern with respect to the biodiversity of the mangrove ecosystem. However, Ni K-edge EXAFS data indicate that both incorporation within the structure of pyrite and sorption at the surface of this mineral species strongly immobilize the fraction of this dissolved Ni that percolate in the underlying anoxic horizons. This mechanism explains the 2 times larger total Ni concentration measured in the solid fraction of the bottom anoxic horizons compared to that in the surface oxic/suboxic horizons.

These results emphasize the importance of Ni interaction with Fe(II)-sulfides (either incorporation within the structure or sorption at the surface) for mitigating the impact of the re-oxidation of former Ni-rich mangrove sediments after isolation from the sea through the storage of this element in the anoxic/suboxic bottom horizons. Considering the known affinity

of sulfides towards Mn, Co, Cu and Zn, this conclusion can be extended to this set of transition elements.

VI-B-1. INTRODUCTION

Mangroves cover more than 70% of tropical and subtropical coastlines (Tomlinson, 1994; Valiela et al., 2001) and act as an ecologic filter between land and sea for various contaminants, especially trace metals (Harbison, 1986; Mackey et al., 1992; Lacerda et al., 1993; Tam et al., 1996; Tam and Wong, 1995; 2000; Qiu et al., 2011; Marchand et al., 2012). Concentrations of heavy metals recorded in mangrove ecosystems are highly variable, probably reflecting the different natural and anthropogenic sources, as well as their short- and long-term occurrences (Bayen et al., 2012). Due to their persistence, potential toxicity, and bioavailability, these elements represent a major potential threat for mangrove biodiversity (Di Toro et al., 1992; Bayen, 2012). As a consequence, their dynamic in this ecosystem has received significant attention during the last decades (Otero et al., 2009; Lewis et al., 2011; Bayen, 2012; Nath et al., 2013).

The accumulation of metals in mangrove sediments is partly attributed to their ability to efficiently trap suspended material from the water column (Furukawa et al., 1997), their large contents in dissolved or solid organic matter and high accumulations of fine particles with a large specific surface area (like clay minerals), both known for their strong affinity towards these elements (Nissenbaum and Swaine, 1976; Harbison, 1986; Tam and Wong, 1996). Furthermore, the organic-rich mangrove sediments are redox-stratified, with more reductive conditions at depth in response to organic matter decomposition and sulfate reduction processes (Howarth and Merkel, 1984; King, 1988). Whereas precipitation of ferric oxyhydroxides such as lepidocrocite (γ-FeOOH), goethite (α-FeOOH) and ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$) is the main process in relation with oxic to suboxic conditions in the surface horizons due to air-input through bioturbation, roots functioning and tidal mixing (Marchand et al., 2011; Noël et al., submitted), this redox stratification leads to an increasing precipitation of Fe(II)-sulfide minerals downward mangrove sediments (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Clark et al., 1998; Burton et al., 2008a; 2008b; Johnston et al., 2010a; 2010b). This strong mineral gradient play a direct role on the speciation and solubility of redox sensitive elements, notably iron that is the main constituent of the Fe(II)-sulfide minerals that form at depth (Clark et al., 1998; Torres et al., 1999; Otero et al., 2009; Noël et al., submitted). However, it also plays an indirect role on the transition metal cations because these elements have been demonstrated to trap more or less efficiently at trace levels within Fe(II)-sulfides in sulfidic environments (Clark et al., 1998; Morse et al., 1999; Burton et al.,

2006a; 2006b; 2007; 2008a; 2008b; Otero et al., 2009; Johnston et al., 2010a; 2010b; Nath et al., 2013).

The relative stability of Fe(II)-sulfides in anoxic horizons of mangrove sediments can then lead this ecosystem to act as a long-term sink for heavy metals, provided the reducing conditions are preserved. Indeed, cumulative effects of aerobic and anaerobic oxidation processes have already been evidenced to affect the capacity of pyritization in mangrove sediments to act as a sink for trace metals (Bayen, 2012; Machado et al., 2013). Therefore, the production of pyrite and its preservation can be considered as the key parameter for estimating the retention capacity of mangrove sediments towards trace metals. However, in a context of increasing demographic pressure and urbanization of coastal areas, artificial isolation of mangroves from the sea modifies the hydrological conditions at the land-sea interface (Alongi, 2002; Nath et al., 2013). These modifications can yield significant drying and re-oxidation of the surface horizons of mangrove sediments through perturbation of their inundation-dessication cycles and, in turn, alter their trapping capacity towards trace metals through destabilization of Fe(II)-sulfides. This has already been demonstrated for the re-oxidation of sulfidic soils that lead to the formation of Coastal Lowland Acid Sulfate Soils (CLASS) (Andriesse and van Mensvoort, 2006; Burton et al., 2007; 2008a; Claff et al., 2011). An accurate description of the perturbation of the (bio)geochemical cycles of potentially toxic trace metals caused by such re-oxidation process in relation with the perturbation of the hydrological cycle is then of prime importance to better evaluate the effects of the demographic pressure on metal-rich mangrove sediments.

The objective of the present study was to contribute to this topic by estimating the changes in Fe and Ni speciation in the sediments of a former mangrove that is currently re-oxidizing in response to isolation from the sea after road construction in New Caledonia. In this country, a large fraction of mangroves extend downstream massive lateritic deposits enriched in heavy metals (i.e. essentially Fe and Ni; Becquer et al., 2001; Quantin et al., 2001; Perrier et al., 2006; Dublet et al., 2012) and precedent investigations showed that this geomorphological context leads to strong accumulation of metals in mangrove sediments (Marchand et al., 2001; 2012). In the present study, Fe and Ni speciation was assessed by X-ray absorption spectroscopy (XAS) because this technique has successfully demonstrated its ability at distinguishing among the wide variety of Fe-bearing phases in mangrove sediments (Noël et al., submitted) and Ni-bearing phases in lateritic materials that are known to be the source of nickel in the studied mangrove sediments (Dublet et al., 2012; 2013). XAS data were

complemented by more classical mineralogical (XRD) and crystal-chemistry (SEM) analyses in order for depicting the vertical evolution of the quantitative distribution of Fe and Ni species and for discussing the changes in the crystal-chemistry of these elements as a function of the environmental conditions along the studied mangrove sediments. The results obtained were then combined with aqueous chemistry of pore-waters, in order for evaluating the potential consequences of the re-oxidation of metal-rich mangrove sediments after perturbation of the hydrological cycle in response to isolation from the sea.

VI-B-2. MATERIALS AND METHODS

VI-B-2.1. Natural samples studied

VI-B-2.1.1. Natural setting of the studied site

New Caledonia is located in the South-West Pacific Ocean. The studied natural setting is located on the west coast of the main island (20°S–23°S), which is characterized by a semi-arid tropical climate. Sampling was performed at the beginning of the dry season in June 2009 in a former mangrove that developed at the mouth of the Dumbea River. The catchment of this river is composed of ultramafic rocks and lateritic soils (BRGM, 1965) that have been exploited from the end of the 19th century to the middle of the 20th century for their large Fe and Ni contents. Although these old open mines are no longer exploited, their presence likely favors the erosion of the lateritic regolith and the transport of metal-bearing sediments downstream the Dumbea catchment (i.e. towards the shoreline, and more specifically the mangrove) during strong climatic events.

Despite a great diversity of the mangrove flora in New Caledonia, including more than 20 different species (Duke, 2006), two major species can be found across the whole island. On the one hand, the *Rhizophora* spp. develops at the lowest position where salinity is equal to that of sea water and it represents more than 50% of the mangrove areas. On the other hand, *Avicennia marina* develops at higher elevation, at the borders of the salt flat where salinity is the highest, and it represents more than 15% of the mangrove areas, (Virly, 2006). The studied former mangrove initially developed beneath *Avicennia marina* forest, but it is now covered with continental herbaceous species since it has been artificially isolated from the sea after road construction there are over 10 years.

VI-B-2.1.2. Solid sediment and pore-waters sampling

After extraction of a 70 cm long sediment core with an Eijkelkamp gouge auger, nine solid samples were collected every 5 cm from 0 to 30 cm depth and every 10 cm from 30 to 70 cm depth. These samples were collected under nitrogen flow and conserved under anoxic conditions in order to preserve them from oxidation. Once at the lab, they were introduced in a glove box filled with N_2 atmosphere in order for being vacuum dried, ground with an agate pestle and mortar, homogenized and stored in sealed containers.

In addition to these solid sediments samples, pore-waters were extracted from a second sediment core with soil moisture samplers Rhizon® (Song et al., 2003). After collection in a PVC tube, this second sediment core was introduced in a glove bag filled with nitrogen. Forteen soil moisture samplers were then directly inserted into the core through holes into the PVC tube and connected to a syringe using luer-lock fittings. The volume of sediment sampled with this setup is estimated at 150 cm^3 for each syringe and around 15 mL of pore-water was collected after 3 h of depression in each syringe. These 15 mL were divided in three aliquots of 5 mL each. The first 5 mL were immediately used to analyze the dissolved iron and sulfur speciation. The second 5 mL were stored in sealed glass containers in order for analysis of sulfates, chlorides, nitrates and dissolved organic carbon (DOC). Finally, the third 5 mL were acidified to pH 2 with Suprapur® HNO_3 and stored in acid cleaned 14 mL polypropylene tubes in order for analysis of dissolved metals. All these operations were performed in a glove bag filled with nitrogen.

Pore-water salinity was determined on the field with an Atago refractometer after extracting a drop of pore-water from a third sediment core. The pH and redox potential (Eh) were also measured *in situ* along this third sediment cores. The pH measurements were performed with a glass electrode (model SenTix® 81) previously calibrated with pH 4.0 and 7.0 standards (NIST scale) and the Eh measurements were performed with a combined Pt and Ag/AgCl (AgCl reference electrode, 25°C) electrode. During these measurements, the pH and Eh electrodes were carefully inserted into the sediment core and the value of the measured parameter was considered only after a stable reading has been reached. Each electrode was thoroughly washed with seawater between two measurements. Calibration of the redox electrode was periodically checked using a 430 mV standard solution and double-distilled water, and data are reported relative to a standard hydrogen electrode (*i.e.* after adding 202 mV to the values measured at 25 °C).

VI-B-2.2. Chemical analyses

Bulk concentrations of major (Si, Mg, Fe, Al, K, Ca) and trace (Ni, Cr, Mn) elements in the dried solid samples were measured at the Institut de Mineralogie, de Physique des Materiaux et de Cosmochimie (IMPMC) of University Pierre et Marie Curie (UPMC) with a XEPOS™ (Spectro X Lab) X-ray fluorescence spectrometer equipped with a Pd cathode and operating at 50 kV and 40 mA. Total organic carbon (TOC) in solid sediments was determined at the Laboratoire de Geochimie des Eaux (LGE) of University Paris Diderot /IPGP with a SSM-5000A combined with TOC-L Series analyzer on powdered samples.

All analyses for dissolved species were preformed at LGE. Dissolved Fe concentrations in pore-waters were measured by ICP-AES with an ICAP™ (ThermoFisher Scientific) spectrometer after 100 times dilution and dissolved Ni concentration were measured by HR-ICP-MS with a Element2™ (Thermofisher Scientific) equipped with an integrated FAST (ESI) injection system after 300 times dilution. Certified reference materials (SLRS4) were intercalated during the analytical series. Aqueous Fe(II) and H_2S were measured by colorimetric methods using a SpectroDirect™ (AQUALYTIC) spectrophotometer. Aqueous Fe(II) was analyzed by the ferrozine method of Viollier et al. (2000) at a wavelength of 562 nm (limit of detection = LOD: 0.4 μmol/L) and H_2S was analyzed by the methylene blue method of Cline (1969) at a wavelength of 665 nm (LOD: 0.2 μmol/L). Finally, sulfate, chlorides and nitrates concentrations were determined by ion chromatography with Dionex IonPac AS12.

VI-B-2.3. Mineralogical analysis

Mineralogical composition of the solid samples was determined by X-ray powder diffraction (XRD) using CoKα radiation in order to minimize the X-ray absorption of Fe. In order to avoid any changes in the mineralogy related to possible redox reaction with air, samples were mounted within a glove box filled with nitrogen and transferred in an anoxic sample chamber to the X-Ray diffractometer that was equipped with a capton-sealed sample holder. Data were collected in Bragg-Brentano geometry using an X'Pert Pro™ (Panalytical) diffractometer equipped with an X'celerator™ detector. A continuous collection mode was applied over the 3-100° 2θ range with a 0.016° 2θ step and counting 4h for each sample. The morphology, organization and chemical composition of the particles in the mangrove sediments was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) at IMPMC, with a GEMINI Ultra55™

(ZEISS) Field Emission Gun Scanning Electron Microscope. Elemental composition of the particles was performed using EDXS with a 15 kV electron beam collimated with a 60 µm aperture. Samples to be analyzed were deposited as ground powder on carbon tape and coated with a thin carbon film.

VI-B-2.4. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

VI-B-2.4.1. XAS data collection

Fe and Ni K-edge X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and X-ray Absorption Near-edge Structure (XANES) spectra of the sediment samples were collected at 10K on the 11.2 beamline (SSRL, Menlo Park, California, USA). In addition to these natural samples, Fe and Ni K-edge EXAFS and XANES spectra of several synthetic sulfides (see details below) were collected at 20K on the SAMBA beamline (SOLEIL, Saint Aubin, France) using a double crystal monochromator equipped with Si(111) crystals. For all the studied samples, Fe K-edge XANES and EXAFS data were collected in transmission detection mode, while Ni K-edge XANES and EXAFS data were collected in fluorescence detection mode using a Canberra® high-throughput Ge 30-element solid-state array detector.

Natural samples and synthetic reference compounds were prepared as pressed pellets of finely hand-ground and homogenized powders of either low Ni concentration samples (no dilution) or high Fe concentration samples (diluted in cellulose). In order to strictly preserve the oxidation state of Fe during the analyses, all mangrove samples and model compounds were mounted on the cryostat sample rod within a glove bag or a glove box next to the beamline and carried to the beamline in a liquid nitrogen bath before being rapidly transferred into the cryostat. For Fe K-edge data, the energy of the X-Ray beam was calibrated by setting to 7112 eV the first inflection point on the Fe K-edge spectrum recorded on a Fe foil in double transmission setup. The same procedure was used for Ni K-edge data, with the Ni K-edge spectrum recorded on a Ni foil set to 8333 eV. For each bulk sediment sample, only 2 scans were needed for Fe K-edge data, whereas 6 to 17 scans were needed to achieve an acceptable signal/noise ratio for Ni K-edge. The actual number of scans depended on the Ni concentration that varied between 720 and 6050 ppm Ni. XAS data were averaged and normalized using the ATHENA software (Ravel and Newville, 2005). EXAFS spectra were then background subtracted from these normalized data using the XAFS code (Winterer, 1997). Fourier transforms (FT) of the EXAFS spectra were obtained by Fast-Fourier-

transformation of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ function using a Kaiser-Bessel apodization window with the Bessel weight fixed at 2.5.

VI-B-2.4.2. Model compounds for Fe K-edge XAS analyses

A large set of experimental Fe K-edge XAS spectra from natural and synthetic model compounds was used for LC-LSF analysis of the XANES and EXAFS spectra of the mangrove sediments. Our Fe K-edge model compounds data set includes experimental data already described and collected for a large variety of synthetic Fe compounds: Fe(III) oxyhydroxides as goethite (α-FeOOH), hematite (α-Fe_2O_3), maghemite (γ-Fe_2O_3), akaganeite (β-FeOOH), 2-Line ferrihydrite (Maillot et al., 2011; Hohmann et al. 2011) and lepidocrocite (γ-FeOOH); Fe(II,III) (hydr)oxides as green-rust (Pankte et al., 2012) and magnetite (Fe_3O_4); Fe(II) hydroxide (Ona-Nguema et al., 2009); Fe(II) phosphate as vivianite (($Fe_3(PO_4)_2$•$8H_2O$); Fe(III) phosphate ($FePO_4$) (Cosmidis et al., 2013); Fe(II) carbonate as siderite ($FeCO_3$) (Dublet et al., 2013); and Fe(II) sulfides as pyrite (FeS_2), mackinawite (FeS) (Noël et al., submitted). In addition, our data set includes Fe K-edge XAS data for natural phyllosilicates model compound (Cosmidis et al., 2013; Othmane et al., in press), such as illite from Le Puy en Velais, France (Ildefonse et al., 1998), Mg-rich chlorite (kindly provided by D. Beaufort, University of Poitiers, France), biotite (Mineralogy Collection of IMPMC, Paris, France), serpentine from a highly crystalline serpentine sample from the New Idria Mining District (California, USA) containing 3.45 wt% Fe, and Garfield nontronite (Washington, USA) (Bonnin et al., 1985; Noël et al., submitted). A Fe-humate model compounds consisting of purified colloidal material from the Rio Negro River (Brazil) (Cosmidis et al., 2013). To complete this data set, a greigite (Fe_3S_4) sample was also synthesized following the procedure by Noël et al. (in prep., a) and analyzed at the Fe K-edge for the present study.

VI-B-2.4.3. Model compounds for Ni K-edge XAS analyses

A large set of experimental Ni K-edge XAS spectra from natural and synthetic model compounds was used for LC-LSF analysis of the XANES and EXAFS spectra of the mangrove sediments. Our Ni K-edge model compounds data set includes already described and collected data for Ni-goethites, Ni-bearing Mn oxides, Ni-phyllosilicates (Dublet et al., 2012), Ni-bearing siderite (Dublet et al., 2013), as well as various Ni-sulfides like Ni-bearing iron sulfides (*i.e.* Ni-bearing pyrite, Ni-bearing mackinawite and Ni-bearing greigite), Ni-sorbed iron sulfides (*i.e.* Ni-sorbed pyrite, and Ni-sorbed mackinawite), and millerite (NiS)

(Noël et al., in prep., a). The data set also includes several synthetic organometallic Ni complexes like Ni-citrate, Ni-cysteine, and Ni-gluthation (Noël et al., in prep., a). To complete this data set, a Ni-bearing ferrihydrite sample was synthesized according to a protocol derived from that reported by Adra et al. (2013) and analyzed at the Ni K-edge for the present study.

VI-B-2.4.4. Principal Component Analysis (PCA) and Linear Combination Least-Squares Fitting (LC-LSF) of Fe and Ni K-edge EXAFS spectra

Fe K-edge EXAFS spectra of all samples from the sediment profile were analyzed by principal component analysis (PCA) (Wasserman et al., 1999; Ressler et al., 2000) using the SIXPACK code (Webb, 2005). The minimum number of principal components necessary to fit the whole set of experimental EXAFS spectra was chosen on the basis of the minimum value of the factor indicator function (Malinowski, 1977, 1991; Webb, 2005). Target transformation (TT) was then used to select the EXAFS spectra of model compounds that most likely represent the set of experimental EXAFS spectra (Malinowski, 1978; Ndiba et al., 2008). This selection was based on the quality of the TT fits assessed by the normalized sum of squared residual ($NSSR_{TT}$: $\sum(k^3\chi_{Target} - k^3\chi_{Transform})^2 / \sum(k^3\chi_{Target})^2$).

The Fe K-edge spectra of the mangrove sediments were analyzed by linear combination least-squares fitting (LC-LSF) using the model compounds spectra selected from the TT analysis. LC-LSF of the EXAFS spectra were performed using a home made software based on Levenberg-Marquardt minimization algorithm (Hohmann et al. 2011; Pantke et al. 2012; Dublet et al. 2012), respectively. Linear coefficients were only constrained to be positive. The accuracy of this fitting procedure ranges between ± 25% and ± 5% of the stated values of each individual contribution, and components below 10% are considered as not significant (Ostergren et al., 1999; Cancès et al., 2005; Juillot et al., 2011). As for the TT procedure, the quality of the fit was assessed on the basis of a normalized sum of squared residual of the following form (NSSR: $\sum(k^3\chi_{exp} - k^3\chi_{calc})^2 / \sum(k^3\chi_{exp})^2$).

The model compounds used for the analysis of Ni K-edge XANES and EXAFS spectra were essentially chosen on the basis of the results of the analysis of the Fe K-edge XANES and EXAFS spectra. Then, the same LC-LSF procedure than that described for Fe K-edge EXAFS spectra was used to distinguish and quantify the different Ni species in the studied sediments.

VI-B-3. RESULTS

VI-B-3.1 Physico-chemical analyses along the studied core

VI-B-3.1.1 Environmental parameters

The measured physico-chemical parameters, including redox potential, pH and salinity, are reported as a function of depth in *Figure VI-5*, *Figure VI-6* and *Table VI-SI-1*. The redox potential (Eh) measurements indicate an evolution from suboxic/oxic conditions in the upper part of the studied sediments to almost anoxic conditions in the lower part (*Figure VI-5a; Table VI-SI-1*). Indeed, Eh values increase from 270 mV to 495 mV within the first 30 cm depth and then progressively decrease to reach their lowest value (i.e. about 100 mV) at 65 cm depth (*Figure VI-5a; Table VI-SI-1*). Although acidic all along the studied core, the pH values show an evolution opposite to that of Eh values. These pH values decrease from 5.5 to 3 within the first 30 cm depth and then progressively increase to reach their highest value (i.e. about 6) at 65 cm depth (*Figure VI-5a; Table VI-SI-1*). Salinity is around 21 g/L along the first 20 centimeters and it increases with depth to stabilize at 40 g/L below 45 cm depth (*Figure VI-6a; Table VI-SI-1*). Finally, total organic carbon (TOC) ranges between 2 and 9 % along the studied core (*Figure VI-5b; Table VI-SI-1*), and nitrates in the pore-waters was particularly high within the first 15 cm depth (~3810 mg/L), then progressively decrease to reach their lowest value (i.e. about 1000 mg/L) at 70 cm depth (*Table VI-SI-1*).

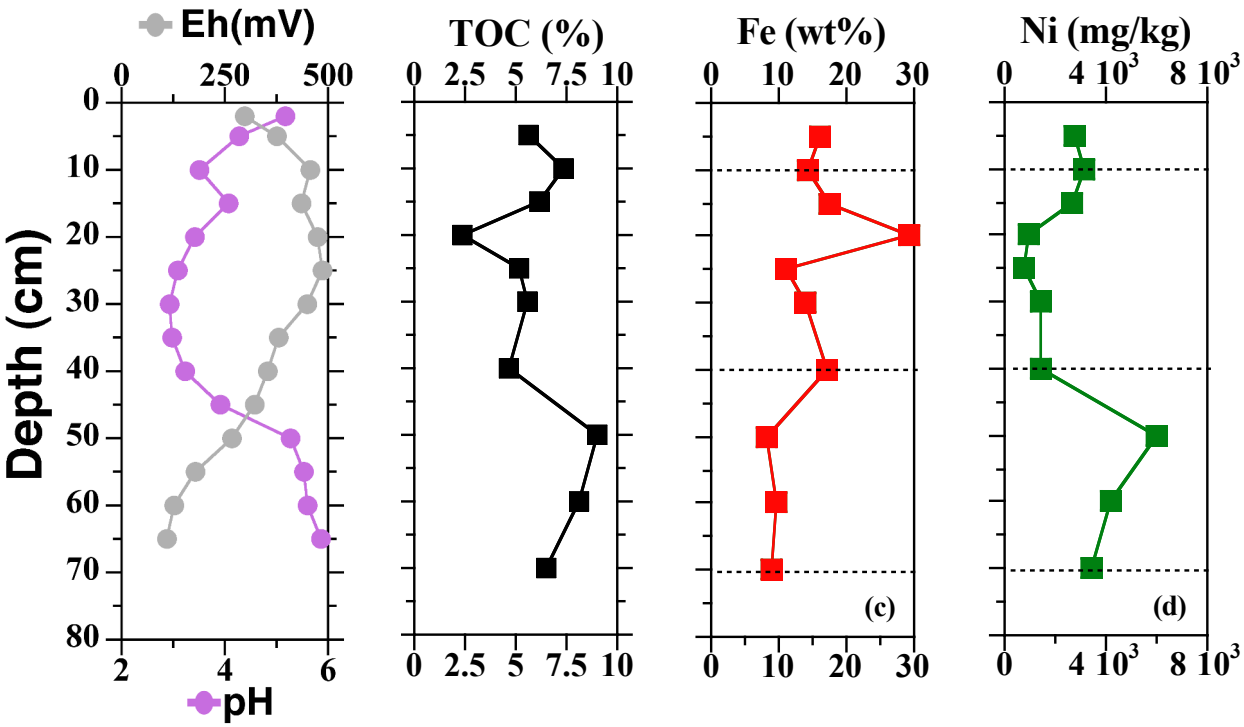


Figure VI-5: *Vertical evolution of (a) the pH (pink line) and Eh (gray line), (b) the Total Organic Carbon (purple line), (c) the total Fe concentration in the solid fraction (red line), and (d) the total Ni concentration in the solid fraction (green line) along the studied mangrove sediments. The horizontal bars in the panels c and d correspond to the samples whose XRD patterns are presented in Figure 3.*

VI-B-3.1.2 Concentration and speciation of dissolved Fe and S in the pore-waters

With an average value of 0.14 mmol/L along the first 20 cm, the total dissolved iron concentration starts to increase at 25 cm depth to reach a maximum value of 30 mmol/L at 45 cm depth (*Figure VI-6c; Table VI-SI-2*). It slightly decreases between 50 and 55 cm depth to reach a value around 14 – 15 mmol/L and then strongly increases at 60 cm depth to reach its maximum value around 33 mmol/L. Colorimetric measurements indicate that the Fe enrichment in the dissolved phase downward the studied core is mainly related to aqueous Fe(II) species, although the pore-water samples between 30 and 40 cm depth also contain a fraction of aqueous Fe(III) species (*Figure VI-6c; Table VI-SI-2*). Considering the total dissolved iron concentration and the measured pH and Eh values in these latter samples, this fraction of Fe(III) likely occurs as colloidal iron oxyhydroxide phases and/or organic complexes rather than as true dissolved Fe(III) species. The sulfate (SO_4^{2-}) to chloride (Cl^-) molar concentration ratio is larger than that of seawater (i.e. 0.05; Gibblin, 1988) in all pore-water samples collected along the studied core follows the variations of the dissolved iron

concentration. With an average value of 0.16 along the 20 first centimeters, this ratio increases from 25 to 45 cm depth where it reaches a value of 0.2 (i.e. four times that of seawater) and then slightly decreases to a value around 0.16 with a peak at 0.2 at 60 cm depth (*Figure VI-6b, and Table VI-SI-2*). Finally, the hydrogen sulfide (H_2S) concentration is below the detection limit in all pore-water samples collected along the studied core.

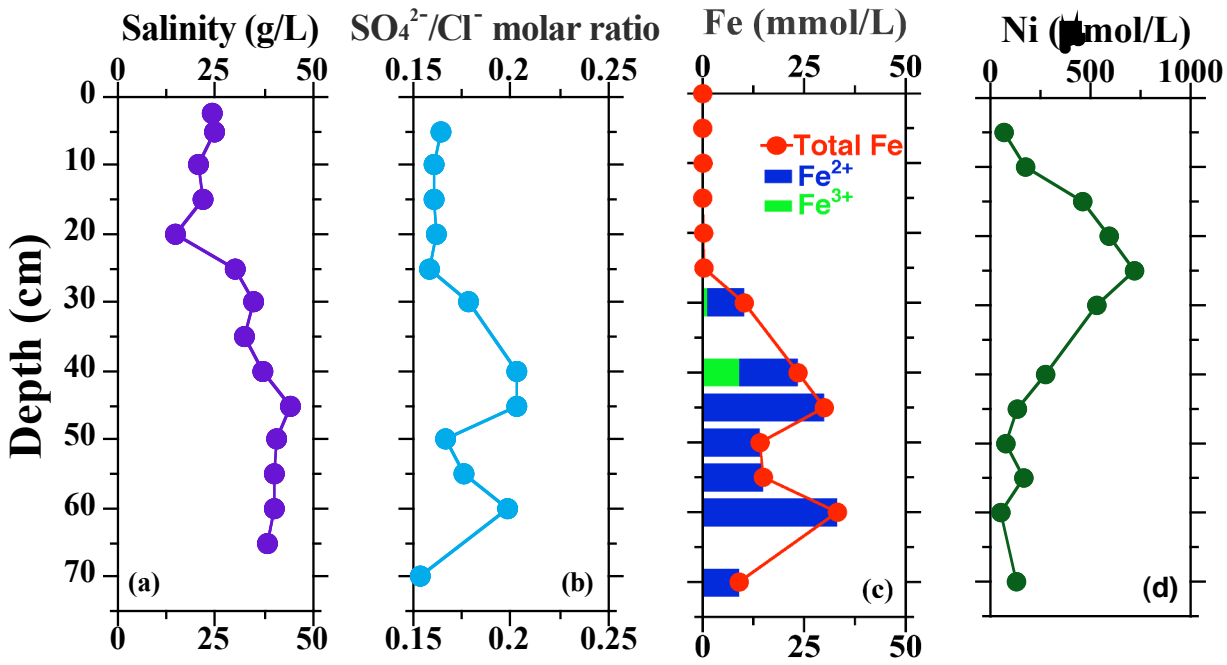


Figure VI-6: *Vertical evolution of (a) salinity (purple line) and (b) the dissolved $SO4^{2-}/Cl^-$ molar ratio (blue line), (c) the total Ni concentration in the pore-waters (green line), and (d) the total dissolved Fe concentration (red line). The green and blue bars represent the proportion of dissolved Fe2+ and Fe3+, respectively. All dissolved $SO4^{2-}/Cl^-$ molar ratio measured in the pore-water were greater than that of the sea water (0.05; Gibblin, 1988).*

VI-B-3.1.3 Fe and Ni concentration and mineralogical composition of the solid fraction

Fe concentration in the dry sediment samples ranges from 8 to 30 wt% Fe (*Figure VI-5c; Table VI-SI-2*). This concentration is stable around 13 wt% Fe from 5 to 15 cm depth. It then reaches its maximum value (i.e. 29 wt% Fe) at 20 cm depth. Finally, it ranges from 11 to 17 % wt% Fe, from 25 to 40 cm depth and reaches its lower value (~9 wt% Fe) below 50 cm depth (*Figure VI-5c; Table VI-SI-2*). Ni concentration is stable around 2900 ppm Ni from 5 to 20 cm depth (*Figure VI-5d; Table VI-SI-2*). It then decreases to reach a mean value around 1100 ppm Ni from 20 cm to 40 cm depth and increases back towards its maximum value around 6000 ppm Ni at 50 cm depth to stabilize around 4500 ppm Ni from 50 to 70 cm depth

(*Figure VI-5d; Table VI-SI-2*). These Fe and Ni concentrations are elevated compared to the Fe concentrations ranging from 0.5 to 6 wt% recently measured in Brazilian mangroves (Ferreira et al., 2007; Otero et al., 2009) and the Ni concentrations ranging from 0 to 100 mg/kg reported by Lewis et al. (2011) for mangroves worldwide. These large amounts of Fe and Ni are related to the position of the studied mangrove that is located downward Ni-rich lateritic regoliths developed in ultramafic rocks.

The mineralogical composition of the sediments was assessed by XRD analysis of three samples (i.e. 10 cm, 40 cm and 70 cm depth) representative of the studied core (*Figure VI-7*). Although the relative proportions of these mineral species change along the studied core, XRD data indicate the occurrence of serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), quartz (SiO_2), talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) and halite (NaCl) all along the sediments (*Figure VI-7*). In contrast, goethite (α-FeOOH) is identified as one of the major mineral species above 40 cm depth but disappears below 50 cm depth and pyrite (FeS_2) is found as one of the major mineral species at depth whereas it is not detected by XRD above 40 cm (*Figure VI-7*).

VI-B-3.2 Fe speciation in the solid fraction of the sediments along the studied core

VI-B-3.2.1 Qualitative analysis of Fe K-edge XAS data

The Fe K-edge XANES spectra of the samples collected at 5 cm, 10 cm, 25 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm and 70 cm depth are presented in *Figure VI-SI-2*. These Fe K-edge XANES spectra show a vertical evolution downward the studied core, with a dampening of the intensity of the white-line and the apparition of a shoulder on the low-energy side of this white-line (*Figure VI-8a*). These changes suggest the occurrence of a reduced form of Fe in the studied sediments below 50 cm depth, which is confirmed by the similarity between the XANES spectrum of the sample collected at 50 cm depth and that of pyrite (*Figure VI-SI-2a*). Considering the similarity of the XANES spectra of the samples collected above with those of goethite and Fe-bearing phyllosilicates (*i.e.* the characteristic shape of the white line at 7130 eV and the characteristic feature around 7150 eV; *Figure VI-SI-2a*), these observations suggest a vertical change in Fe speciation form ‘’oxides’’ towards ‘’sulfides’’ downward the studied core.

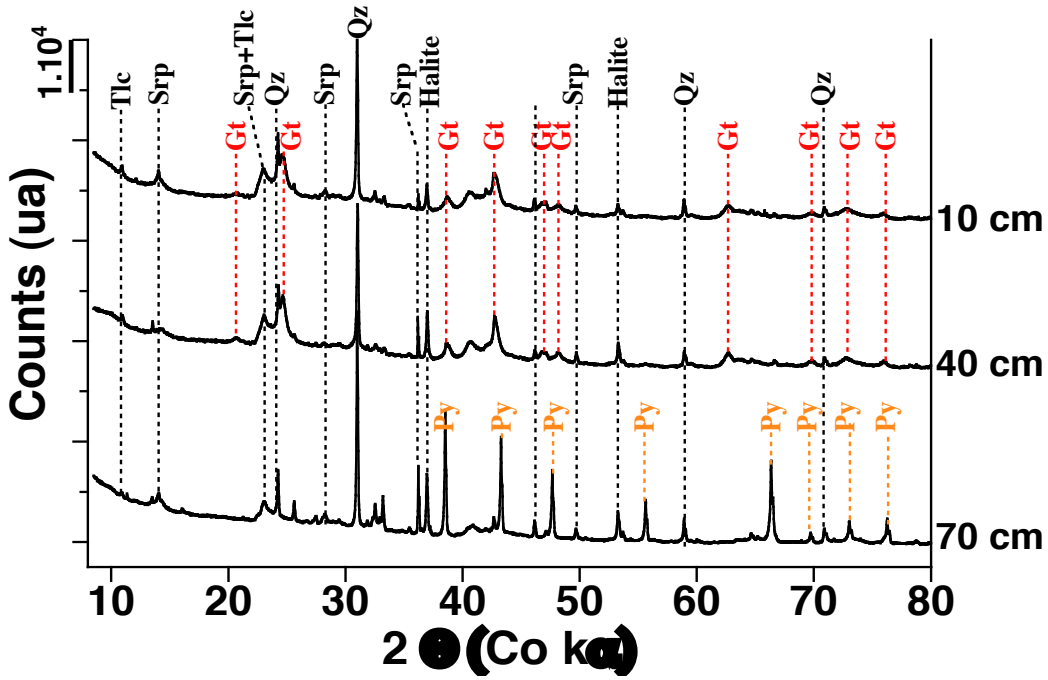


Figure VI-7: *X-ray powder diffraction patterns of N_2-dried bulk samples considered as representative of the various units identified along the studied mangrove sediments. Bragg peak indexation indicates goethite (Gt), serpentine (Srp), talc (Tlc), quartz (Qz), halite (H) and pyrite (Py). The low angle region of the XRD patterns is not shown because of a broad diffuse band caused by the Kapton window of the anoxic sample chamber ($2\theta \sim 7°$). The wide-angle regions of the XRD patterns have been cut for clarity.*

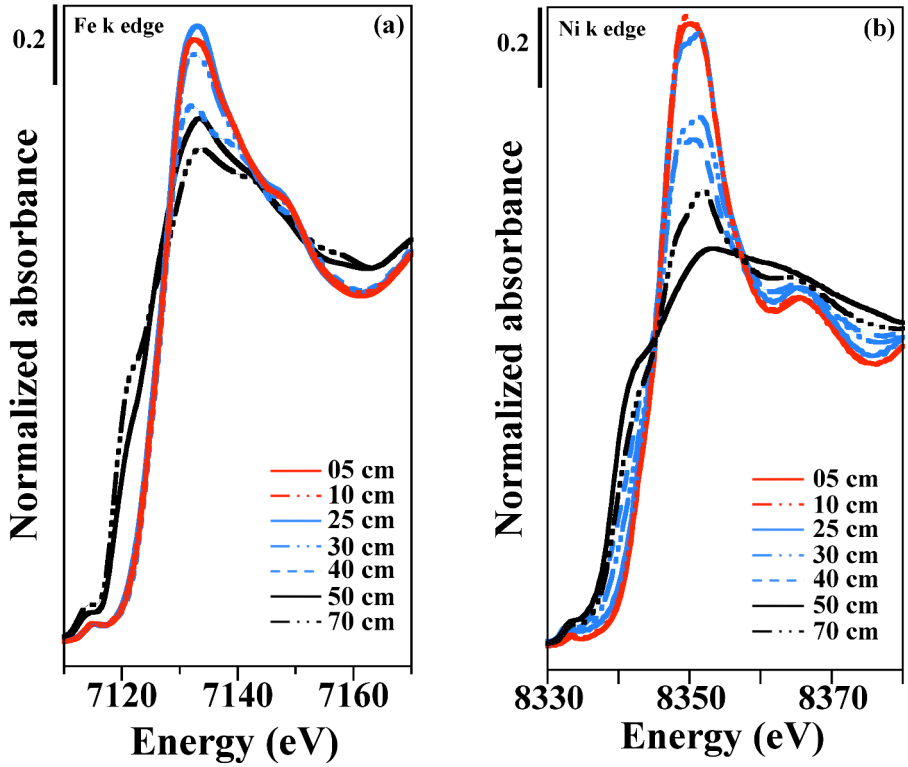


Figure VI-8: *Vertical evolution of (a) Fe K-edge and (b) Ni K-edge XANES spectra along the studied mangrove sediments. In order to facilitate comparison, only the samples analyzed at both the Fe and Ni K-edges are presented here.*

This assumption is confirmed by the visual inspection of the Fe K-edge EXAFS spectra and their corresponding Fourier-Transforms of the 10 samples of bulk sediment studied at the Fe K-edge (*Figure VI-9*). The EXAFS spectra of the samples collected between 0 and 40 cm depth do not show major variations with depth (*Figure VI-9a*), and their Fourier-Transforms show first and second neighbor peaks at the same positions (*i.e.* ~1.52 Å and ~2.62 Å, respectively, uncorrected for phase shift; *Figures VI-9b*). In contrast, the EXAFS spectra of the samples collected in the lower part of the sediments (from 50 to 70 cm depth) show distinct features compared to those of the sediments above (*Figures VI-9a*). These changes are also observed in the corresponding Fourier-Transforms, which show variations in the position and shape of both the first and second-neighbor peaks (*Figures VI-9b*). The XAS data of the samples collected at the top of the studied core compare well with those of Fe-bearing phyllosilicates and Fe-bearing goethite (*Figure VI-SI-1*), whereas the XAS data of the samples collected at the bottom of the studied core compare well with those of Ni-pyrite (*Figure VI-SI-1*). This observation suggests that this latter Fe-sulfide is an important Fe-bearing mineral species in the deep part of the studied sediments. This hypothesis is in agreement with the XRD results (*Figure VI-7*). It also agrees with the results of a precedent investigation, which showed that goethite and pyrite were the major phases involved in the cycling of iron in the mangrove sediments located downstream a lateritized ultramafic watershed in New-Caledonia (Noël et al., submitted).

The results of the Principal Component Analysis (PCA) indicate that the set of the EXAFS spectra from the 10 samples of bulk sediments studied at the Fe K-edge can be explained with three principal components. Indeed the IND parameter reached a minimum value (*i.e.* 0.064) when considering the three first principal components of the PCA (Malinowski, 1977), which explained 90% of the total variance of the system (*Table VI-SI-1*). Among the model compounds considered as possible candidates for Fe speciation in this study (see Materials and Methods), Target Transformation analysis helped in selecting the most appropriate ones for the Linear Combination Least-Square Fitting procedure. The model compound yielding a Normalized Sum of Squared Residue ($NSSR_{TT} = \Sigma (k^3\chi_{exp} - k^3\chi_{model})^2 / \Sigma (k^3\chi_{model})^2$) lower than 0.15 after this TT procedure were considered as possible components (Malinowski, 1978; Ndiba et al., 2008). Among all tested model compounds, goethite, pyrite, several Fe-bearing phyllosilicates (Fe-bearing serpentine, illite and nontronite) yielded the lowest $NSSR_{TT}$ values (*Table VI-SI-2*) and were best reconstructed (*Figure VI-SI-1*). This suggests

that these Fe species are likely to represent Fe speciation in the 10 samples of bulk sediments studied at the Fe K-edge.

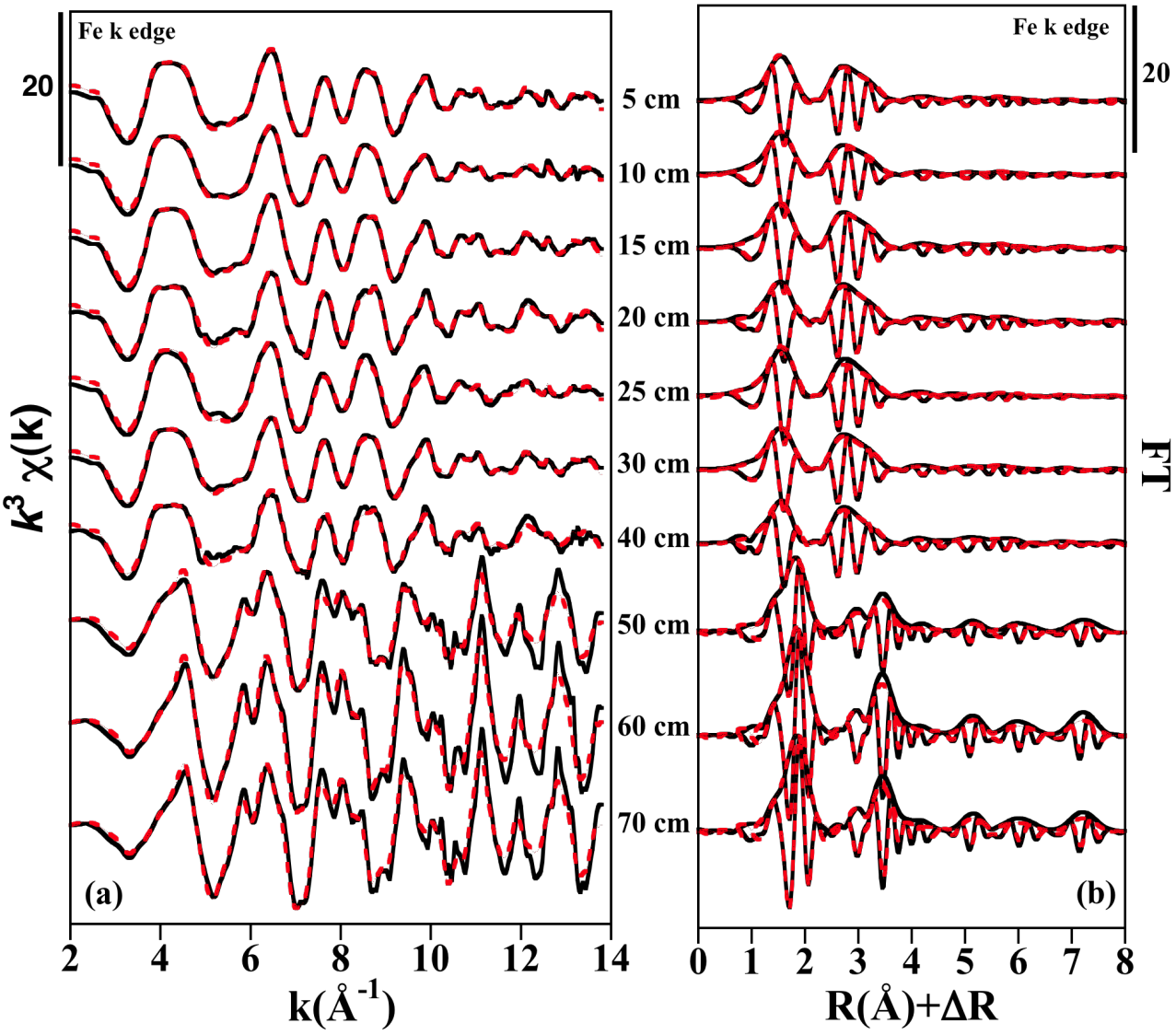


Figure VI-9: *Vertical evolution of the Fe K-edge (a) k^3-weighted EXAFS spectra along the studied mangrove sediments and (b) their corresponding Fourier-Transforms. The black and red lines correspond to the experimental data and the LC-LSF fits, respectively. See Table VI-SI-3 for quantitative results*

VI-B-3.2.2 Quantitative analysis of Fe K-edge EXAFS data

The results of the PCA and TT procedures indicated that LC-LSF fits of the EXAFS data from all samples studied at the Fe K-edge had to be performed with three-components: Fe-bearing phyllosilicate, goethite, and pyrite (*Figure VI-SI-1*). However, for each sample

studied, the best fits were obtained by including several Fe-bearing phyllosilicates such as illite, nontronite and serpentine as model compounds, in addition with goethite or pyrite (depending on the sample analyzed). Moreover, the standard deviations on the relative proportions of these three Fe-bearing phyllosilicates as fitting components were as large as 50%. This may be explained by the similarities in their Fe K-edge EXAFS spectra (Noël et al., submitted). Consequently, a linear combination of illite, nontronite and serpentine spectra with 30/27/43 respective proportions was used to account for the Fe-clays component for all studied sediment samples. The composition of the EXAFS spectrum for this model compound is the statistical average of all the compositions that provided the best LC-LSF fits of the studied mangrove sediments.

The LC-LSF fits of the EXAFS data from all samples studied at the Fe K-edge were then performed with goethite, pyrite and a Fe-clays model compound that corresponds to a composite of illite, nontronite and serpentine spectra with 30/27/43 respective proportions (*Figure VI-SI-1*). In addition to these three components, ferrihydrite was also tested during the LC-LSF fits because this mineral has already been identified in mangrove sediments in Brazil (Otero et al., 2009) and in New Caledonia (Noël et al., submitted) and because the TT procedure classified it as a fair component for the studied samples (*Table VI-SI-2*). The results indicate that such an addition of ferrihydrite improved significantly (more than 25%) the goodness of the LC-LSF fits. This improvement is especially important (i.e. 70% compared to LC-LSF fits performed without ferrihydrite) for the samples collected in the oxic/suboxic part of the studied sediments (*Table VI-SI-3*). Such an addition of a ferrihydrite component improved the NSSR of the fits up to 45% (15 cm depth, *Table VI-SI-3*). On the opposite, addition of other Fe-oxyhydroxides that have also been retained as fair components during the TT procedure (i.e. lepidocrocite, maghemite) did not improve significantly the quality of the LC-LSF fits (*Table VI-SI-2*). In the same way, addition of schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$) or jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) that have been identified as a major Fe-bearing species in acidic sulfate soils (Burton et al., 2007; 2008; 2011) did not improve significantly the quality of the LC-LSF fits (*Table VI-SI-2*). Finally, despite the large T.O.C of the studied mangrove sediments, addition of Fe(III)-humate as a possible model compound during the LC-LSF fits of Fe K-edge EXAFS data did not improve the quality of the fits.

The results of this LC-LSF fitting procedure performed on all samples studied at the Fe K-edge (*Figure VI-9; Table VI-SI-4*) show that the sediments collected between 05 and 40 cm depth are characterized by a large fraction of Fe hosted by Fe-oxyhydroxides (mean value

around 61% of total Fe), with goethite representing between 45 and 76 % of total Fe and ferrihydrite representing between 10 and 30 % of total Fe (*Figure VI-12; Table VI-SI-4*). With values ranging from 14 to 39% of total Fe, incorporation in phyllosilicates also represents a significant fraction of Fe speciation in these samples (*Figure VI-12; Table VI-SI-4*). On the opposite, the results of the LC-LSF fitting procedure performed on all samples studied at the Fe K-edge indicate that the sediments collected between 50 and 70 cm depth are characterized by pyrite as the main Fe pool, with proportions ranging from 55% to 87% of total Fe (*Figure VI-12; Table VI-SI-4*). The remaining fraction of Fe in these bottom samples is incorporated in Fe-bearing phyllosilicates, with values ranging from 10 to 34% of total Fe (*Figure VI-12; Table VI-SI-4*).

VI-B-3.3 Ni speciation in the solid fraction of the sediments along the studied core

VI-B-3.3.1 Qualitative analysis of Ni K-edge XAS data

The Ni K-edge XANES spectra of the samples collected at 5 cm, 10 cm, 25 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm and 70 cm depth are presented in *Figure IV-10*. As for the data at the Fe K-edge, these Ni K-edge XANES spectra show a vertical evolution downward the studied core, with a dampening of the intensity of the white-line and the apparition of a shoulder on the low-energy side of this white-line (*Figure VI-10b*). These changes suggest the occurrence of a reduced form of Ni in the studied sediment below 50 cm depth, which is confirmed by the similarity between the XANES spectrum of the sample collected at 50 cm depth and that of Ni-bearing pyrite (*Figure VI-SI-2b*). As for the data at the Fe K-edge, the Ni K-edge XANES spectra of the samples collected above are more similar to those of Ni-bearing goethite and Ni-bearing phyllosilicates (*i.e.* the characteristic shape of the white line at 8350 eV and the characteristic feature around 8365 eV; *Figure VI-8b*), which indicates a vertical change in Ni speciation from ‘’oxides’’ towards ‘’sulfides’’ downward the studied core.

This assumption is confirmed by the visual inspection of the Ni K-edge EXAFS spectra and their corresponding Fourier-Transforms of 7 of the 10 bulk samples analyzed at the Fe K-edge (*Figure VI-10*). These Ni K-edge EXAFS spectra show distinct features from the top to the bottom of the studied sediments, with a first group of samples within the first 25 cm depth, a second group between 25 and 40 cm depth and a third one below 50 cm depth (*Figure VI-10a*). This vertical evolution of the XAS data is also visible on the corresponding Fourier-Transforms. Indeed, the FT of the samples above 25 cm depth are characterized by first- and

second-neighbor peaks around ~1.62 Å and ~2.78 Å (uncorrected for phase shift), whereas those of the samples below 50 cm depth are characterized by first-, second- and third-neighbor peaks at ~1.83 Å, ~2.98 Å and ~3.56 Å (uncorrected for phase shift) (*Figure VI-10b*). The occurrence of first- and second-neighbor peaks around ~1.62 Å and ~2.78 Å (uncorrected for phase shift) is characteristic of the distances found for Ni-bearing iron oxides and Ni-bearing clays (Dublet et al., 2012), whereas the occurrence of first-, second- and third-neighbor peaks at ~1.83 Å, ~2.98 Å and ~3.56 Å (uncorrected for phase shift) is characteristic of the distances found for Ni-bearing iron sulfides (Noël et al., in prep., a).

VI-B-3.3.2 Quantitative analysis of Ni K-edge EXAFS data

The visual inspection of XANES and EXAFS spectra suggests that the LC-LSF fits of the Ni K-edge EXAFS data has to be performed with three-components: a Ni-bearing phyllosilicate, a Ni-goethite, and a Ni-pyrite. However, for each sample studied, several Ni-bearing phyllosilicates (i.e. montmorillonite, serpentine and talc) yielded similar fitting results. Moreover, addition of two or three of these model compounds in a same LC-LSF fit yielded again better fitting results (data not shown). As for Fe, these results are likely due to the similarity between the Ni K-edge EXAFS spectra of these Ni-bearing phyllosilicates, which render them difficult to differentiate (Dublet et al., 2012). Consequently, as previously performed for the LC-LSF fitting of the Fe K-edge EXAFS data, a linear combination of Ni-bearing montmorillonite, serpentine and talc EXAFS spectra (with 62/22/16 respective proportions) was used as the Ni-clays component for the LC-LSF fits of the EXAFS data from the samples studied at the Ni K-edge.

Considering the visual inspection of the Ni K-edge XANES spectra, the LC-LSF fits of the EXAFS data from the samples collected below 30 cm depth were performed with addition of a nickel sulfide or a Ni-bearing or Ni-sorbed iron sulfide, compared to the EXAFS data from the samples collected between 25 and 40 cm depth. The comparison of the quality of the LC-LSF fits performed with additional Ni sulfide (i.e. NiS), Ni-bearing iron sulfides (i.e. Ni-pyrite, Ni-rich pyrite, Ni-greigite and Ni-mackinawite), Ni-sorbed iron sulfides (i.e. Ni-sorbed mackinawite and Ni-sorbed pyrite) and Ni bound to sulfur in organic complexes (i.e. Ni-glutathion and Ni-cysteine) indicates a good agreement for all Ni-bearing and Ni-sorbed iron sulfides (*Figures VI-SI-4 and VI-SI-5; Table VI-SI-8*). However, the results of these different LC-LSF fitting solutions show that Ni-sorbed pyrite is the best model compound for the samples collected at 30 and 40 cm depth (*Figures VI-SI-4 and VI-SI-5; Table VI-SI-8*).

Finally, addition of the Ni-sorbed pyrite model compound to the fitting procedure for the samples collected in the lowest part of the studied core (from 50 to 70 cm depth) also improved significantly the quality of the LC-LSF fits (*i.e.* 46% average for all samples where Ni-sorbed pyrite represent more 10% of total Ni (*Figure VI-SI-6 and Table VI-SI-9*).

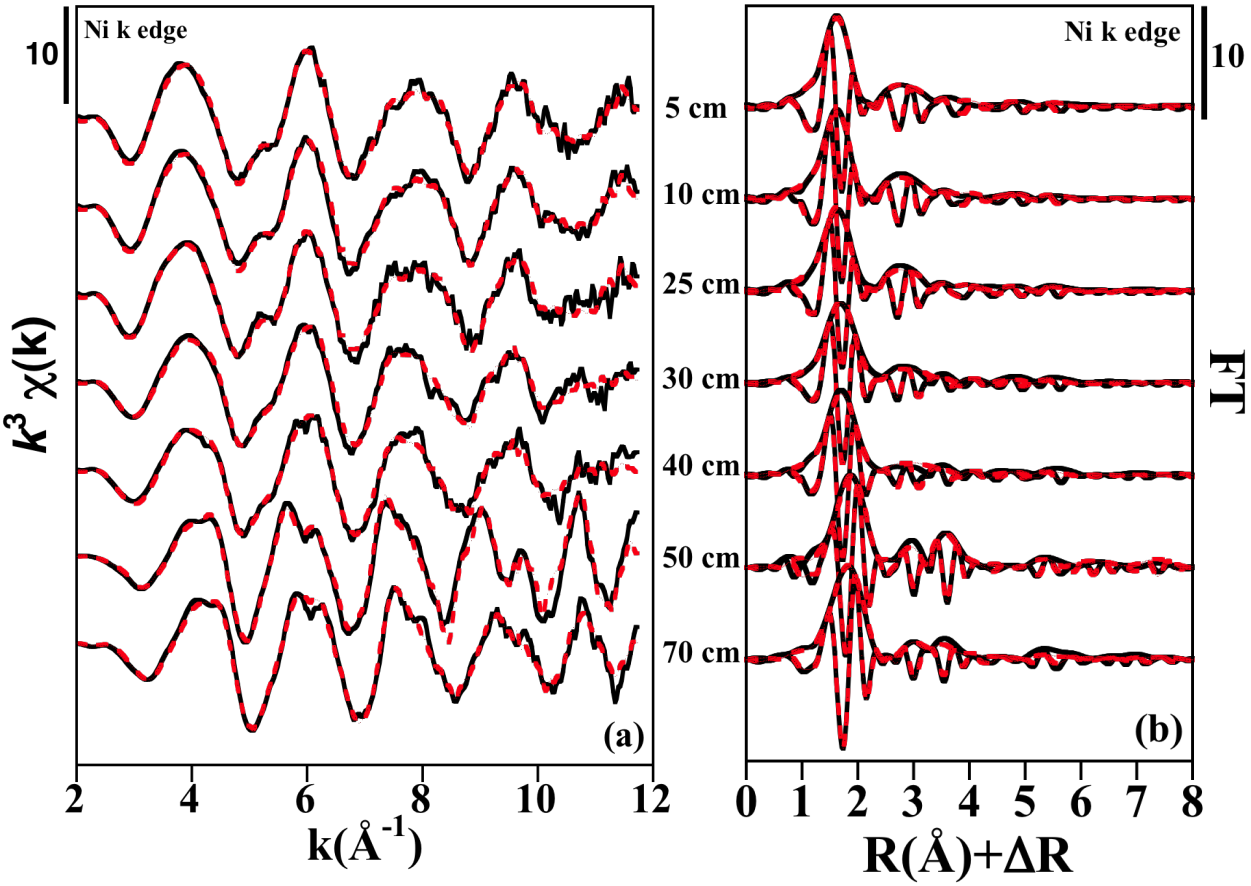


Figure VI-10: *Vertical evolution of the Ni K-edge (a) k^3-weighted EXAFS spectra along the studied mangrove sediments and (b) their corresponding Fourier-Transforms. The black and red lines correspond to the experimental data and the LC-LSF fits, respectively. See Table VI-SI-4 for quantitative results.*

The results of this LC-LSF fitting procedure applied on the 7 samples studied at the Ni K-edge show that the sediments collected above 25 cm depth are characterized by a major association of Ni with phyllosilicates (around 70% of total Ni; *Figure VI-12; Table VI-SI-7*) and a significant association with goethite (around 30% of total Ni; *Figure VI-12; Table VI-SI-7*). These two Ni associations also appear in the samples collected between 30 and 40 cm depth, with Ni-clays and Ni-goethite representing about 35% and 25% of total Ni, respectively. In addition, these samples also hold a significant fraction of Ni-sorbed pyrite (i.e. between 36% and 42% of total Ni; *Figure VI-12; Table VI-SI-7*). Finally, the sediments collected between 50 and 70 cm depth are characterized by a major fraction of Ni hosted by

pyrite (both as sorbed and incorporated Ni). This association of Ni with pyrite is total in the sample collected at 50 cm depth, whereas it represents only 70% of total Ni in the sample collected at 50 cm depth where Ni-clays represent around 30% of total Ni (*Figure VI-12; Table VI-SI-7*).

VI-B-4. DISCUSSION

VI-B-4.1. Consequences of the isolation from the sea on the physico-chemical properties of the studied mangrove sediments

In New Caledonia, *Avicennia* trees are the best adapted to high situation in the intertidal zone, and develop in the borders of saltflat. They are, thus, less frequently immerged by tides, which induce pore-water salinities always higher than the one of seawater, with mean values that can reach up to 50 in the upper sediment, and 90 at depth (Marchand et al, 2011, 2012, and unpublished data). In the present study, the salinity recorded within the first 30 cm depth of the studied core is intermediate between those of seawater (35 g/L) and freshwater (< 0.5 g/L; *Figure IV-6a*). This low salinity compared to a conventional mangrove suggests that the studied mangrove is no longer fed by seawater but only by rainwater, which interpreted as the result of its isolation from the sea after road construction. In such a context, rainwater dissolves the salts precipitated during dry periods, which lead to a progressive evolution of the sediments from high-salinity to low-salinity conditions. Although such a decrease of the salinity might have adverse effects on the mangrove trees, Lambs et al. (2008) showed that mangroves subjected to freshwater inflows could continue to exist. At the studied site, it is considered that the sediments within the first 25 cm depth are regularly leached by rainwater, but without being permanently saturated. The salinity decrease then probably results from the long-term alternation of the saturated/unsaturated conditions that lead to alternative salts dissolution/precipitation events and, in turn, to a decrease of the salinity. It is not observed at depth (*Figure VI-6a*) either because the salts dissolved near the surface are transported downward with percolating rainwater or because the bottom horizon of the studied mangrove are still under the tide influence through groundwater flow.

The decrease of the salinity at the surface of the studied mangrove sediments likely explains their colonization by *Achrostichum aureum*, although they are located at a place that was initially covered with *Avicennia marina* species (Marchand et al., 2011). Since Scholander et al. (1955), it is known that *Avicenni*a pneumatophores constitute a pathway for the exchange

of oxygen between atmosphere and sediments. In addition, the *Avicennia* cable root system has the capacity to diffuse oxygen into the sediment, creating oxidized rhizosphere (Thibodeau and Nickerson, 1986). Consequently, sediments beneath *Avicennia* trees are usually characterized by oxic to suboxic conditions in the upper root layer. In addition, the fact that these trees develop at an intermediate position in the tidal zone increases the exchange with the atmosphere, not being always saturated (Marchand et al., 2011). However, redox values measured within *Avicennia* stands in New Caledonia usually ranged between 200 and 300 mV in the upper 20 cm, and between 0 and 200 mV below (Marchand et al., 2011a, b, 2012). Consequently, the oxic to suboxic conditions measured, in this study, along the first 50 cm depth (300 - 490 mV; *Figure VI-5a*). This high-oxygen level is likely explained by the above-mentioned inputs of oxic rainwater in the surface horizons of the studied sediments, together with the lack of replenishment by seawater after evaporation upon dry periods.

The pH of the studied sediments, especially along the 50 first cm depth, is considerably more acidic (i.e. between 2.9 and 5.2; *Figure VI-5a*) than that usually measured beneath *Avicennia* stand in New Caledonia (close to 6 ; Marchand et al, 2011; 2012). This observation, together with the high Eh values, suggests that the oxygen inputs in relation with rainwater favor oxidation reactions that release H^+ ions in the pore-waters. The large concentrations in nitrates (*Table VI-SI-1*), suggest that the intense (bio)degradation of organic material is one of these oxidation reactions, at least at the surface of the studied sediments (Marchand et al., 2006b). Indeed, both constituents result from the degradation of organic material by the activity of denitrifying bacteria (Herbert, 1999) and this reaction is known to release H^+ ions in the pore-waters (Duke et al., 2006; Machado et al., 2013). However, in such a context of increased oxygen levels in former reduced sediments where Fe(II)-sulfides would have formed, the chain reactions that probably contributes at the largest extent to the low pH is oxidative-dissolution of these Fe(II)-sulfides followed by oxidation of aqueous Fe(II) to Fe(III) and precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides (Sullivan et al., 1988; Burton et al., 2006; Johnson et al., 2013). This assumption is supported by the SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio measured in the pore-waters that is higher than that of seawater all along the studied core. This ratio is around 0.16 down to 25 cm depth, where it starts to increase to reach a value up to 4 times greater than that of seawater around 45 cm and 60 cm depth (*Figure VI-6b*). Moreover, precedent studies performed on non-perturbed mangroves in New Caledonia indicated that, beneath *Avicennia marina*, the sediments above 20-25 cm depth can be considered as non-pyritized, whereas

those below 20-25 cm depth can be considered as pyritized (Marchand et al., 2011; Noël et al., submitted). Finally, the vertical evolution of the SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio measured in the studied core is correlated to that of the total Fe concentration in the pore-waters (*Figure VI-6c*). All these observations fully support the hypothesis of an oxidation of the Fe(II)-sulfides pool in the studied sediments, as already reported for other mangroves (Giblin, 1988; Johnston et al., 2004; Macdonald et al., 2004).

All the above observations indicate then that the evolution from near-neutral anoxic/suboxic conditions towards acidic suboxic/oxic conditions resulting from isolation from the sea modified the vegetative cover that evolved from *Avicennia marina* to herbaceous continental species and had an influence on the physico-chemical parameters along the studied mangrove sediments. Since the studied mangrove is located downstream Ni-rich lateritic regoliths that developed in ultramafic rocks, it is particularly enriched in Fe and Ni and these modifications of the physico-chemical parameters likely influenced, in turn, the speciation of these elements. However, the downward evolution of the physico-chemical parameters suggests a vertical gradient for this influence, which means that the potential consequences of this oxidation/acidification on the biogeochemical cycles of Fe and Ni has to be addressed has a function of depth.

VI-B-4.2. Consequences of the re-oxidation of the studied mangrove sediments on the Fe cycling

Above 25 cm depth, Fe K-edge XAS data indicate that goethite is the most abundant Fe(III)-oxyhydroxides, which is in agreement with the fact that this mineral species is the most abundant Fe(III)-oxyhydroxides in the lateritic regoliths developed in the ultramafic rocks of New Caledonia (Perrier et al., 2006; Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012). Indeed, the studied mangrove is located downstream some of these lateritic regoliths and erosion events related to tropical storms are then responsible for the large inputs of lateritic material (Marchand et al., 2012). In addition to goethite, Fe K-edge XAS data also indicate the occurrence of Fe as ferrihydrite and Fe-bearing phyllosilicates (*Figures VI-9; Table VI-SI-6*). Fe-bearing phyllosilicates have also been identified in the lateritic regoliths developed in the ultramafic rocks of New Caledonia (Dublet et al., 2012). Together with goethite, this mineral species is then considered as inherited from erosion. On the opposite, ferrihydrite is considered to entirely result from the oxidation of former Fe(II)-sulfides and/or aqueous Fe(II) species (Cornell and Schwertmann, 2003; Otero et al. 2009). Indeed, despite the

suboxic/oxic conditions that prevail within the 25 first cm depth of mangrove sediments, it is known that the concomitant release of dissolved sulfide upon (bio)reduction of sulfates from seawater and ferrous iron upon ferric (bio)reduction of Fe(III)-oxyhydroxides can lead to the pyritization of Fe(III)-oxyhydroxides (Wang et al., 1996; Burton et al., 2011; Hellige et al., 2012; Noël et al., submitted). The past colonization of the studied mangrove sediments by *Avicennia marina* whose root system is known to diffuse oxygen down to 20-25 cm depth is then in agreement with the hypothesis of an oxidation of former Fe(II)-sulfides and/or aqueous Fe(II) species, followed by precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides, to explain the occurrence of ferrihydrite in the surface horizons. This hypothesis has already been proposed to explain the occurrence of both ferrihydrite and lepidocrocite in the mangrove sediments of the Vavouto Bay in New Caledonia (Noël et al. in press). In mangroves connected with the sea, the tidal cycles induce a balance between pyritization of Fe(III)-hydroxides and oxidative dissolution of Fe(II)-sulfides followed by precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides, which explains the near-neutral pH in the upper horizons of the sediments (Marchand et al., 2007; 2011; 2012; Nath et al., 2013). In the studied mangrove, the oxidation of the surface sediments induced by the isolation from the sea likely generated a stronger oxidation of the former Fe(II)-sulfides and/or aqueous Fe(II) species, which in turn induced a larger precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides. This perturbation of the oxidation/reduction cycling between Fe(II)-sulfides and Fe(III)-oxyhydroxides likely explains the more acidic pH measured in the surface horizons of the studied mangrove sediments (*Figure VI-5a*), compared to the pH values usually reported for the upper horizons of mangrove sediments (Marchand et al., 2007; 2011; 2012; Nath et al., 2013).

Between 25 cm and 50 cm depth, Fe K-edge XAS data indicate a Fe speciation similar to that in the overlying horizons (*Figures VI-9 and 12b; Table VI-SI-6*). On the opposite to a recent study performed in the mangrove sediments of the Vavouto Bay, these data do not indicate the occurrence of Fe(II)-sulfides (*Figures VI-12b; Table VI-SI-6*). However, Ni K-edge XAS data emphasize the occurrence of reduced forms of Ni, and more precisely of Ni associated with pyrite (*Figures VI-8, and 12a; Table VI-SI-7*). These intermediate horizons then likely contain remnants of pyrites, probably below the detection limit of Fe K-edge XAS data (< 10% of total Fe), which suggests that they are former reduced horizons where pyrite firstly precipitated and where it was secondly strongly oxidized. This hypothesis is in agreement with the quite high Eh values measured in these horizons, as well as with the very high SO_4^{2-} and total Fe concentrations measured in their pore-waters (*Figure VI-6*). In addition, the

traces of dissolved Fe(III) revealed at 40 and 30 cm depth (*Figure VI-6c*) suggest that a partial oxidation of aqueous Fe(II) to Fe(III) occurred (or is still occurring). This observation, together with the very low pH values measured in these horizons (i.e. between 3 and 4; *Figure VI-5a*), strongly suggest that precipitation of secondary Fe(III)-oxyhydroxides took place (or is still taking place). All these observations suggest that these intermediate horizons (i.e. between 25 cm and 45 cm depth) correspond to the re-oxidation front within the studied mangrove sediments after their isolation form the sea.

Considering the high sulfates concentration in the pore-waters of these horizons, precipitation of secondary Fe(III)-hydroxy-sulfates might have also occurred after oxidation of pyrite. Indeed, in such a context of sulfates-rich pore-waters, the nature of precipitating Fe(III)-oxyhydroxides or Fe(III)-hydroxy-sulfates depends on pH, aqueous Fe and ligands speciation and kinetic constraints (Schwertmann and Murad, 1983; Parkhurst and Appelo, 1999; Majzlan et al., 2004). For instance, in acidic to near-neutral sulfate-rich waters precipitation of schwertmannite will be favored, whereas ferrihydrite, lepidocrocite and goethite will precipitate in low-sulfates equivalent waters with increasing pH (Regenspurg et al., 2004; Majzlan and Myneni, 2005). In addition, although precipitation of schwertmannite will be favored in acidic sulfates-rich waters, this mineral species will progressively transform towards goethite upon ageing (Bigham et al., 1996; Jonsson et al., 2005; Burton et al., 2008). These various Fe(III)-oxyhydroxides and/or Fe(III)-hydroxy-sulfates could then account for the Fe(III)-species precipitated after oxidation of aqueous Fe(II) to Fe(III) in these re-oxidized horizons (i.e. between 25 cm and 45 cm depth). This hypothesis is in agreement with the visual inspection of the studied sediments that show a yellow brown color for these horizons, whereas the other horizons show a more dark brown color (*Figure VI-12*). It is also in agreement with the significant fraction of ferrihydrite found in these horizons during the LC-LSF analysis of the Fe K-edge EXAFS data (*Figure VI-9; Table VI-SI-6*). This LC-LSF analysis also suggests the occurrence of schwertmannite, as indicated by the improved quality of the fits performed on some of the samples collected between 25 cm and 45 cm depth (*Table VI-SI-5*). However, the Fe K-edge EXAFS spectrum of this Fe(III)-hydroxy-sulfate is very similar to that of goethite (Maillot et al., 2011; Maillot et al., 2013), which is the major Fe(III)-species identified in these horizons (*Figure VI-12; Table VI-SI-6*). As a consequence, although the occurrence of small amounts of schwertmannite can not be dismissed and despite the very high SO_4^{2-}/Cl^- molar ratio measured in the pore-waters of these horizons, only ferrihydrite and goethite were retained as the major Fe-oxyhydroxides in the samples

collected between 25 cm and 45 cm depth. Among these two Fe(III)-oxyhydroxides, goethite is considered to be mainly inherited from erosion, although a small fraction could result from the ageing of ferrihydite and/or schwertmannite (Schwertmann and Murad, 1983; Cornell and Giovanelli, 1985; 1986; Bigham et al., 1996; Jonsson et al., 2005; Burton et al., 2008). On the opposite, as already mentioned above, ferrihydrite is considered to entirely result from the oxidation of Fe(II)-sulfides and/or aqueous Fe(II) species (Cornell and Schwertmann, 2003; Otero et al. 2009).

Below 50 cm depth, Fe K-edge XAS data indicate a major contribution of pyrite to Fe speciation (i.e. 55 to 87 % of total Fe; *Figure VI-12c*). This result is in agreement with the anoxic/suboxic conditions that prevail in these bottom horizons. In these conditions, the pyritization of the Fe(III)-oxyhydroxydes inherited from erosion of the lateritic regoliths is much stronger than in the overlying horizons. These conditions very favorable to pyritization likely explains the occurrence of cuboctahedral pyrites with a diameter larger than 10 micrometers in these bottom horizons (*Figure VI-SI-11*).

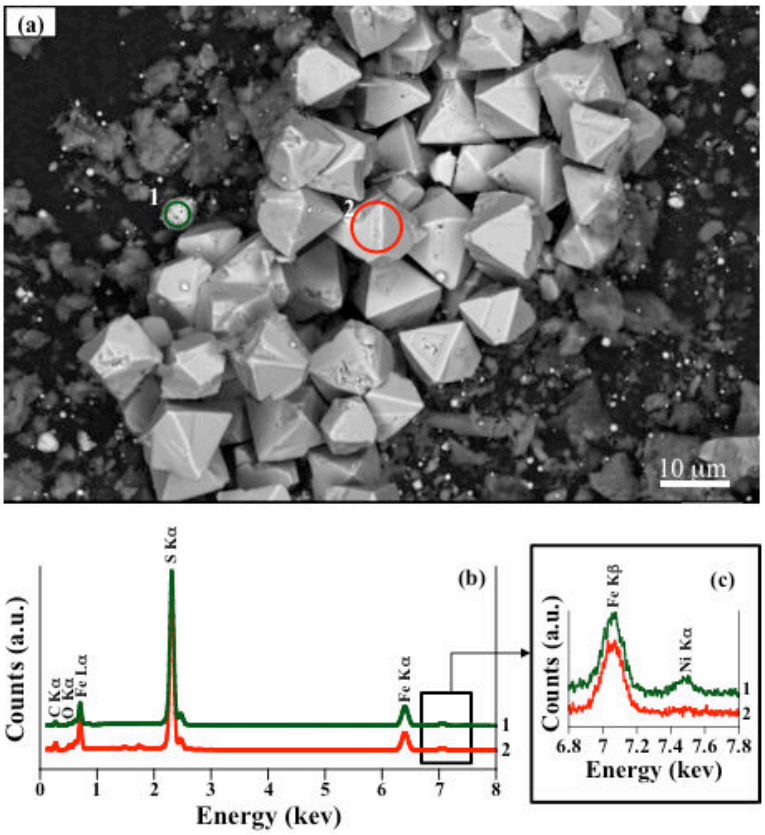


Figure VI-11: *SEM images and SEM-EDS analyses of pyrite grains from the sample collected at 70 cm depth. The SEM images in (a) show two types of pyrite: a first one constituted of cuboctahedral pyrites of approximately ten micrometers (red) and a second one constituted of spherulitic pyrites of a few hundred of nanometers (green). The SEM-EDS spectra corresponding to these two types of pyrite are displayed in (b) and (c).*

In addition to pyrite, intermediate Acid Volatile Sulfides (AVS) like mackinawite or greigite can form during pyritization of Fe(III)-oxyhydroxydes (Morse et al., 1987). However, these AVS were not detected in the bottom horizons of the studied sediments. Such an absence could be related to the intensity of the pyritization since past studies have demonstrated that AVS are not stable and tend to evolve towards pyrite, when pyritization is very intense (Rickard and Morse, 2005). Indeed, since the Eh values measured in the bottom horizons of the studied mangrove are very low (i.e. below 250 mV; *Figure VI-5a*), pyritization is likely very intense. As a consequence, although a minor fraction of AVS like mackinawite or greigite cannot be excluded, their contribution to Fe speciation, if any, is considered as very low in the bottom horizons (i.e. below 50 cm depth) of the studied mangrove sediments.

The very low Eh values measured in the bottom horizons of the studied sediments suggest that these horizons below 50 cm depth are not concerned by the re-oxidation of the studied mangrove sediments as a consequence of their isolation from the sea. On the opposite, the very high SO_4^{2-} and total Fe concentrations measured in the pore-waters of these horizons (*Figure VI-6b*) suggest that an oxidation of pyrite took place (or is taking place), like at the overlying re-oxidation front. This apparent discrepancy is likely explained by the fact that a fraction of the dissolved Fe(II) released upon oxidation of pyrite at the overlying re-oxidation front percolated downward and accumulated in the bottom horizons. This fraction of dissolved Fe released in the pore-waters of the bottom horizons is likely not oxidized to Fe(III) since Fe in the pore-waters of these horizons occurs exclusively as Fe(II) (*Figure VI-6c*). Another possible explanation for such an absence of dissolved Fe(III) in the pore-waters of the bottom horizons is that a fraction of dissolved Fe is indeed oxidized to Fe(III), like at the overlying re-oxidation front, but this fraction of dissolved Fe(III) is rapidly reduced back to Fe(II) upon reaction with the surface of the large amounts of pyrite that remain in the bottom horizons because the anoxic/suboxic conditions are preserved (Morse et al., 1987; Rimstidt and Vaughan, 2003). In this context, the precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides is not favored, which explains the lack of detection of these mineral species by Fe K-edge XAS data (*Figure VI-12b*). The quite high pH values measured in these bottom horizons (i.e. between 5 and 6; *Figure VI-5a*), and the fact that these pH values are close to those usually recorded in mangrove sediments (Marchand et al, 2006; 2011; 2012), are in agreement with this hypothesis of an absence of precipitation of Fe(III)-oxyhydroxides due to a lack of oxidation of dissolved Fe(II) to Fe(III).

VI-B-4.3. Consequences of the re-oxidation of the studied mangrove sediments on the Ni cycling

Above 25 cm depth, Ni K-edge data indicate that Ni is associated with goethite and phyllosilicates (*Figure VI-12; Table VI-SI-7*). Since these mineral species were identified as the major Ni-bearing species in the lateritic regoliths (Dublet et al., 2012), they are considered to result from erosion. The oxic/suboxic conditions that prevail in the surface horizons of the studied mangrove sediments (*Figure VI-5a*) are favorable to the stability of these Ni-bearing goethite and phyllosilicates. However, the Ni concentration measured in the pore-water of these horizons is significantly larger than that already measured in other mangrove sediments from New Caledonia (*Figure VI-6d and Table VI-SI-2*; Marchand et al., 2012). This difference can be explained by the significantly low pH measured in these horizons compared to that reported for the same surface horizons in other mangrove from New Caledonia (i.e. pH 3-5 vs. pH 6-7; Marchand et al., 2011; 2012). In such acidic conditions, the stability of Ni-bearing goethite and phyllosilicates is significantly decreased and a fraction of these mineral species likely dissolves and releases Ni in the pore-waters. Moreover, in such acidic conditions, the sorption capacity of the remaining fraction of goethite and phyllosilicates towards dissolved Ni is also significantly decreased (Elzinga and Sparks, 2001; Trivedi and Axe, 2001; Xu et al., 2007; Arai, 2008), which means that the fraction of Ni released in the pore-waters upon the partial dissolution of the Ni-bearing goethite and phyllosilicates remains in the dissolved form.

Between 25 cm and 45 cm depth, Ni K-edge XAS data indicate that Ni is associated with pyrite, as well as with goethite and phyllosilicates (*Figure VI-12; Table VI-SI-7*). As already mentioned for the surface horizons (i.e. above 25 cm depth), Ni association with goethite and phyllosilicate is considered as inherited from erosion. On the opposite Ni association with pyrite is not, since this association has never been identified in the lateritic regoliths of New Caledonia. Moreover, Ni K-edge XAS data suggest that the fraction of Ni associated with pyrite occurs in the form of Ni sorbed at the surface of this mineral species, rather than in the form of Ni incorporated within pyrite structure. As already mentioned for Fe, Eh and pH values as well as SO_4^{2-} and total Fe concentrations in the pore-waters of the intermediate horizons suggest that they are former reduced horizons where pyrite precipitated before being strongly oxidized when conditions became oxic/suboxic after isolation from the sea.

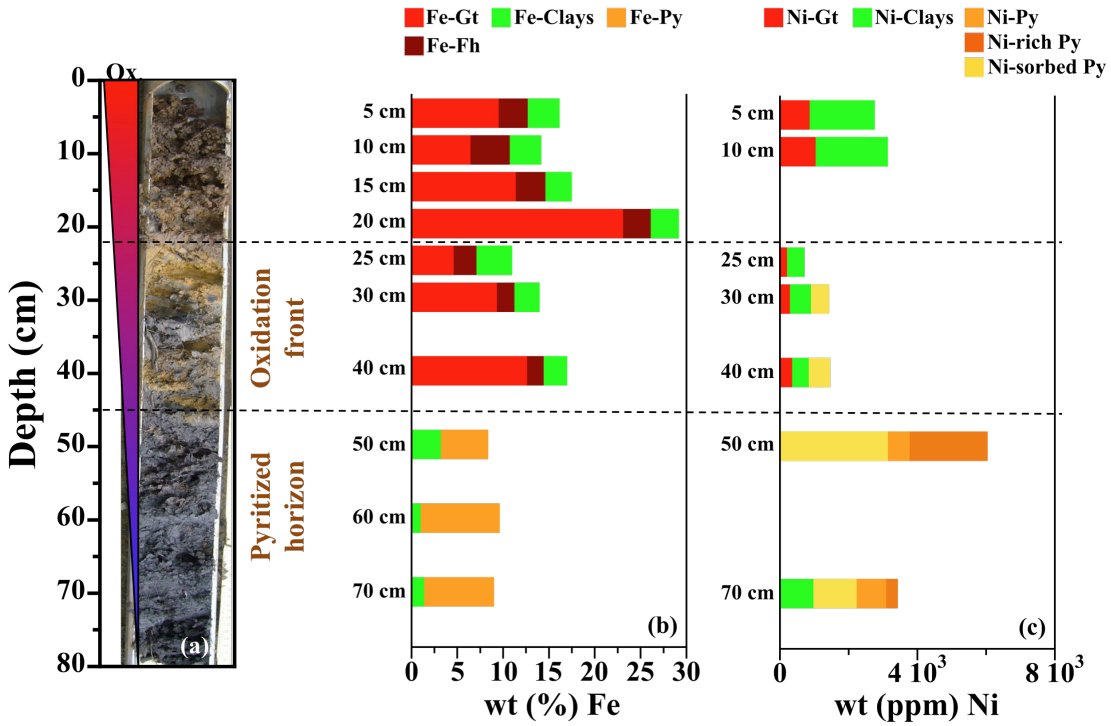


Figure VI-12: *Schematic representation showing (a) both the vertical evolution of the color of the sediments and the redox conditions along the studied core, together with (b) the quantitative Fe speciation derived by the analysis of the Fe K-edge EXAFS data and (c) the quantitative Ni speciation derived by the analysis of the Ni K-edge EXAFS data. For both elements, the quantitative speciation has been normalized to the concentration in the solid fraction. Gt: goethite; Fh: ferrihydrite; Fe-clays: Fe-bearing illite-nontronite-serpentine combination with 30/27/43 respective proportions; Ni-clays: Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective proportions; Py: pyrite. The Ni-pyrite contains 1% mol Ni and the Ni-rich pyrite contains 10% mol Ni.*

All these observations suggest then that the fraction of Ni released upon the oxidative dissolution of the Ni-bearing pyrite that formed when conditions where anoxic/suboxic is, at least partly, re-adsorbed at the surface of the relictual Fe(II)-sulfides. Although a possible sorption of Ni onto the surface of goethite and phyllosilicates can not be dismissed on the basis of the Ni K-edge XAS data, this phenomenon is likely limited. Indeed, a laboratory study on Co sorption onto goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite (Parkman et al., 1999) evidenced a much larger sorption of this element at the surface of the Fe(II)-sulfides compared to the Fe(III)-hydroxides in the range of the acidic pH measured in these horizons (i.e. pH 3-4, *Figure VI-5a*). Considering the similarity between Ni and Co in terms of geochemical properties, it can be considered that Ni would behave in a similar manner than Co upon interaction with Fe(II)-sulfides and Fe(III)-hydroxides surfaces in the same range of acidic pH. However, whatever the substrate considered, the very large amounts of dissolved

Ni measured in the pore-waters of the intermediate horizons (i.e. up to 790 µmol/L, *Figure VI-6d*) indicate that this sorption of Ni is low compared to the amounts of Ni released upon the oxidative dissolution of Ni-bearing pyrite. As already mentioned for Fe, the intermediate horizons (i.e. between 25 cm and 45 cm depth) are considered as the re-oxidation front within the studied mangrove sediments. This re-oxidation front is the main consequence of the isolation of the studied mangrove sediments from the sea. At this front, the oxidative dissolution of Ni-bearing pyrite is the main process responsible for the large amounts of Ni measured in the pore-waters. However, considering the very low pH measured in these horizons, a possible contribution of the partial dissolution of Ni-bearing goethite and phyllosilicates to the pool of dissolved Ni at this re-oxidation front can not be dismissed. This hypothesis has been recently proposed by Claff et al. (2011) to depict the behavior of trace metals in oxidized and acidifed sulfidic soils in coastal floodplains in North-Eastern Australia. These authors concluded that the observed metal mobilisation into the "labile" phase of the studied samples could be described by a two-steps process with pyrite oxidation during the first step and acid weathering of the residual fraction during the second step.

Below 50 cm depth, dissolved Ni is significantly lower than at the overlying re-oxidation front (i.e. < 100 µmol/L compared to 790 µmol/L; *Figure VI-6d*) and Ni K-edge EXAFS data indicate that Ni is exclusively associated with pyrite (at the exception of the deepest sample were a small fraction of Ni-bearing phyllosilicates was quantified; *Figure VI-12; Table VI-SI-7*). More precisely, these EXAFS data emphasize the occurrence of two modes of Ni association with pyrite, each roughly accounting for half of total Ni speciation. The first mode of Ni association with pyrite concerns its incorporation within the structure of this mineral species. This process is in agreement with the already known ability of sulfide minerals to incorporate a large set of transition metals (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Aragon and Miguens, 2001). These mineral species can then act as a very efficient sink for these elements under the anoxic conditions of mangrove sediments. Several studies already indicated that sulfides dominate the partitioning of Ni in the solid fraction of recent sediments, this element being incorporated into Fe(II)-sulfides or forming a pure Ni–S phase (Huerta-Diaz et Morse, 1992; Burton et al., 2006; Doig and Liber, 2006). Such an incorporation of Ni within the structure of pyrite at the bottom of mangrove sediments is also suspected in a parallel study performed in the Vavouto Bay that is located downstream the Koniambo ultramafic regolith (Northern Province, New Caledonia; Noël et al., in prep., a). In the present study, the results of the LC-LSF fits performed on the Ni K-edge EXAFS data from the samples collected in

the bottom horizons suggest two levels of Ni incorporation within the structure of pyrite. Indeed, these results indicate the occurrence of two pools of Ni-bearing pyrite with different crystal-chemistries. The first pool is a Ni-poor pyrite represented by the model compound that contains 1% mol Ni and it accounts for 10% to 28% of total Ni (*Figure VI-12c; Table VI-SI-7*). The second pool is a Ni-rich pyrite represented by the model compound that contains 10 % mol Ni and it accounts for 11% to 36% of total Ni (*Figure VI-12c; Table VI-SI-7*). These results are in agreement with SEM observations and SEM-EDS analyses, which show the coexistence of two types of pyrite, more or less enriched in Ni in these bottom horizons (*Figure VI-11*). The first type corresponds to small framboidal pyrite grains that are enriched in Ni, whereas the second type corresponds to large cuboctahedral pyrite grains that are less enriched in Ni (*Figure VI-11*). The difference between these two levels of Ni incorporation within the structure of pyrite is interpreted as resulting from the direct influence of this element on the crystal growth and stability of this mineral species (Noël et al., submitted).

In addition to incorporation within the structure of pyrite, Ni K-edge EXAFS data indicate that half of total Ni occurs as Ni sorbed at the surface of pyrite (*Figure VI-12c; Table VI-SI-7*). This second mode of Ni association with pyrite is unusual for Ni-rich mangrove sediments of New Caledonia where connection with the sea is conserved since, in that case, the bottom horizons are rather characterized by a total incorporation of Ni within the structure of Fe(II)-sulfides (Noël et al., in prep., a). As already mentioned for Fe, the anoxic/suboxic conditions measured and the pH values similar to those usually reported for bottom horizons of the mangrove sediments suggest that isolation from the sea did not directly modified the physico-chemical conditions in the bottom horizons of the studied mangrove sediments. These observations then strongly suggest that the significant fraction of Ni sorbed at the surface of pyrite does not result from dissolution/precipitation cycles of Ni-bearing pyrite that could have been generated upon partial re-oxidation of these bottom horizons. This fraction of Ni sorbed at the surface of pyrite is then considered to result from the downward percolation of dissolved Ni from the overlying re-oxidation front. This hypothesis is in agreement with the already reported affinity of Ni and other divalent cations for the surface of Fe(II)-sulfides (Kornicker and Morse, 1991; Parkman et al., 1999). It is also in agreement with the significant lower Ni concentration measured in the solid fraction of the intermediate horizons (i.e. at the re-oxidation front), compared to that measured in the solid fraction of the bottom horizons (*Figure VI-5d*). This latter observation suggest that, although it reduces the storage capacity of the sediments at the reactive front, the re-oxidation of the studied mangrove after

isolation from the sea strongly amplifies the storage capacity of the bottom anoxic/suboxic horizons towards Ni through a combination of co-precipitation with Fe(II)-sulfides and sorption at the surface of these mineral species.

VI-B-5. CONCLUDING REMARKS

The results of this study indicate that the re-oxidation of former reduced mangrove sediments in response to their isolation from the sea can lead to a large release of metals in the pore-waters. This release is especially important at the re-oxidation front where former Fe(II)-sulfides are strongly oxidized and precipitation of secondary Fe(III)-oxyhydroxides generates very acidic conditions. In this context, the dissolved metals move downward in the underlying anoxic horizons where they are trapped upon interaction with Fe(II)-sulfides (either incorporation within the structure or sorption at the surface). This study then emphasizes the importance of Fe(II)-sulfides for mitigating the dispersion of metals in former mangrove sediments that oxidized after their isolation from the sea. However, the efficiency of this mitigation is strongly dependant on the stability of the anoxic/suboxic conditions in the bottom horizons, which means that it might be significantly decreased for long-term isolation from the sea. Moreover, reverse situations with re-connection of the mangrove sediments with the sea might also yield an increased mobility of metals. This increased mobility of metals might be due to the restoration of reducing conditions in oxidized surface horizons, as already demonstrated for tidally re-inundated degraded acid sulfate soils wetlands (Claff et al., 2011). It could also simply results from an increased in the ionic strength of the pore-waters that would yield a competitive desorption of metals from Fe(II)-sulfides in the bottom non-oxidized horizons, as already described by Wong et al. (2010 ; 2013). All these observations emphasize the need for further long-term monitoring of mangrove sediments after isolation from the sea in order to evaluate the actual consequences of this anthropogenic forcing on the metals mobility at the land-sea interface.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by Koniambo Nickel SAS (KNS), within the framework of a project aimed at understanding the biogeochemical behavior of metals in the sediments of mangroves from New Caledonia. The access to the studied site was greatly facilitated by Sylvain Capo (KNS-XTRATA), Andy Wright (KNS) and Jacques Loquet (President of The Koniambo Environmental Committee). Laure Cordier and Mickael Tharaud (LGE, Paris Diderot/IPGP) are acknowledged for ICP-AES and ICP-MS measurements, respectively. The authors wish to thank Imene Esteve for help during SEM observations and SEM-EDS analyses and Ludovic Delbes for handling the X-ray diffraction equipment under anoxic conditions. The technical staffs at SSRL (Stanford, USA), ESRF (Grenoble, France), SOLEIL (Saclay, Paris) and ELETTRA (Trieste, Italy) are greatly acknowledged for technical support during XAS measurements.

SUPPORTING INFORMATION

Fe and Ni behavior during re-oxidation of former mangrove sediments in response to isolation from the sea (Dumbea Bay, New Caledonia)

Vincent Noël[1,2], Farid Juillot[1,3], Guillaume Morin[1], Cyril Marchand[3], Georges Ona-Nguema[1], François Prévot[4], Eric Viollier[4], Fabien Maillot[1], Jessica Brest[1], John Bargar[5], Gregory Marakovic[2] and Gordon Brown[5,6]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590, CNRS, UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
[2] Koniambo Nickel SAS (KNS), B.P.679, 98860 Koné, Nouvelle Calédonie
[3] Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UR 206/UMR 7590 IMPMC, 98848 Nouméa, New Caledonia
[4] Laboratoire de Géochimie des Eaux, UMR 7154, Université Paris Diderot, Paris 7 and IPGPG, Bâtiment Lamark, Case Postale 7052, 75205 Paris cedex 13, France
[5] Stanford Synchrotron Radiation Laboratory2575 Sand Hill Road, Menlo Park, California, 94025, USA
[6] Department of Geological & Environmental Sciences, Stanford University, Stanford CA 94305-2115, USA

to be submitted to

Science of the Total Environment

Table VI-SI-1: *pH, Eh(mV), salinity (g/L), and total Organic Carbon (TOC) in the N_2-dried mangrove sediments, and nitrates in pore-waters.*

Sample (cm)	pH	Eh (mV)	Salinity (g/L)	TOC (%)	Nitrates (mg/L)
2	5.1700	298.00	24.500		
5	4.2800	376.00	24.500	5.635	3561
10	3.5100	457.00	20.500	7.356	5185.7
15	4.0700	435.00	21.500	6.164	2682.2
20	3.4200	474.00	15.000	2.367	1866.9
25	3.0900	486.00	30.000	5.1615	1188
30	2.9300	449.00	35.000	5.572	1823.7
40	2.9800	380.00	32.500	4.6625	1704.8
45	3.2300	354.00	37.000		1722.9
50	3.9100	322.00	44.000	9.025	1444.2
55	5.2700	267.00	40.500		2463.2
60	5.5300	179.00	40.000	8.116	1237.1
65	5.6000	127.00	40.000		
70	5.8600	110.00	38.000	6.503	1080.3

Table VI-SI-2: *Dissolved Ni, and dissolved Fe(II), Fe(III), and Fe_{Total}, and the dissolved $SO4^{2-}/Cl^-$ molar ratio (blue line) in pore-waters, and concentration of dissolved Ni and Fe in the N_2-dried mangrove sediments.*

Sample (cm)	Ni (µmol/L)	Fe(II) (mmol/L)	Fe(III) (mmol/L)	Fe (mmol/L)		SO_4^{2-}/Cl^-		Ni (ppm)	Fe (%)
5	68.474	3.3088	42.094	0.045402		0.16473		2765.5	16.167
10	175.17	75.508	28.755	0.10426		0.16074		3148.0	14.167
15	460.34	48.194	5.7739	0.053968		0.16063		2624.3	17.500
20	593.17	270.95	0.0000	0.27095		0.16151		910.83	29.167
25	719.04	336.12	0.0000	0.33612		0.15807		721.50	11.000
30	531.29	9122.3	1135.3	10.258		0.17863		1429.3	14.000
40	274.72	14448	9023.2	23.471		0.20347		1467.2	17.000
45	133.91	29926	0.0000	29.926		0.20311			
50	76.475	14115	0.0000	14.115		0.16650		6044.3	8.3833
55	167.16	14927	0.0000	14.927		0.17621			
60	51.126	33147	0.0000	33.147		0.19800		4214.2	9.6333
70	129	8980.2	0.0000	8.9802		0.15336		3431.0	9.0167

Table VI-SI-3: *Results of the Principal Component Analysis (PCA) performed on the Fe K-edge EXAFS spectra from the 10 bulk samples analyzed*

Component	Eingenvalue	Variance	Cum. Var.[a]	IND[b]
1	136.59	0.51	0.51	0.28438
2	87.564	0.327	0.837	0.08431
3	16.957	0.063	0.901	0.06352
4	7.515	0.028	0.929	0.06713
5	6.434	0.024	0.953	0.06646
6	4.349	0.016	0.969	0.07026
7	2.699	0.01	0.979	0.08918
8	2.047	0.007	0.987	0.12751
9	1.266	0.004	0.991	0.2708
10	1.189	0.004	0.996	0.9655
11	0.965	0.003	1	NA

[a] *Cumulative variance.*
[b] *Indicator function (Malinowski, 1977).*

Table VI-SI-4: *Results of the Target Transformation performed on the Fe K-edge EXAFS spectra from various model compounds using the first three components obtained by the PCA procedure (Table VI-SI-3). The Fe-clays model compound corresponds to a Ni-bearing illite-nontronite-serpentine combination with 30/27/43 respective proportions.*

References	$NSSR_{TT}^{(1)}$
Goethite	0.01989
Pyrite	0.04799
Fe-Clays	0.05918
Illite	0.07882
Schwertmannite	0.08451
Nontronite	0.08514
Akaganeite	0.15987
Ferrihydrite 2L	0.17647
Lepidocrocite	0.24846
Oxidized vivianite	0.28215
Biotite	0.32592
Fe_3PO_4	0.32917
Fe(III)-Humate	0.37805
Maghemite	0.48832
Fe-bearing vermiculite	0.52497
Hematite	0.56407
Magnetite	0.57643
Fe-bearing serpentine	0.61527
Vivianite	0.66884
Mackinawite	0.68525
Greigite	0.70818
Green rust Cl^-	0.79228
Chlorite	0.89424
Fe-bearing phlogopite	0.91587
Siderite	0.96952

[(1)] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Table VI-SI-5: *NSSR improvement of the LC-LSF fits performed on the Fe K-edge EXAFS spectra with the first two components (Fe-bearing serpentine-illite-nontronite combination with 43/30/27 respective proportions and goethite), with the addition of iron oxyhydroxides. Schw: schwertmannite; Aka: akaganeite; Fh: ferrihydrite; Lp: lepidocrocite; Mh: maghemite; Hem: hematite.*

Depth	With 2 first compounds	Addition of Schw		Addition of Aka		Addition of Fh		Addition of Lp		Addition of Mh		Addition of Hem	
	NSSR[(1)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]
05 cm	0.0240	0.0211	12	0.0211	12	0.0170	29	0.0240	0	0.0195	19	0.0240	0
10 cm	0.0208	0.0194	7	0.0187	10	0.0146	30	0.0208	0	0.0169	19	0.0208	0
15 cm	0.0402	0.0342	15	0.0311	23	0.0206	49	0.0396	1	0.0284	29	0.0402	0
20 cm	0.0239	0.0239	0	0.0239	0	0.0239	0	0.0239	0	0.0239	0	0.0239	0
25 cm	0.0412	0.0311	25	0.0307	25	0.0311	25	0.0288	30	0.0326	21	0.0412	0
30 cm	0.0195	0.0181	7	0.0164	16	0.0163	16	0.0195	0	0.0165	15	0.0192	2
40 cm	0.0525	0.0525	0	0.0525	0	0.0521	1	0.0518	1	0.0523	0	0.0525	0

[(1)] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Table VI-SI-6: *Quantitative results of the best LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Fe K-edge EXAFS data of the studied mangrove sediment samples, expressed as the relative proportion of the selected model compounds. Gt: goethite; Fh: ferrihydrite; Py: pyrite. The Fe-clays model compound corresponds to a Fe-bearing illite-nontronite-serpentine combination with 30/27/43 respective proportions.*

Profondeur (cm)	Fe-Gt	Fe-Fh	Fe-Clays	Fe-Py	Sum	NSSR[(1)]
5	60	20	22	-	102	1.71 10^-2
10	45	30	24	-	99	2.06 10^-2
15	67	19	17	-	103	1.46 10^-2
20	76	10	10	-	96	2.29 10^-2
25	46	25	39	-	110	3.11 10^-2
30	64	13	19	-	96	1.63 10^-2
40	69	10	14	-	93	5.21 10^-2
50	-	-	34	55	89	7.48 10^-2
60	-	-	10	87	97	8.03 10^-2
70	-	-	14	77	91	8.15 10^-2

[(1)] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

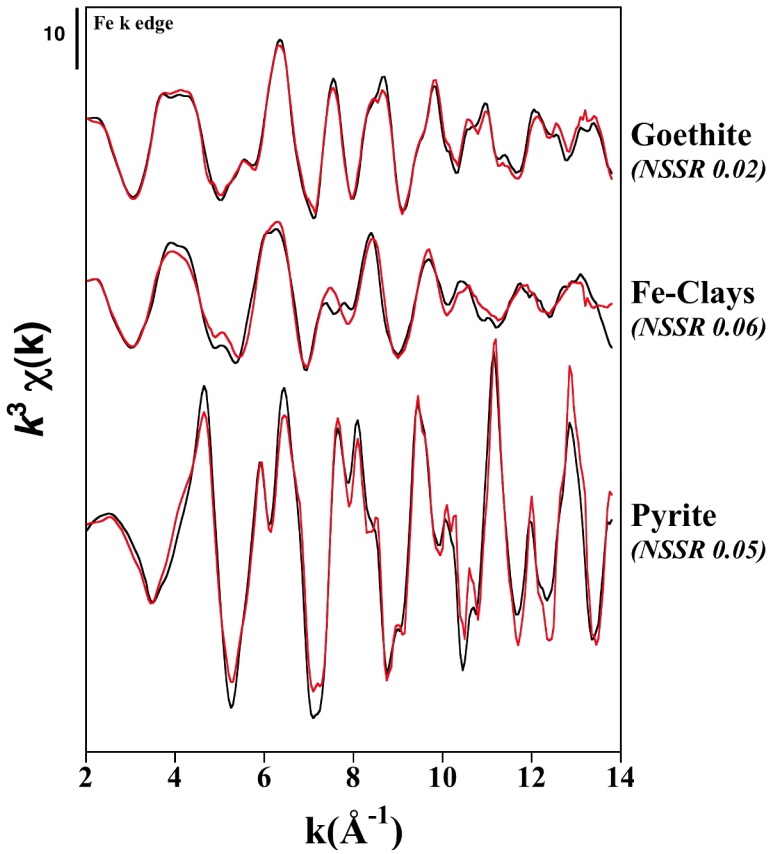


Figure VI-SI-1: *Fe K-edge EXAFS spectra of selected Fe model compounds (black) and their corresponding target transforms (red, Table VI-SI-2) calculated with the first 3 components obtained by the PCA procedure performed on the experimental EXAFS spectra of the 10 studied sediment samples (Table VI-SI-1).*

Table VI-SI-7: *Quantitative results of the best LC-LSF fits performed on the k^3-weighted Ni K-edge EXAFS data of the studied mangrove sediment samples, expressed as the relative proportion of the selected model compounds. Gt: goethite; Py: pyrite. The Ni-clays model compound corresponds to a Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective proportions. The Ni-pyrite contains 1% mol Ni and the Ni-rich pyrite contains 10% mol Ni.*

rofondeur (cm)	% Ni-Gt	% Ni-Clays	% Ni-sorbed Py	Ni-Py	Ni-rich Py	Sum	NSSR (1)
5	33	72	-	-	-	105	3.66.10^-2
10	34	69	-	-	-	103	2.95.10^-2
25	29	71	-	-	-	100	5.81.10^-2
30	20	42	36	-	-	98	4.18.10^-2
40	24	32	42	-	-	98	6.06.10^-2
50	-	-	50	10	36	96	6.38.10^-2
70	-	32	41	28	11	112	3.69.10^-2

(1) Calculated as $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

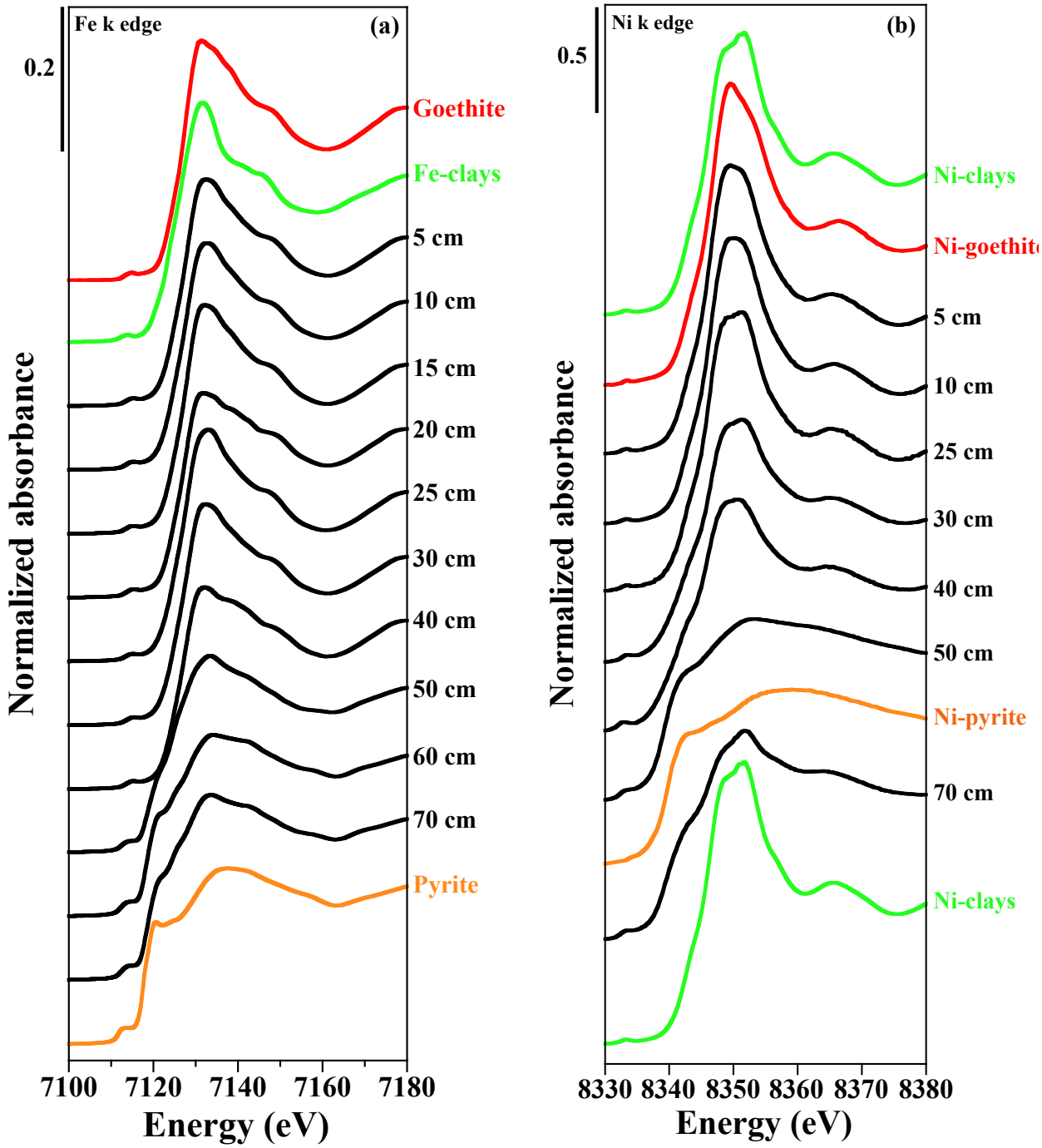


Figure VI-SI-2: *Fe K-edge (a) and Ni K-edge (b) XANES spectra of the studied mangrove sediment samples. The XANES spectra of the model compounds used for the LC-LSF analysis of EXAFS data are displayed above and below the mangrove sediment data.*

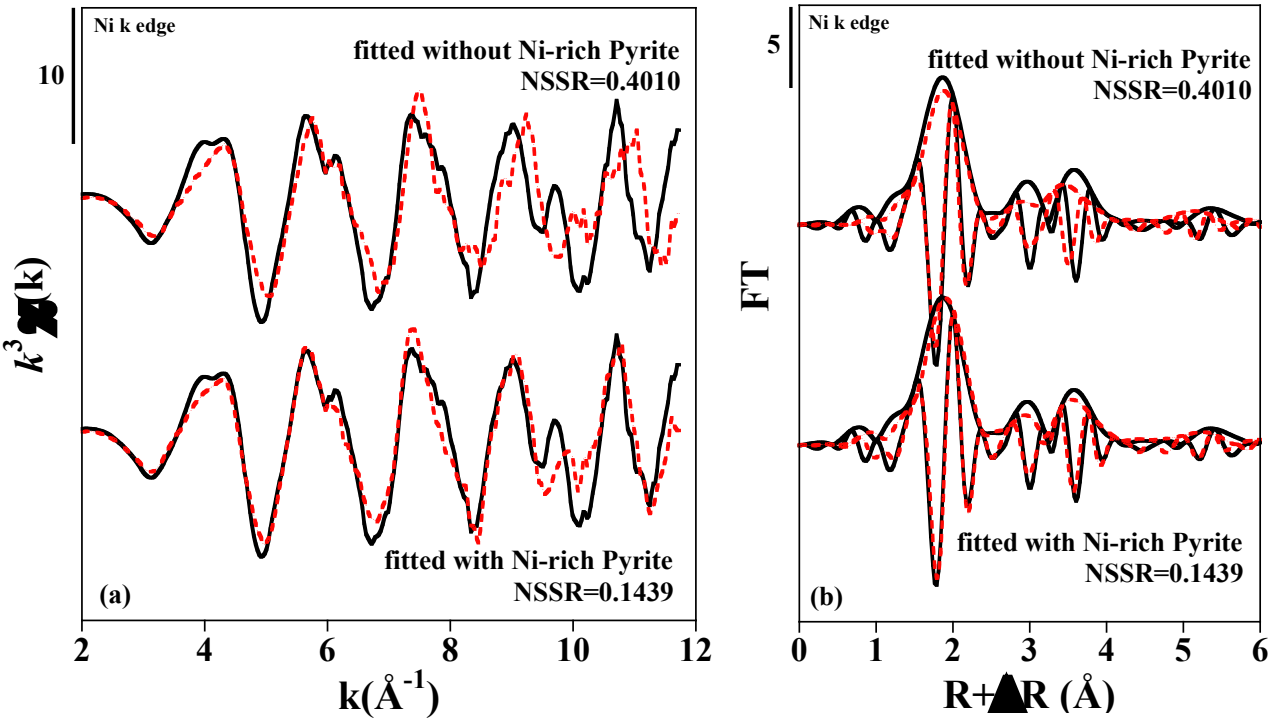


Figure VI-SI-3: *Two Linear Combination Fitting solutions for the Ni K-edge EXAFS spectra of sample at 50 cm of studied sediment core. These LC-LSF fits include Fe-Pyrite, as model compounds spectra with or without additional Ni-rich Pyrite (a). Corresponding Fourier Transform are shown (b). Experimental spectra and LC-LSF fit curves are displayed as black and red solid lines, respectively.* $NSSR = \Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$. *The Ni-pyrite contains 1% mol Ni and the Ni-rich pyrite contains 10% mol Ni.*

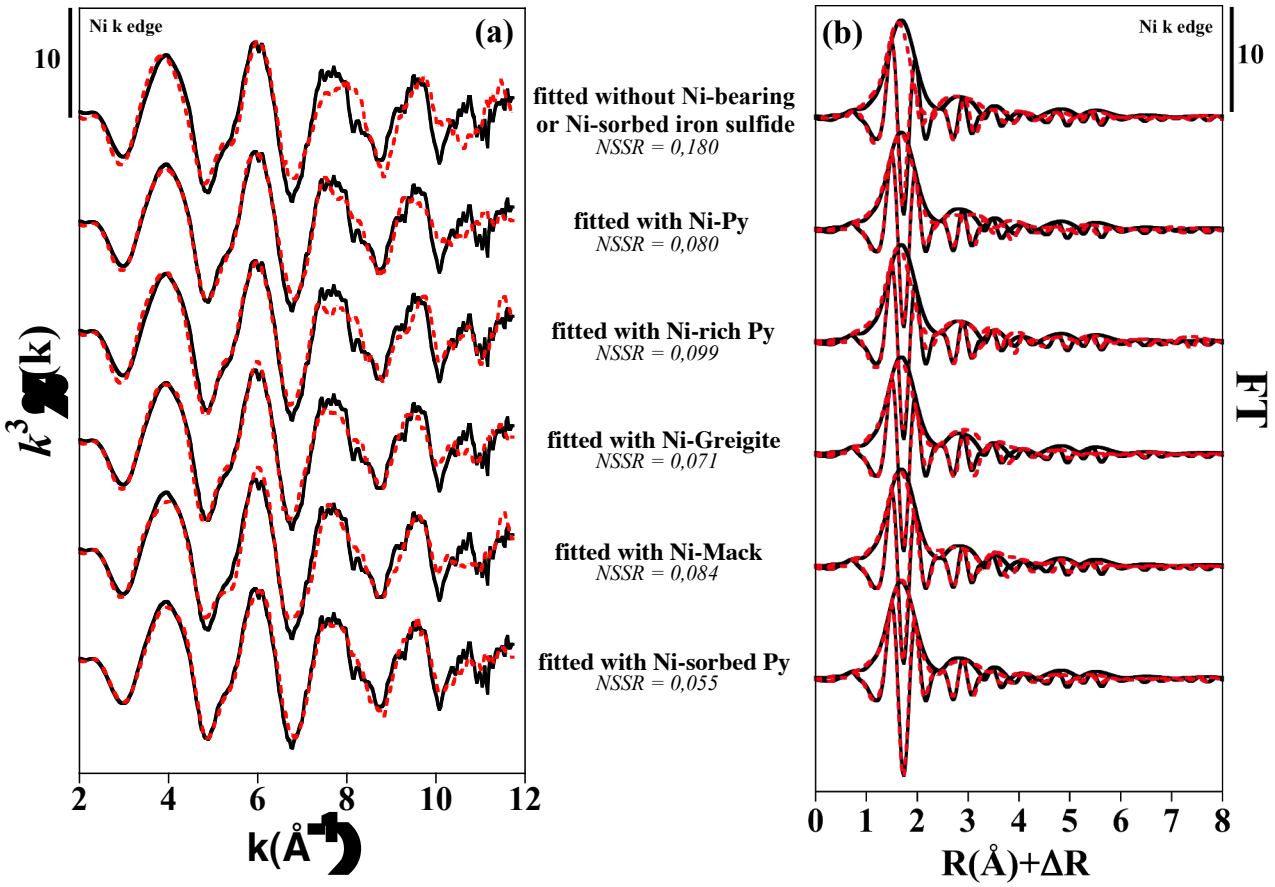


Figure VI-SI-4: *Ni K-edge EXAFS spectra (a) and their corresponding Fourier Transforms (b) for six different LC-LSF fits performed on the sample collected at 30 cm depth. These LC-LSF fits include Ni-goethite and a Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective contributions as the common model compounds spectra, with or without additional Ni-bearing and Ni-sorbed sulfides. Experimental spectra and LC-LSF fit are displayed as black and red solid lines, respectively. The iron sulfides used were selected on the basis of their improvement towards the NSSR of the LC-LSF fits (Table VI-SI-8).*

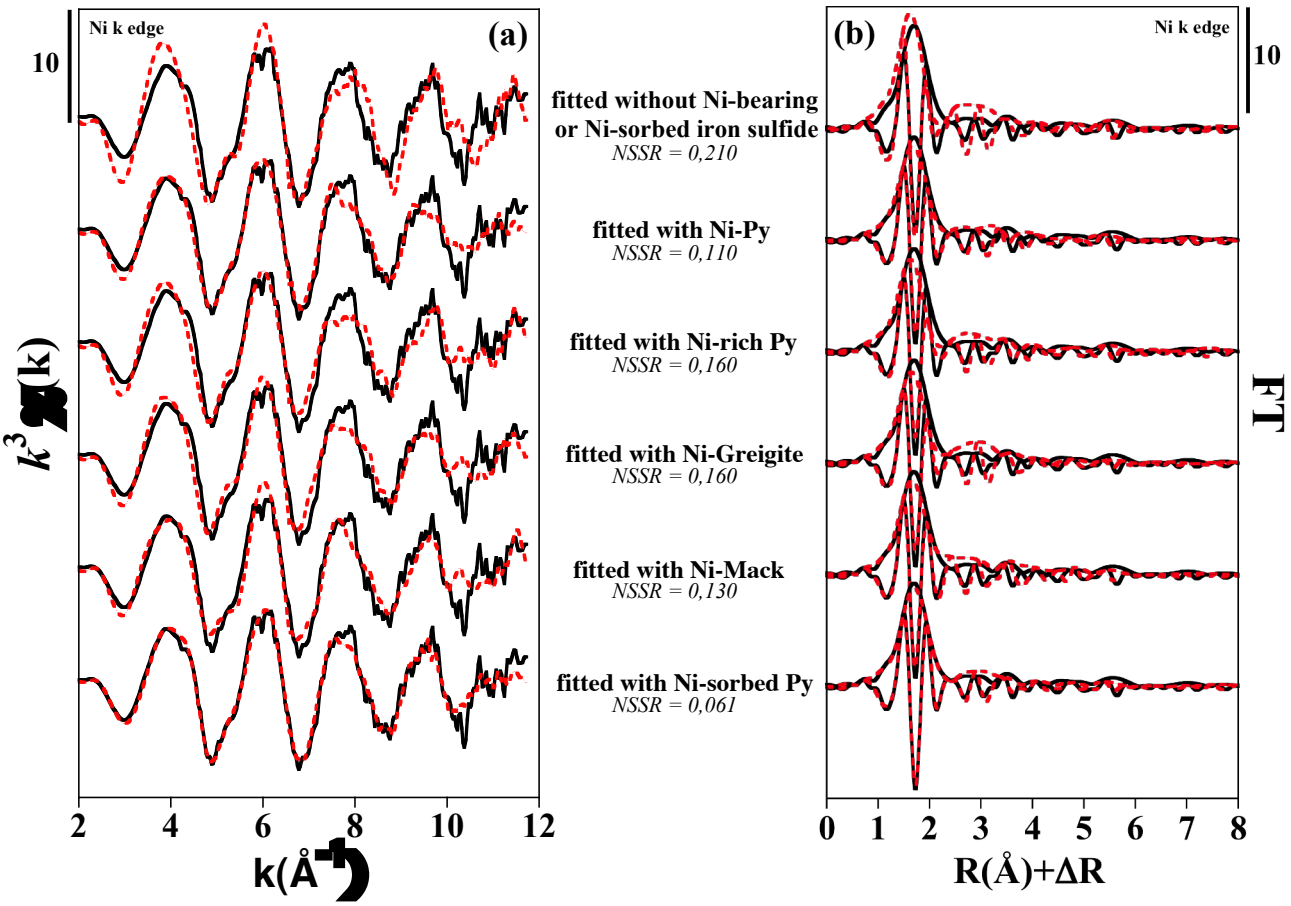


Figure VI-SI-5: *Ni K-edge EXAFS spectra (a) and their corresponding Fourier Transforms (b) for six different LC-LSF fits performed on the sample collected at 40 cm depth. These LC-LSF fits include Ni-goethite and a Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective contributions as the common model compounds spectra, with or without additional Ni-bearing and Ni-sorbed sulfides. Experimental spectra and LC-LSF fit are displayed as black and red solid lines, respectively. The iron sulfides used were selected on the basis of their improvement towards the NSSR of the LC-LSF fits (Table VI-SI-8).*

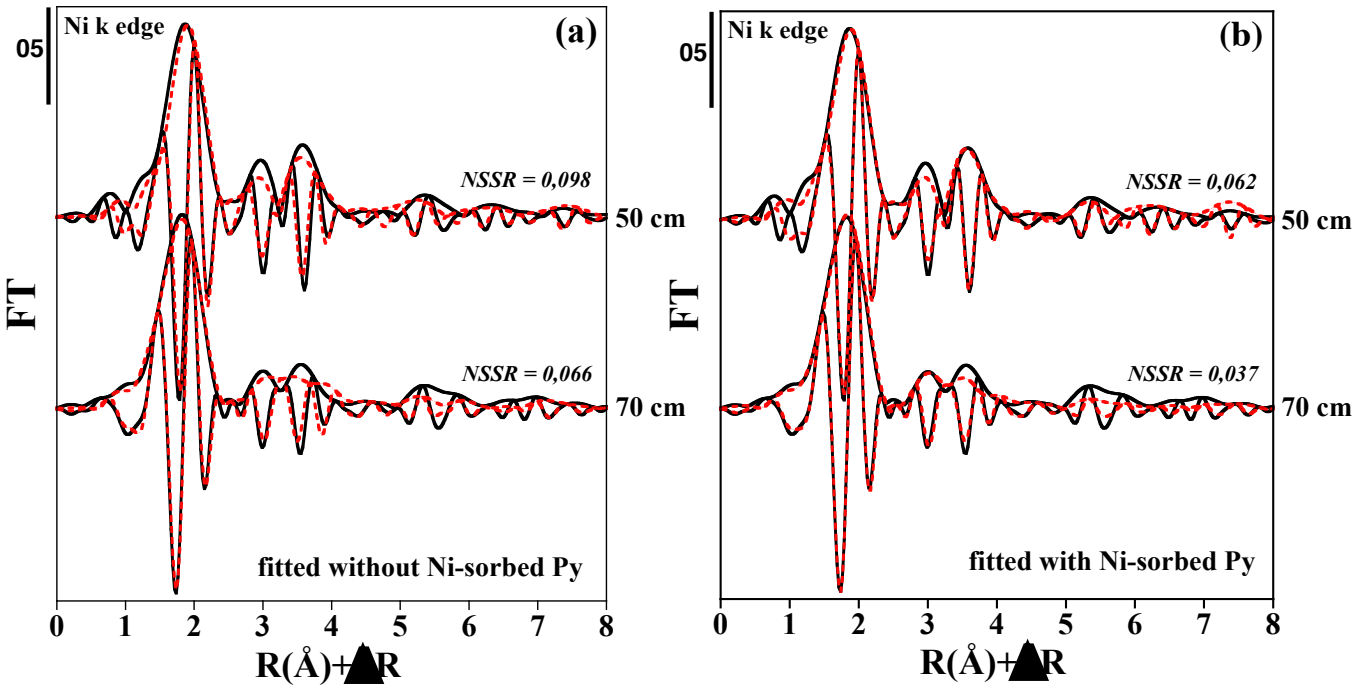


Figure VI-SI-6: *Two Linear Combination Fitting solutions for the Ni K-edge EXAFS spectra of mangrove sediments samples collected in lower unit. The LC-LSF fits include Ni-bearing montmorillonite-serpentine-talc 62/22/16 combination, Ni-pyrite contains 1% mol Ni and Ni-rich pyrite contains 10% mol Ni, as model compounds spectra with (a) or without (b) additional Ni-sorbed pyrite (Py). Experimental k^3-weighted EXAFS functions (black lines) and LC-LSF fits (red lines) of Fe K-edge EXAFS spectra of the bulk sediment samples.*

Table VI-SI-8: *NSSR improvement of the LC-LSF fits performed on the Ni K-edge EXAFS spectra with the first two components (montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective contribution and Ni-goethite), with the addition of Ni-bearing and Ni-sorbed sulfides. The iron and nickel sulfides used were selected on the basis of the E0 shift observed on the XANES spectra for the samples collected at 30 cm and 40 cm depth. (Figure VI-12b). Py: pyrite; Mack: mackinawite; Gluth: gluthation; Cyst: cysteine. The Ni-poor pyrite contains 1 mol% Ni and the Ni-rich pyrite contains 10 mol% Ni.*

Depth	With 2 first compounds	Addition of Ni-Py		Addition of Ni-rich Py		Addition of Ni-Greigite		Addition of Ni-Mack		Addition of NiS		Addition of NiS_2	
	NSSR[(1)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]
30 cm	0.180	0,080	56	0.099	45	0.071	60	0.084	53	0.140	22	0.132	27
40 cm	0.210	0,110	48	0.160	24	0.160	24	0.130	38	0.110	48	0.210	0

Depth	With 2 first compounds	Addition of Ni-sorbed Py		Addition of Ni-Gluth		Addition of Ni-Cyst	
	NSSR[(1)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]
30 cm	0.180	0.055	70	0.180	0	0.180	0
40 cm	0.210	0.061	71	0.210	0	0.210	0

[(1)] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Table VI-SI-9: *NSSR improvement of the LC-LSF fits performed on the Ni K-edge EXAFS spectra with the first three components (montmorillonite-serpentine-talc combination with 62/22/16 respective contribution, Ni-poor pyrite and Ni-rich pyrite), with the addition of Ni-bearing and Ni-sorbed sulfides or of Ni-bearing and Ni-sorbed iron oxyhydroxides. The Ni-poor pyrite contains 1 mol% Ni and the Ni-rich pyrite contains 10 mol% Ni. Mack: mackinawite; Py: pyrite; Gluth: gluthation; Cyst: cysteine; Ct: citrate; Fh: ferrihydrite; Gt: goethite.*

Depth	With 3 first compounds	Addition of Ni-Greigite		Addition of Ni-Mack		Addition of NiS		Addition of NiS_2		Addition of Ni-sorbed Py		Addition of Ni-Gluth	
	NSSR[(1)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]
50 cm	0.140	0.140	0	0.128	9	0.089	37	0.140	0	0.064	54	0.100	29
70 cm	0.061	0.061	0	0.061	0	0.05	18	0.061	0	0.037	39	0.049	20

Depth	With 3 first compounds	Addition of Ni-Cyst		Addition of Ni-Cit		Addition of Ni-Gt		Addition of Ni-Fh		Addition of Ni-sorbed Gt	
	NSSR[(1)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]	NSSR[(1)]	%[(2)]
50 cm	0.140	0.130	7	0.110	21	0.128	10	0.115	18	0.110	21
70 cm	0.061	0.058	5	0.061	0	0.061	0	0.061	0	0.061	0

[(1)] *Calculated as* $\Sigma(k^3\chi_{exp}-k^3\chi_{fit})^2/\Sigma(k^3\chi_{exp})^2$

Chapitre VII : Conclusion générale et perspectives

Chapitre VII : Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectifs de déterminer la spéciation et la cristallochimie du fer et du nickel dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie, afin de mieux comprendre d'une part, la capacité de cet écosystème à être un puits ou une source d'éléments traces métalliques vis-à-vis du lagon, et d'autre part, de déterminer l'influence des activités minières sur la dynamique naturel de ces éléments au sein de la mangrove.

L'étude été menée en aval de massifs ultrabasiques, sources importantes d'éléments métalliques. Un premier site d'étude, situé en aval du massif du Koniambo (mangrove de « Creek Coco », baie de Vavouto) a été sondé afin d'étudier le cycle biogéochimique naturel des éléments métalliques, en l'absence de toute influence anthropique (cf. Chapitre II, *Figure II-1.c, Figure II-2.a*). Le fonctionnement de cette mangrove a ensuite été comparée à celui d'une mangrove sous influence de l'activité minière (mangrove de « Creek Mine », baie de Vavouto ; *Figure II-1.c, Figure II-2.b*). Un dernier site a été sélectionné afin d'étudier le devenir du Fe et du Ni piégés dans les sédiments de mangrove sous influence minière, suite à une oxydation importante du substrat (baie de Dumbea ; *Figure II-3*).

VII-A. Schémas conceptuels des cycle du Fe et du Ni dans les sédiments de mangrove

La mangrove de Nouvelle-Calédonie est divisée en trois zones qui se développent parallèlement au trait de côte : les tannes, les zones à *Avicennia* et les zones à *Rhizophora* (cf. Chapitre I-C-1, *Figure I-3*). Chacune de ces zones se distingue par les propriétés physico-chimiques de leurs sédiments (teneur en eau, salinité, pH, Eh, TOC ; cf. Chapitre III, *Figure III-2*). Ces propriétés influencent directement le cycle biogéochimique des éléments métalliques. La distribution et la fréquence de ces cycles dépendent de la position physiographique le long de l'estran, ainsi que du type de palétuviers. Le long de l'estran, de l'intérieur des terres vers le front de mer (*Figure VII-1*), nous caractérisons à marée basse :

- Les tannes (*salt flat*) : ces sédiments principalement oxiques et/ou suboxiques (cf. Chapitre III, *Figure III-2.b*), sont caractérisés par de faibles transformations minéralogiques (Cf Chapitre III, *Figure III-4-b*).

- Les zones à *Avicennia* : ces sédiments sont caractérisés par la mise en place de conditions anoxiques (Cf Chapitre III, *Figure III-2-c*). La variation des conditions oxiques

à suboxiques de surface, peut s'étendre plus ou moins profondément en fonction de la teneur en oxygène diffusée par le système racinaire des *Avicennia* cf. Chapitre I-A-3 ; McKee *et al.*, 1988).

- Les zones à *Rhizophora* : ces sédiments sont caractérisés par des conditions anoxiques dès 5 centimètres de profondeur (cf. Chapitre III, *Figure III-2.e*).

Cependant, la dynamique des marées est susceptible de modifier temporairement les conditions d'oxygénation, en particulier lors de l'apport d'eau de mer saturée en oxygène à la marée montante (Caetano et al., 1997). Les conditions anoxiques peuvent alors de nouveau se rétablir en quelques heures (Canfield et al., 1992). Ce phénomène contribue fortement à l'intensification du cycle de précipitation/dissolution et/ou d'adsorption/désorption ; plus la zone est susceptible d'être balayée par les marées (comme les sédiments à *Rhizophora*, *Figure I-2* ; Baltzer et al. 1969), plus ce phénomène s'intensifie. C'est à ce processus que nous attribuons l'ensemble des observations suggérant l'existence d'un gradient de la fréquence du cycle d'oxydoréduction, diminuant le long de l'estran des zones à *Rhizophora* aux tannes, en passant par les zones à *Avicennia* (*Figure VII-1*).

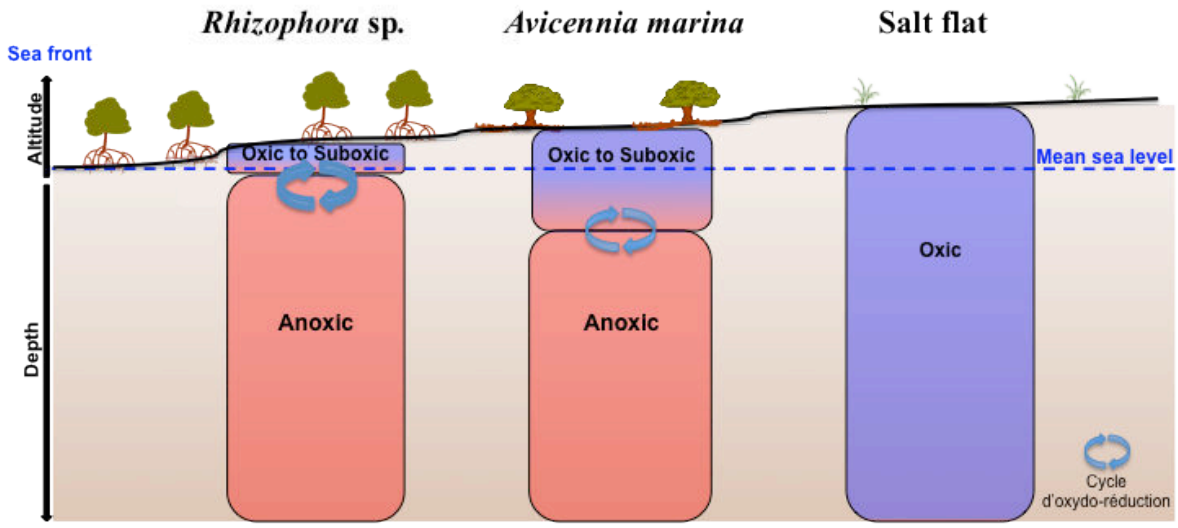


Figure VII-1 : *Schématisation d'un profil latéral de mangrove le long de l'estran, représentant les conditions redox en fonction de la profondeur et l'intensité des cycles d'oxydoréduction associés, pour chacune des zones constituant la mangrove.*

Le comportement du Fe (cf. Chapitre III) et du Ni (cf. Chapitre IV) au sein des sédiments de mangrove, est directement dépendant de ces cycles d'oxydoréduction. L'ensemble des résultats du cycle du Fe et du Ni obtenus au cours de cette thèse de Doctorat, est résumé sous

la forme d'un schéma conceptuel, décomposé en trois parties : i) le cycle du Fe permettant de caractériser les transformations minéralogiques et les processus biogéochimiques associés ; ii) le cycle du Ni ciblant l'implication de ces processus sur le comportement de cet ETM potentiellement toxique, le plus abondant dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie ; et enfin iii) le suivi à plus grande échelle de l'effet de l'exploitation minière, puis de l'oxydation importante, sur le devenir du Fe et du Ni dans ces sédiments.

VII-A-1. Cycle biogéochimique naturel du Fe dans les sédiments de mangrove

La sédimentation détritique est à l'origine de l'apport de minéraux porteurs de Fe. Les diffractions des rayons X montrent que les minéraux hérités issus de l'altération des massifs ultrabasiques sont essentiellement constitués de phyllosilicates et de goethites (cf. Chapitre III, *Figure III-4*). La goethite, ainsi que les oxyhydroxydes ferriques néoformés dans le sédiment en conditions oxiques (*e.g.* : lepidocrocite, ferrihydrite ; et probablement un peu de goethite ; *Figure III-6*), sont clairement les phases les plus sensibles aux cycles d'oxydoréduction (*Figure VII-2*).

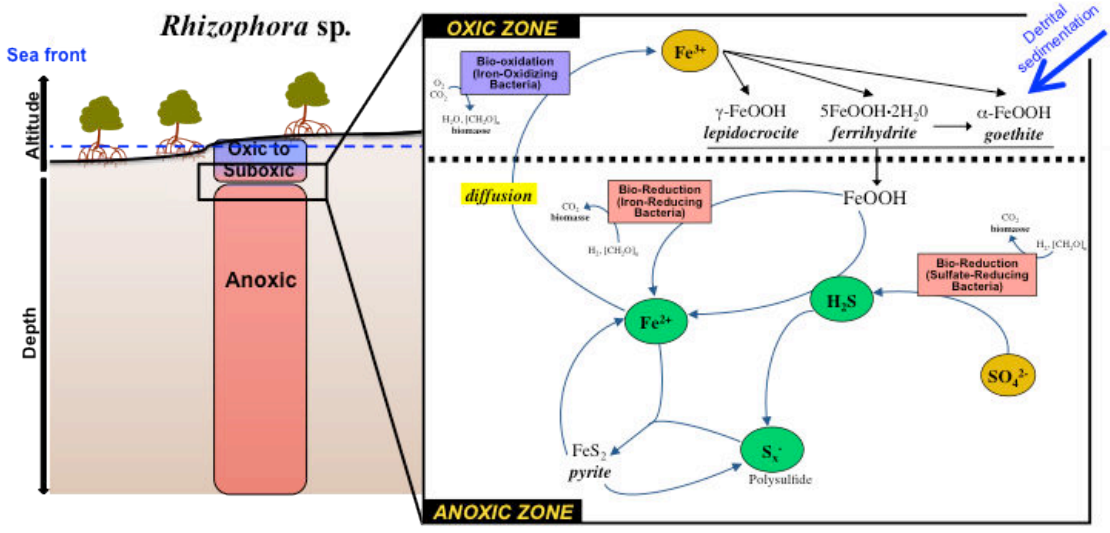


Figure VII-2 : *Présentation générale du cycle du Fe à l'interface oxique-anoxique du sédiment*

En conditions anoxiques, une partie des oxyhydroxydes ferriques sont susceptibles d'être réduits, soit par l'activité des bactéries ferri-réductrices, soit par la réaction chimique de Fe(III) avec H_2S résultant de l'activité des bactéries sulfato-réductrices (Wei et al., 1996 ; Rickard et al., 2007). Le Fe(II) ainsi produit précipite avec les polysulfures sous forme de

pyrite (*Figure VII-3*) ; ce processus de pyritisation peut également conduire à la précipitation d'autres sulfures de fer (mackinawite, pyrrhotite, greigite ; Morse et Wang 1997 ; Donald et Southam 1999). Ces derniers ne sont pas représentés ici puisqu'ils sont considérés comme des phases minérales mineures en raison du fait qu'ils sont sous le seuil de détection de la spéciation EXAFS (cf. Chapitre III ; *Figure III-6*).

Une oxygénation partielle du sédiment peut se produire par introduction d'oxygène dans le sédiment, soit i) par bioturbation (Ferreira et al., 2007), soit ii) par diffusion de l'oxygène par le système racinaire des palétuviers (Kristensen et al., 2008), ou alors iii) par les va-et-vient des marées (Caetano et al., 1997). L'oxygénation partielle du sédiment, a pour conséquence d'oxyder les sulfures de fer tels que les pyrites, libérant ainsi le Fe(II) qui peut s'oxyder en Fe(III) en présence de bactéries ou non (*Figure VII-4*). Le Fe(III) peut ensuite précipiter pour former des oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite, la lepidocrocite et la goethite. Les oxyhydroxydes de fer mal cristallisés, telle que la ferrihydrite peuvent se transformer en phase cristalline plus stable, telle que de la goethite (*Figure VII-4*).

La répétition des cycles de dissolution/précipitation génère successivement des sulfures de fer et des oxyhydroxydes de fer. Seules des conditions stables permettent la croissance cristalline des pyrites, ou la transformation des oxyhydroxydes de fer mal cristallisés en phases plus stables, donc plus cristallines. Plus le cycle d'oxydoréduction est répété, moins les phases peuvent se développer. La plus forte proportion des oxyhydroxydes de fer amorphes observés par spéciation quantitative des spectres EXAFS au seuil du Fe (cf. Chapitre III, *Figure III-6*), sous *Rhizophora* peut être due à une plus forte instabilité des conditions redox causée par une plus forte répétition des cycles de précipitation/dissolution. L'hypothèse retenue est la fréquence du cycle des marées. En effet, les sédiments à *Rhizophora* sont régulièrement brassés par les marées (quelques heures par jours), tandis que les sédiments qui se développent sous *Avicennia* ne sont immergés que quelques heures par semaine/mois (Baltzer et al., 1969).

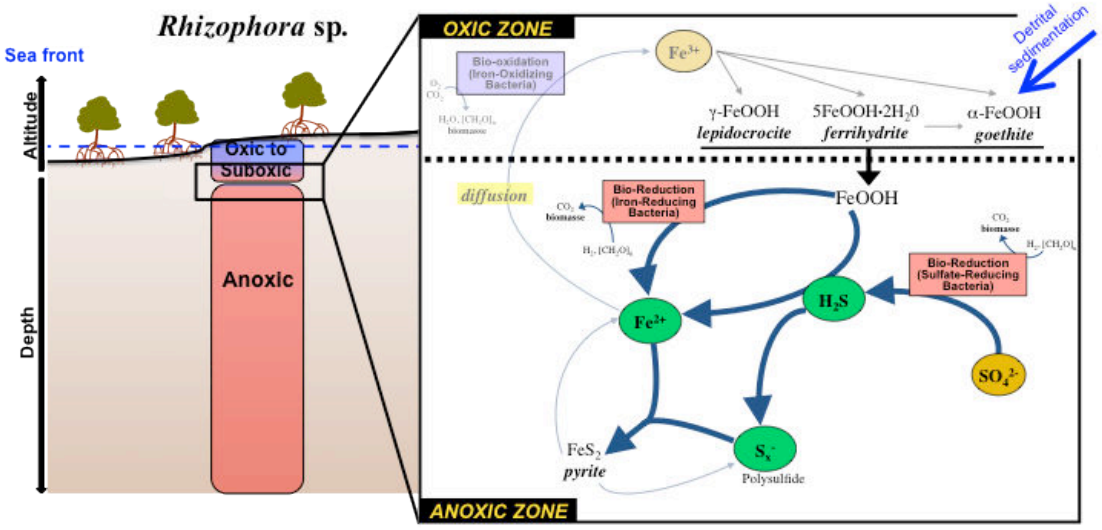


Figure VII-3 : *Processus biogéochimique de réduction des oxydes de fer en conditions anoxiques.*

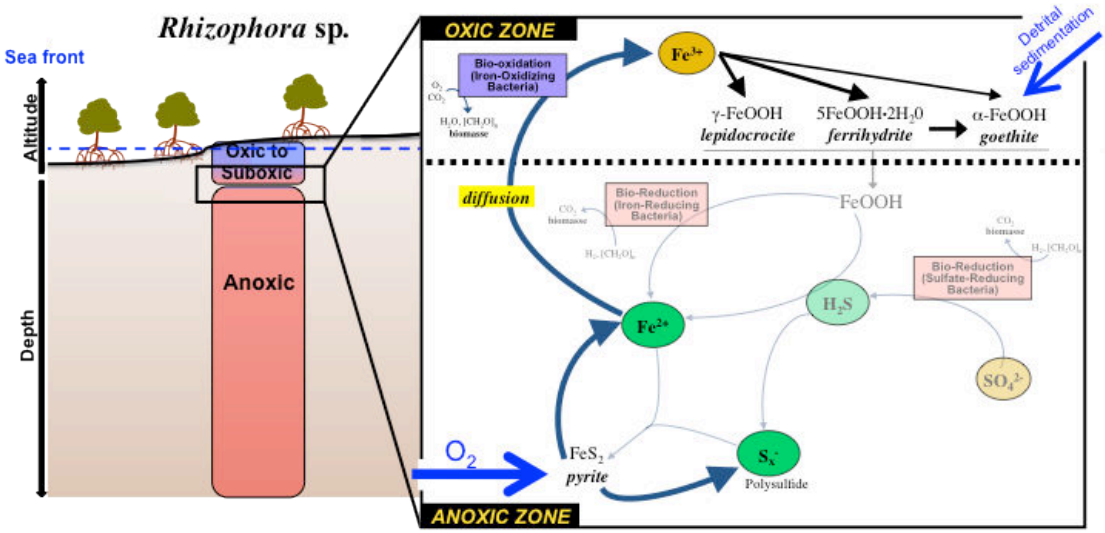


Figure VII-4 : *Processus biogéochimique d'oxydation partielle des phases ferreuses.*

VII-A-2. Cycle biogéochimique naturel du Ni dans les sédiments de mangrove

Les minéraux porteurs de nickel, hérités de l'altération des massifs ultrabasiques sont, tout comme pour le fer, sont essentiellement des phyllosilicates et des goethites (cf. Chapitre IV, *Figure IV-3*). Comme nous l'avons vu précédemment à travers l'étude du cycle biogéochimique du fer, la goethite et les autres oxyhydroxydes de fer néoformés, porteurs de Ni, sont susceptibles de subir des transformations biotiques et abiotiques sous des conditions réductrices, conduisant à la libération de Ni dans les eaux porales (*Figure VII-5*). Les analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) montrent que le Ni

ainsi libéré est préférentiellement piégé au sein de la structure des pyrites, en cours de précipitation, mais il est également en partie piégé par complexation avec la matière organique (*Figure VII-5*).

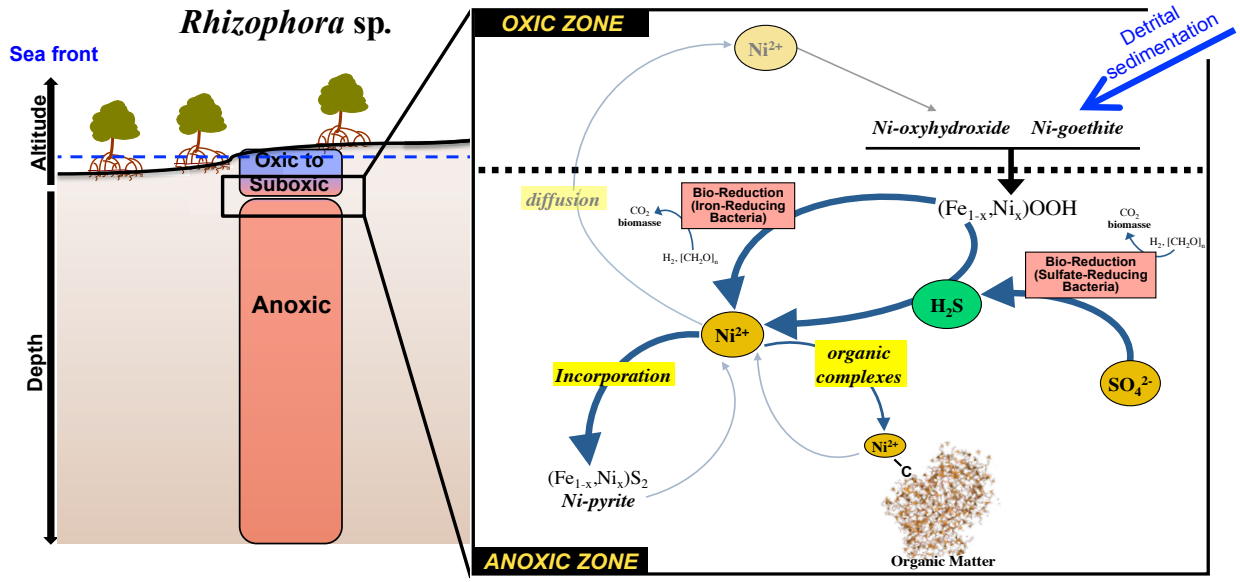


Figure VII-5 : *Présentation générale du cycle du Ni à l'interface oxique-anoxique du sédiment Recyclage du Ni durant la réduction des oxydes de fer porteurs de Ni.*

Au cours de la phase d'oxydation partielle des pyrites (*Figure VII-6*), une partie du Ni libéré se complexe avec la matière organique, comme nous le suggère l'augmentation de la proportion de Ni complexé par les ligands organique dans les milieux solicités par une forte répétition des cycles d'oxydo-réduction (sédiment sous *Rhizophora*, *Figure IV-3*), ou bien s'incorpore au sein de la structure des oxyhydroxydes de fer qui précipitent, comme nous l'observons à travers l'analyse XAS des échantillons d'une ancienne mangrove en cours de forte oxydation (*Figure VI-12*). La complexation organométallique semble préférentiellement s'effectuer sur les groupements oxydés, non sulfurés (cf. Chapitre IV, *Figure IV-3*).

Les principaux résultats acquis au cours de ces travaux de thèse indiquent que la pyritisation accompagnée d'une incorporation du Ni est envisagé comme le processus de piégeage dominant en conditions anoxiques, accumulant ainsi le Ni au sein des sédiments de mangrove. Cependant, la sensibilité des pyrites à l'oxydation peut déséquilibrer cette tendance. Ainsi, l'influence à long terme du cycle d'oxydoréduction aurait une incidence directe sur la mobilité du nickel, induisant une perte progressive du Ni piégé par les pyrites au cours des cycles d'oxydation, ce qui favoriserait la complexation organométallique (cf. Chapitre IV). Le cycle

du fer démontre qu'il existe un gradient de fréquences de ces cycles le long de l'estran, de plus en plus intenses vers le front de mer. Le Ni est ainsi préférentiellement piégé par pyritisation sous *Avicennia*, tandis que la proportion de Ni piégé par complexation organométallique est plus importante dans les sédiments sous *Rhizophora* (*Figure IV-3*).

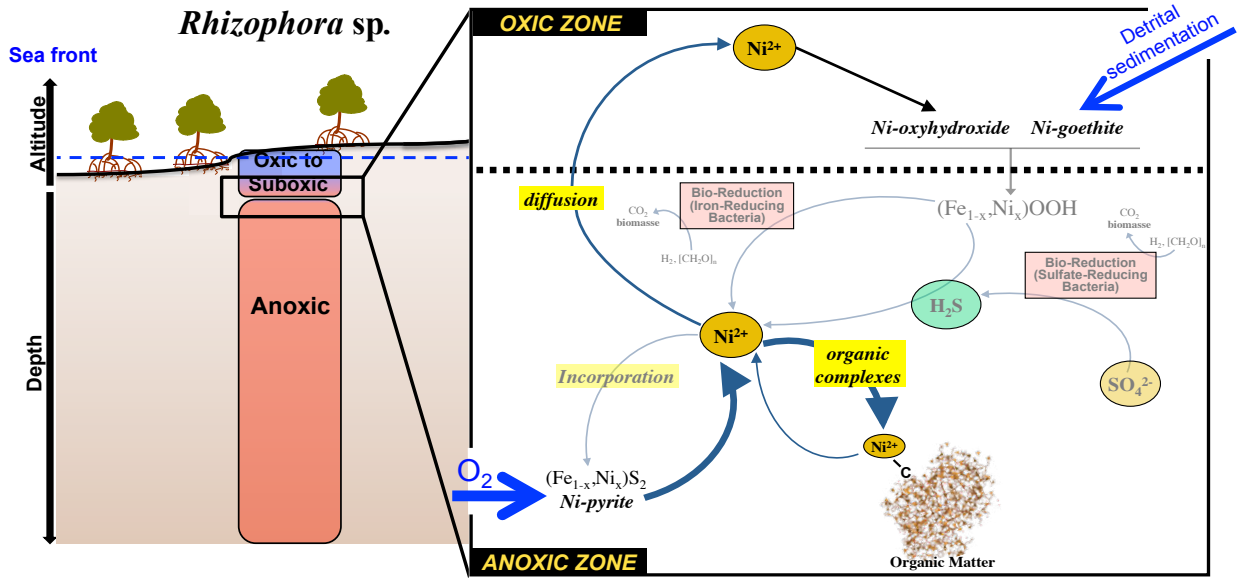


Figure VII-6 : *Recyclage du Ni suite à l'oxydation partielle des phases réductrices porteuses de Ni.*

Cependant, la distinction du Ni adsorbé par rapport au Ni incorporé dans la structure des pyrites est très complexe. Nous n'excluons pas que le Ni puisse en partie être adsorbé à la surface de la pyrite. Néanmoins, la structure des spectres EXAFS, ainsi que la grande capacité de la pyrite à incorporer le Ni appuient nos hypothèses, qui suggèrent que cette adsorption est minoritaire.

VII-A-3. Cycle biogéochimique du Fe et du Ni à grande échelle : de l'exploitation minière à l'oxydation

Les massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie possèdent 30 % des réserves mondiales de nickel. L'exploitation intense de ces ressources naturelles, engendre des perturbations dans le régime sédimentaire détritique, modifiant les proportions chimiques et minéralogiques des matériaux qui vont se déposer dans la mangrove (cf. Chapitre VI-A, *Figure VI-A.1*). En aval des massifs ultrabasiques exploités, les matériaux hérités de l'érosion des massifs ultrabasiques, enrichies en éléments métalliques, se déposent progressivement à la surface du

sédiment de mangrove, sur l'ensemble de l'estran (des tannes aux *Rhizophora*, en passant par *Avicennia ; Figure VI-A.1*). Ce substrat principalement constitué de goethite (*Figure VI-A.1*), s'accumule à la surface du sédiment, plus l'exploitation perdure dans le temps, et plus le substrat est épais (*Figure VII-7)*. L'enfouissement de ce nouvel horizon minéralogique, dans les sédiments hydromorphes sous *Avicennia* et *Rhizophora*, a pour conséquence d'exposer progressivement cet horizon aux conditions anoxiques (*Figure VII-7)*.

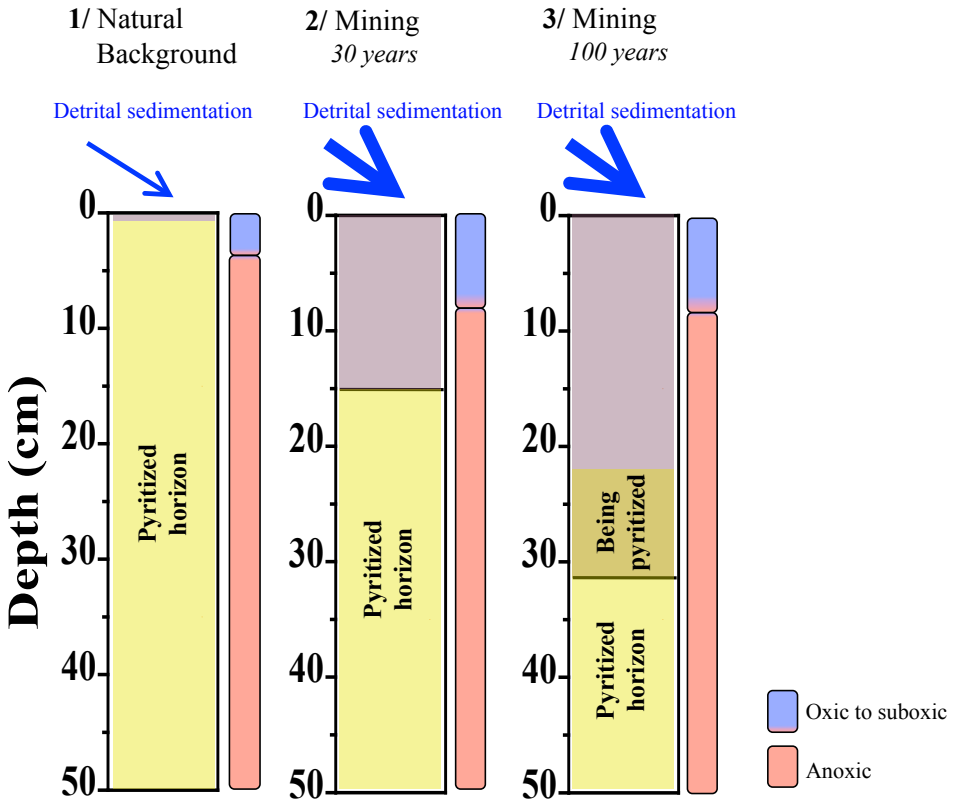


Figure VII-7 : *Schématisation conceptuelle du profil sédimentaire d'un sédiment hydromorphe sous Avicennia, au cours de l'exploitation minière (sur une échelle de 100 ans).*

Comme nous l'avons vu précédemment à travers l'étude du cycle biogéochimique du fer, la dissolution progressive des oxyhydroxides de fer, en conditions réductrices, conduisent progressivement à la formation de pyrites (*Figure VII-3*). Les analyses comparatives de la spéciation EXAFS du Fe et du Ni, de deux mangroves exposées à différents temps d'exploitation minière (~30 ans, mangrove de Creek Mine, baie de Vavouto, *Figure II-1* ; ~100 ans, mangrove de la baie de Dumbea, *Figure II-3*), suggèrent que l'horizon massif de goethites hérité des massifs ultrabasiques exploités, est résistant aux conditions réductrices sur une échelle de plusieurs 10^{aine} d'années (> 30 ans ; *Figure VI-2 et VI-3*), et ne se

dissolvent que suite à une très longue exposition aux conditions anoxiques (cf. Chapitre VI-B). L'étude du cycle biogéochimique du nickel montre que le Ni libéré dans les eaux porales, est incorporé dans la structure des pyrites néoformées, et/ou complexé par les ligands organiques (*Figure VII-5*). Dans les horizons pyritisés profonds des sédiments sous *Avicennia* (< 50 cm de profondeur, *Figure VI-12*), le Ni, principalement substitué au Fe dans la structure de la pyrite, s'accumule avec des concentrations deux fois plus élevées que celles de la sédimentation détritique (cf. Chapitre VI, *Figure VI-5d, Figure VI-12*). Le fort taux de pyritisation (cf. Chapitre III, *Figure III-6*), associé à la haute capacité des pyrites à stocker le Ni au sein de sa structure (cf. Chapitre IV, *Figure IV-3* ; cf. Chapitre V, *Figure V-4*), font de la mangrove un piège vis-à-vis du nickel. Ainsi, les sédiments de mangrove sous *Avicennia* jouent un rôle protecteur envers le lagon Néo-Calédonien.

La stabilité de ce piège, à longue échelle, dépend directement de la stabilité des pyrites. Au cours d'une oxydation importante, ces dernières se dissolvent progressivement, libérant le Ni, qui s'incorpore, d'une part, dans la structure des oxyhydroxides de Fe(III) en cours de précipitation, et d'autre part, s'adsorbent à la surface des pyrites résistantes à l'oxydation (*Figure VII-8*). La cristallochimie du Ni dans le front d'oxydation d'une ancienne mangrove à *Avicennia* en cours d'oxydation (baie de Dumbea, *Figure II-3*), souligne l'importance de l'interaction du Ni avec les pyrites (cf. Chapitre VI-B, *Figure VI-12*). Le Ni relargué par certaines pyrites peut être adsorbé à la surface de pyrites plus résistantes qui elles vont conserver le Ni au sein de leur structure (cf. Chapitre VI-B). Ainsi, les pyrites atténuent la mobilité du Ni au cours de l'oxydation. En effet, la partie haute du front d'oxydation, totalement oxydée et donc dépourvue de pyrites, est caractérisée par des concentrations très élevées de Ni dissous dans les eaux porales, soulignant la faible interaction du Ni avec la fraction solide (*Figure VI-6.d*). Nous en déduisons que la dissolution totale des pyrites affecte la capacité de piège des sédiments sous *Avicennia*, vis-à-vis du nickel, et à contrario, peut relarguer des niveaux élevés de Ni dissous, préoccupants pour la biodiversité de cet écosystème.

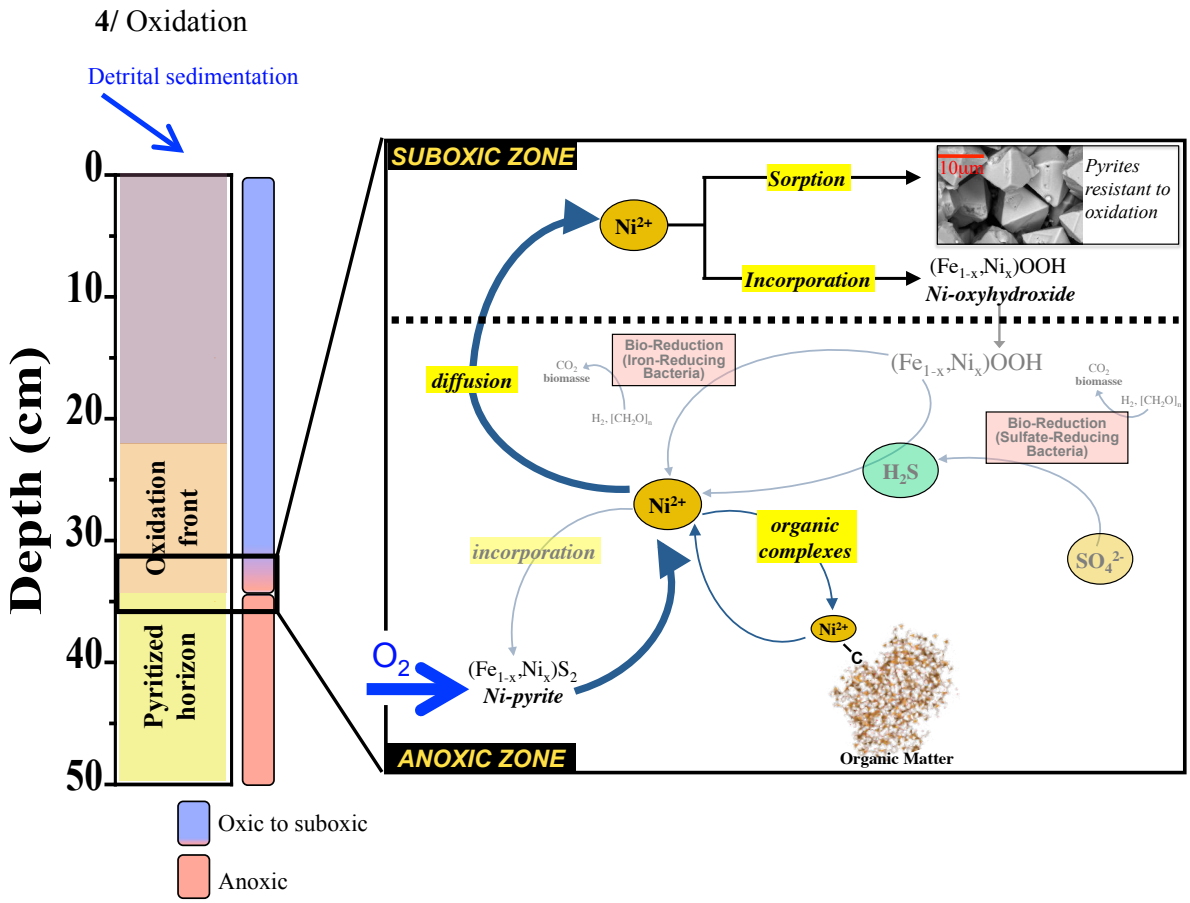


Figure VII-8 : *Recyclage du Ni à l'interface entre l'horizon pyritisé et le front d'oxydation durant l'oxydation d'un profil sédimentaire sous Avicennia (cf. Chapitre VI-B).*

Une étude plus approfondie sur le comportement du Fe et du Ni au cours d'une importante oxydation des sédiments anoxiques sous *Rhizophora*, peut également être menée. Ces sédiments, plus enrichis en matière organique (Marchand et al., 2007), et plus sensibles aux effets répétés des cycles de dissolution/précipitation, favorisent la complexation du Ni par les ligands organiques (cf. Chapitre VI-A.2). La particularité de la spéciation du Ni dans les sédiments sous *Rhizophora*, ne fait pas des sédiments de cet zone, un piège vis-à-vis du Ni, cependant, la plus forte proportion de Ni piégé par complexation vis-à-vis du Ni substitué au Fe dans la structure des pyrites, pourrait atténuer la libération de Ni au cours de l'oxydation.

VII-B. La pyritisation des éléments traces métalliques

La pyrite apparait comme la phase cristalline majeure dans les conditions anoxiques des sédiments de mangrove (cf. Chapitre III). D'un point de vue plus général, cette phase domine une grande part des sédiments marins anoxiques, caractérisés par un enrichissement en Fe.

Les résultats mis en évidence dans cette thèse peuvent ainsi être généralisés à un ensemble plus large de fronts géochimiques.

L'étude cristallochimique des échantillons naturels de sédiments de mangrove, suggèrent que la pyrite contrôle en grande partie la mobilité du Ni (cf. Chapitre IV). Plus spécifiquement, le suivi cinétique des analyses de synthèses chimiques de pyrites (au laboratoire) montrent clairement que le Ni est un agent chimique inducteur de la précipitation de pyrite à partir de mackinawite (cf. Chapitre V, *Figure V-1*). Nous suggérons que celui-ci participe à l'accélération et/ou l'amélioration du taux de pyritisation, et facilite alors son piégeage au sein de la structure des pyrites, diminuant ainsi sa biodisponibilité (*Figure IV-1 ; Figure V-2 et V-4*).

Les résultats de nos études expérimentales révèlent également que la pyrite a la capacité d'accumuler de fortes concentrations de Ni dans sa structure (au minimum 10 % molaire, *données non publiées*). Mais la forte substitution du Fe par le Ni n'est pas sans conséquence. En effet, le rayon ionique de l'atome de Ni (0,69 Å ; Shannon, 1976) est un peu plus élevé que celui du Fe (0,61 Å ; Shannon, 1976), ainsi plus le Ni se substitue au Fe dans le réseau cristallin, et plus ce dernier sera relaxé. Les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X démontrent, pour la première fois, que cette relaxation peut clairement être distinguée par spéciation EXAFS (cf. Chapitre IV, *Figure IV-4*). Ainsi, plusieurs types de pyrites présentant des teneurs variables en Ni ont pu être distinguées par spéciation EXFAS, pour des échantillons de sédiment de mangrove provenant de deux sites d'études différents (mangrove de « Creek Coco », baie de Vavouto et mangrove de la baie de Dumbea). D'autre part, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet de souligner que la distribution du Ni est dépendante du type de pyrite (cf. Chapitre IV, *Figure IV-1*). Plus spécifiquement, nous interprétons ces observations comme le résultat de la coexistence de différentes générations de pyrites. Les plus grosses pyrites automorphes sont les plus pauvres en Ni, suggérant ainsi que le mûrissement des cristaux de pyrite dans les sédiments de mangrove a tendance à faire diminuer leur teneur en Ni (cf. Chapitre VI, *Figure VI-11*). En revanche, les pyrites les plus riches en Ni sont les plus petites, ainsi nous pouvons proposer qu'elles sont les premières formées. Cette hypothèse est renforcée par l'analyse des pyrites de synthèse, qui montre que le Ni est préférentiellement distribué au centre des pyrites synthétiques, suggérant que le Ni est piégé dès le début de la précipitation des pyrites (cf. Chapitre V, *Figure V-4*). A contrario, les plus petites pyrites enrichies en Ni sont, donc probablement les plus sensibles à l'oxydation.

La grande capacité de stockage du Ni par les pyrites est à double tranchant. En effet, si la structure des pyrites, au cours de la nucléation et au début de la croissance cristalline, peut accumuler une grande quantité de Ni, sa plus grande sensibilité à l'oxygénation, de part la petite taille des cristallites, pourrait favoriser un retour vers une forte mobilité du Ni. Par exemple, dans un environnement sédimentaire caractérisé par une fréquence plus importante des cycles de précipitation/dissolution tels que les sédiments à *Rhizophora* (cf. Chapitre III ; *Figure VII-A-1)*, la particularité de la sensibilité de ces pyrites à l'oxydation, pourrait engendrer une forte remobilisation du Ni, favorisant ainsi la complexation organométallique dans le piégeage à long terme du Ni (*Figure VII-9*), comme le suggère les résultats de la cristallochimie du Ni (cf. Chapitre IV, *Figure IV-3*). En conséquence, les pyrites fortement enrichies en Ni pourraient être utilisées comme un traceurs de la fréquence des cycles d'oxydoréduction d'un front géochimique.

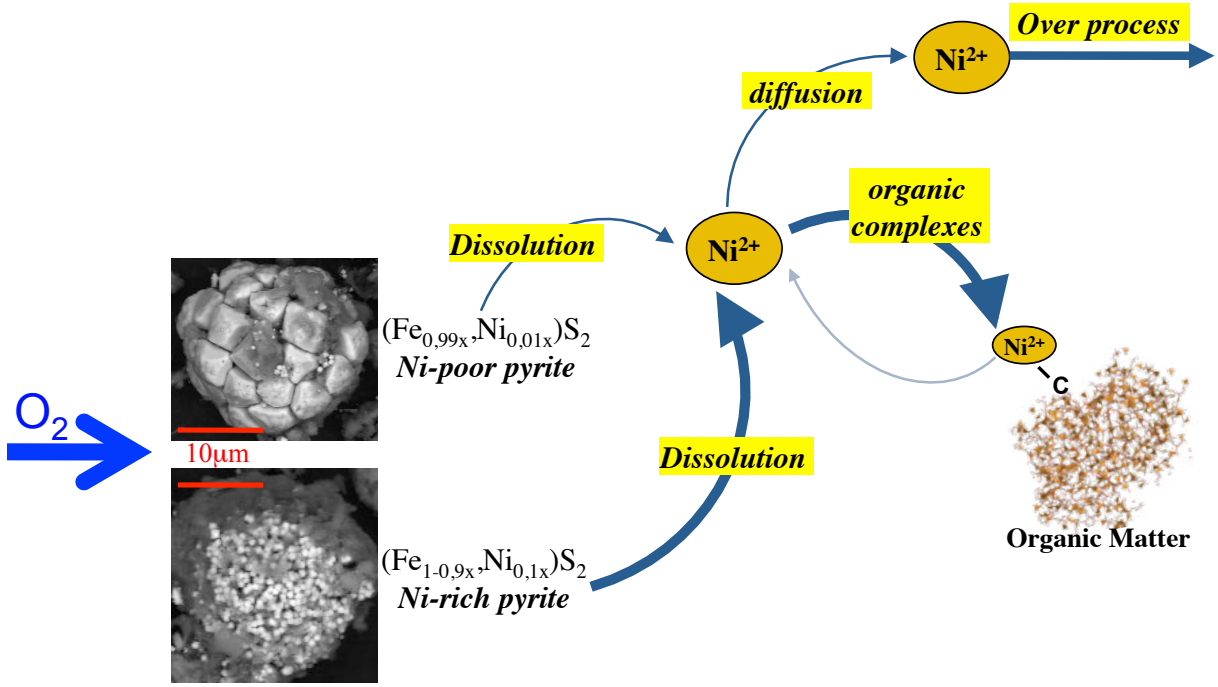


Figure VII-9 : *Schématisation du comportement du Ni au cours de l'oxydation de deux types de génération de pyrites, plus ou moins enrichie en Ni, dans un environment riche en matière organique (exemple des sédiments de mangroves sous Rhizophora).*

D'autre part, l'étude réalisée sur l'importante oxydation des sédiments d'une ancienne mangrove (mangrove de Dumbea, *Figure II-3)* démontre que certaines pyrites présentes de fortes résistances à l'oxydation. Les observations MEB, des horizons à pyrites plus profonds, démontrent que les grosses pyrites automorphes générées, peuvent atteindre des tailles très importantes (10 - 15 µm ; cf. Chapitre VI, *Figure VI-11*). Ces dernières sont proposées comme des pyrites résistantes à l'oxydation. Par ailleurs, les analyses par spectroscopie

d'absorption des rayons X au seuil K du Ni montrent que la mobilité du Ni, au cours de l'oxydation des horizons à pyrites, est en partie contrôlé par les oxyhydroxydes de fer, mais aussi par les pyrites résistantes à l'oxydation (cf. Chapitre VI, *Figure VI-12)*. Nos premières études suggèrent que ce contrôle s'effectue par adsorption du Ni à la surface des pyrites, et non par incorporation, ce qui en accord avec nos observations, suggérant que le Ni n'est pas incorporé dans les pyrites de grandes tailles. Cependant, le mécanisme d'adsorption du Ni, et sa caractérisation à la surface de la pyrite au cours de l'oxydation, demande un travail plus approfondi.

VII-C. Perspectives de l'étude

Ces travaux représentent une étape indispensable dans la compréhension de la géochimie du Fe et du Ni dans les sédiments de mangrove en aval des massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie. Bien qu'ils aient permis de répondre à de nombreuses questions sur le comportement (bio)géochimique du fer et du nickel dans les sédiments littoraux de Nouvelle-Calédonie, ils soulèvent à l'évidence, une quantité d'autres interrogations qui constituent des perspectives exceptionnellement intéressantes pour l'étude du devenir des éléments traces métalliques dans les sédiments de mangrove. Dans un premier temps, les orientations et améliorations possibles de ces travaux pourraient porter sur :

(1) la modélisation des équilibres solide/liquide et la prédiction de la spéciation des métaux dissous ;

(2) la compréhension des mécanismes de pyritisation en présence de métaux ;

(3) la réduction des oxyhydroxydes de fer par les bactéries ferri- et/ou sulfato-réductrices en présence ou en absence de métaux afin de déterminer les paramètres qui contrôlent la formation des pyrites par voie microbienne ;

(1) Modélisation des équilibres solide/liquide et prédiction de la spéciation des métaux dissous

Une base de données des différentes espèces dissoutes (métaux dissous (Ni, Fe, Co, Cr, Mn), SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{2-}, $Si_{soluble}$, DOC, éléments majeurs dissous (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+})) a été établie au cours de ces travaux de thèse, en partenariat ave le LGE, afin de modéliser les équilibres entre la fraction solide et les eaux porales du sédiment. Cette partie permettra d'identifier et de mieux comprendre les modes de transfert des ETM entre les

différents phases du substrat des mangroves de Nouvelle-Calédonie. Plus spécifiquement, nous proposons de mener des études comparatives des équilibres solide/liquide entre une mangrove non impactée par les activités anthropiques et une mangrove qui serait sous l'influence d'exploitations minières afin d'estimer le rôle de cette exploitation minière sur les modes de transferts des ETM entre les compartiments du milieu naturel.

(2) Compréhension des mécanismes de pyritisation en présence de métaux

Les études expérimentales du processus de précipitation de pyrite en présence d'ETM ont donné des résultats très prometteurs. En effet, certains ETM tel que le Ni semblent directement influencer la cinétique de transformation d'un sulfure de fer telle que la mackinawite en pyrite. Cependant, il reste à déterminer les voies, les paramètres ainsi que les mécanismes qui contrôlent l'incorporation du nickel dans la structure des pyrites, et les conséquences qui en découlent notamment sur les propriétés et la stabilité de ces pyrites nickélifères. Un point important serait d'étudier les effets de l'incorporation des métaux sur la croissance cristalline, et le devenir par exemple du nickel durant cette croissance. En plus de compléter le travail qui a été amorcé sur le Ni et Co, il serait, de mon point de vue, important d'étendre cette étude sur une gamme plus large d'ETM tels que Cr, Cu, Zn, Pb …

(3) Réduction des oxyhydroxydes de fer par les bactéries ferri- et/ou sulfato-réductrices

Les nombreux mécanismes biogéochimiques qui contrôlent la mobilité des ETM au sein des sédiments de mangrove sont en partie la conséquence de processus chimiques catalysés par les activités bactériennes. Ainsi, l'étude des interactions entre microorganismes et minéraux porteurs d'ETM, en provenance des massifs ultrabasiques, est essentielle. Une étape prioritaire est d'évaluer les rôles respectifs des activités bactériennes ferri- et sulfato-réductrices dans les processus de transformations minéralogiques des sédiments de mangrove, et de suivre la spéciation des ETM associés tout au long de ces biotransformations afin de déterminer si elles améliorent le piégeage des métaux ou alors si elles augmentent leur relargage en solution. Un regard particulier peut être porté sur l'étude de la réduction des oxyhydroxydes de fer porteurs de Ni en provenance des massifs ultrabasiques. Ce sujet fait l'objet d'une thèse, actuellement réalisée par Maya Ikogou (2013-2016).

Dans un second temps, l'ensemble de l'étude du cycle biogéochimique des ETM dans les sédiments de mangrove de Nouvelle-Calédonie doit s'inscrire dans un programme de recherche à plus long terme afin :

(4) d'affiner et élargir nos connaissances sur l'influence des facteurs extérieurs sur le cycle biogéochimique des ETM au sein des sédiments de mangrove ;

(5) d'étendre l'étude du cycle biogéochimique des ETM à d'autres polluants métalliques présents dans les massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie (Cr, Mn, et Co) ;

(6) d'effectuer un bilan des pertes et des gains des ETM pour chacune des zones de mangrove ;

(7) d'étudier le transfert des éléments métalliques vers les organismes vivants : les palétuviers, les poissons, les crabes.

(4) Influence des facteurs extérieurs sur le cycle biogéochimique des ETM

De nouveaux échantillonnages sont proposés afin d'affiner les connaissances de l'impact des facteurs extérieurs sur le cycle biogéochimique des ETM.

- *Suivi en temps réel du comportement du Fe et du Ni au cours d'une exploitation minière.* L'étude du cycle biogéochimique naturel du Fe et du Ni a été réalisée au sein d'une mangrove située en aval de la future exploitation de KNS. Son étude, avant la mise en place de l'exploitation, a permis d'établir un état des lieux des concentrations, la spéciation et la biodisponibilité de ces ETM. Le suivi temporel de ce site d'étude permettra d'évaluer, en temps réel, l'évolution de la spéciation des éléments métalliques durant la phase d'exploitation.

- *Influence des modifications climatiques.* La complexité de la biogéochimie des sédiments de mangrove est liée au grand nombre de paramètres qui la contrôlent et à la variabilité spatiale et temporelle de ces paramètres. Si les effets des flux et reflux successifs de la marée ont été abordés, il reste encore à déterminer les effets des variations saisonnières des précipitations météorologiques, qui entraînent de brusques variations de la salinité et des apports de phases solides riches en ETM, sur le cycle biogéochimique des éléments métalliques. En effet, cette perturbation devrait entraîner des changements drastiques des conditions redox du milieu sédimentaire et donc une modification de l'impact potentiel des ETM sur l'écosystème. Une première étape consisterait à réaliser une étude comparative entre une saison sèche, et après un épisode cyclonique.

- *Etude approfondie de l'influence de la marée, à l'échelle d'un cycle de marée.* Les différences de cristallinité des oxyhydroxydes de fer et des pyrites nickélifères, ainsi que le fort effet compétitif des complexations organométalliques du Ni, entre les sédiments à *Rhizophora* et les sédiments sous *Avicennia*, ont été attribuées à l'intensification des cycles d'oxydoréduction, beaucoup plus marqués dans les zones à *Rhizophora*. Nous attribuons la plus grande fréquence de la répétition successive de ce cycle aux va-et-vient des marées, plus fréquents pour les sédiments des zones à *Rhizophora*. L'étude de la cristallochimie et la mobilité des métaux sur plusieurs points de mesures à l'échelle d'un cycle de marée permettraient de confirmer ces hypothèses.

- *Influence du système racinaire des palétuviers.* Il est apparu que le système racinaire influence directement les conditions redox du sédiment. Le système racinaire d'*Avicennia* peut notamment participer à l'oxygénation du sédiment, et ainsi créer des microenvironnements oxiques localisés. L'étude de l'influence des racines sur la dynamique de transformation/néosynthèse des phases minérales porteuses de métaux permettra sans doute d'estimer l'importance de cette oxygénation sur le comportement des métaux. Une des méthodes proposées serait d'analyser des lames minces de sédiments indurés autour de racines d'*Avicennia* et de *Rhizophora*. Un regard particulier pourrait être porté sur l'influence de l'âge des palétuviers et de la densité racinaire sur le cycle biogéochimique des ETM.

(5) Etude du comportement d'autres éléments traces métalliques potentiellement toxiques (Cr, Mn, Co)

L'étude cristallochimique du Fe et du Ni, menée au cours de cette thèse peut être étendue à l'étude du comportement d'autre ETM, afin d'évaluer leurs biodisponibilités et leurs mobilités au sein de cet écosystème.

La latérisation intense, en conditions tropicales, des roches ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie, est à l'origine de profils latéritiques enrichis en Cr (jusqu'à 10 % en poids), ainsi qu'en Co (jusqu'à 2 % en poids).

Tout d'abord, le chrome est un élément potentiellement toxique, ainsi cette grande quantité de chrome dans les sols latéritiques est d'une grande préoccupation pour l'environnement. En effet, les ions Cr^{3+} qui pourraient s'accumuler dans les sédiments de mangrove suite à la sédimentation détritique sont susceptibles de s'oxyder par interaction avec les oxydes de manganèse (Fendorf et Zasoski, 1992; Silvester et al., 1995; Weaver et Hochella, 2003) en Cr^{6+}, classés comme cancérigène par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer

(AIRC). D'autre part, le cobalt est également toxique lorsque les quantités concernées deviennent importantes (la limite de toxicité pour les plantes est de 13 mg/kg, selon l'EPA, *Environmental Protection Agence*) ; la forme réduite étant généralement la plus toxique (Borch et al., 2010). Ainsi, l'étude du comportement de ces ETM dans les sédiments de mangrove semblent en effet capitale afin d'évaluer leur mobilité au sein de ces sédiments.

Actuellement, nos études ont montré que le cobalt a une forte affinité pour la pyrite, et peut accélérer la précipitation de la pyrite en présence de mackinawite (cf. Chapitre IV). Ces particularités nous laissent suggérer que son comportement dans les sédiments de mangrove, contrôlé par la pyritisation, est singulièrement proche de celui du nickel. Cependant, le manganèse, qui ne présente pas d'affinité avec les sulfures de fer (mackinawite et pyrite, cf. Chapitre IV), se comporte probablement différemment que Co et Ni. Ainsi, l'étude de la spéciation du Mn dans les sédiments de mangrove permettrait également de cibler des mécanismes différents au sein de ces sédiments. L'étude du cycle de ces ETM pourrait être de nouveau menée par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K. En effet, l'analyse de la spéciation EXAFS du Mn et du Co au seuil K ont déjà été réalisées dans les profils latéritiques des massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie (Dublet et al., en préparation), et fournissent ainsi, une bonne connaissance de la spéciation du Mn et du Co des matériaux hérités par altération/érosion de ces massifs.

(6) Bilan des pertes et gains des ETM

La comparaison des concentrations en Fe et en Ni pour chaque zone caractéristique, ainsi que l'étude de l'évolution de ces concentrations, comparées aux invariants géochimiques, permettent de suspecter la présence de processus de stockage et/ou de relarguage de ces ETM, en relation avec les conditions physico-chimiques du sédiment et des facteurs forçant extérieurs (cf. Chpaitre IV, et VI-B.). Les concentrations en amont et en aval des sédiments de mangrove doivent être sondés en détails afin d'estimer le taux de perte et de gain des ETM pour les sédiments de mangrove. Une attention particulière doit être portée sur le transfert des ETM et leurs spéciations dans les eaux de ruissèlement des bassins versant impactés afin d'estimer la quantité d'ETM entrant et sortant du système.

(7) Transfert des éléments métalliques vers les organismes vivants

En ce qui concerne le transfert d'ETM vers les palétuviers, certains systèmes d'adaptation des métaux jouent un rôle important. En effet, pour lutter contre l'hypersalinité du substrat, les

palétuviers de type *Avicennia* peuvent exclure les sels des feuilles par des glandes excrétrices ; ce système permet également d'éliminer les ETM en excès dans leurs tissus (MacFarlane et Burchett, 1999). En outre, des échantillons de tissus des palétuviers ont montrés une augmentation des concentrations de métaux par rapport aux sédiments, soutenant l'idée que les palétuviers peuvent bio-accumuler des éléments métalliques (Lewis et al., 2011). D'autre part, les racines des palétuviers peuvent servir de barrières au transfert des ETM. En effet, des concentrations élevées en ETM ont été mesurées dans les systèmes racinaires par rapport aux parties hautes des palétuviers (Tam et Wong, 1997; Mac-Farlane et Burchett, 2002). À l'heure actuelle, ce processus est mal compris et nécessite un investissement considérable en travail pour mieux comprendre les processus impliqués (Ebrahimpour et Mushrifah, 2008; Gonzalez-Mendoza et al., 2007; Machado et al., 2002).

Une première étude d'analyse des concentrations des ETM vers les différents organes (racines, tiges, feuilles) des palétuviers pourrait être menée afin d'estimer le transfert des ETM vers les différents organes (racines, tiges, feuilles) des palétuviers, et de comprendre le rôle de la végétation sur le devenir des ETM. (projet en cours porté par le CEREGE)

Finalement, cette étude pourrait également être étendue à l'ensemble de l'écosystème des mangroves afin d'estimer la capacité de bioaccumulation des métaux lourds dans les différents organismes de la faune de cet écosystème, tels que les poissons et les crabes, qui représentent notamment un ressource alimentaire essentielle pour les populations locales.

Références bibliographiques

A

Adeyeye, E.I. (2005) Trace metals in soils and plants from Fadama farms in Ekiti State, Nigeria. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **19**, 23-34.

Adra A., Morin G., Ona-Nguema G., Menguy N., Maillot F., Casiot C., Bruneel O., Lebrun S., Juillot F. and Brest J. (2013) Arsenic Scavenging by Aluminum-Substituted Ferrihydrites in a Circumneutral pH River Impacted by Acid Mine Drainage. *Environ. Sc. Technol.*, **47**, 12784−12792.

Alam M.A. (2008) Biomonitoring of heavy metals using the bivalve mollusks in Sunderban mangrove wetland, northeast coast of Bay of Bengal (India): possible risks to human health. *Clean-Soil Air Water*, **36**, 187-194.

Allard T., Weber T., Bellot C., Damblans C., Bardy M., Bueno G., Nascimanto N.R., Fritsch E., and Benedetti M.F. (2011). Tracing source and evolution of suspended particles in the Rio Negro Basin (Brazil) using chemical species of iron. *Chemical Geology*, **280**(1-2), 79-88.

Alongi D.M. (1989) The role of soft-bottom benthic communities in tropical mangrove and coral reef ecosystems. *Rev. Aquat. Sci.* **1**, 243-280.

Alongi D.M. (1998) Coastal Ecosystem Processes. *CRCPress*, 419p.

Alongi D.M., Tirendi F., and Clough B.F. (2000) Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangroves *Rhizophora* stylosa and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Botany* **68**, 97-122.

Alongi D.M., Clough B.F., and Robertson A.I. (2005) Nutrient-use efficiency in arid-zone forests of the mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina*. *Aquat. Bot.*, **82**, 121-131.

Anderson T. F. and Pratt L. M. (1995) Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments. In *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur* (ed. M. A. Vairavamurthy and M. A. A. Schoonen), pp. 378 –396.

Andriesse W., van Mensvoort M.E.F. (2006) Acid sulfate soils: Distribution and extent. *In Encyclopedia of soil science*, 14-19.

Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J. and Conradson S.D. (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, **58**, 7565–7576.

Aragon G. and Miguens F. (2001) Microscopic analysis of pyrite in the sediments of two Brazilian mangrove ecosystems. *GeoMar. Lett*., **21**, 157–161.

Arai Y. (2008) Spectroscopic Evidence for Ni(II) Surface Speciation at the Iron Oxyhydroxides at Water Interface. *Environmental Science and Technology*, **42**, 1151-1156.

Auliitia T.U., and Pickering W.F. (1988) Sediment analysis-lability of selectivrly extracted fractions. Talanta, **35**, 559-566.

B

Baltzer, F. (1969) Les formations végétales associées au delta de la Dumbéa (Nouvelle Calédonie) et leurs indications écologiques, géomorphologiques et sédimentologiques mises en évidence par la cartographie. *Cah. O.R.S.T.O.M.*, ser. Géol., I, I, 59-84

Baltzer F. (1982) Géodynamique de la sédimentation et diagenèse précoce en domaine ultrabasique – Nouvelle Calédonie. *Travaux et Documents de l'ORSTOM* **152**, 283p.

Bayen S. (2012) Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants

in mangrove ecosystems : A review. *Environment International*, **48**, 84-101.

Bayliss P. (1977) Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. *American Mineralogist*, **62**, 1168-1172.

Beauchemin S., Hesterberg D. and Beauchemin M. (2002) Principal component analysis approach for modeling sulfur K-XANES spectra of humic acids. *Soil Science Socociety of America Journal*, **66**, 83-91.

Becquer T., Pétard J., Duwing C., Bourdon E., Moreau R., and Herbillon A.J. (2001) Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma* **103**, 291-306.

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. *European Journal of Soil Science*, **57**, 200-213.

Belzile N., Lecomte P., and Tessier A. (1989) Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. Environmental Science and Technology, **23**(8), 1015-1020.

Bermond A., and Malenfant C. (1990) Estimation des cations métalliques lies à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique. Science du sol **28**(1), 4351.

Berner R.A. (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **75**, 97-122.

Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrites formation. *Am. J. Sci*., **268** (1), 1-23.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf M., (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 60 (**12**), 2111–2121.

Billon, G. (2001). Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse, Université de Lille.

Bird E.C.F., Dubois J.P., and Iltis J. (1984) The impacts of opencast mining on the rivers and coasts of New-Caledonia. United Nations University Publ., NRTS-25/UNUP 505, 53p., Tokyo.

Blasco F. (1991) Les mangroves. *La Recherche*, **231**, 444-453.

Bonnin D., Calas G., Suquet H., and Pezerat,H. (1985) Sites Occupancy of Fe 3 + in Garfield Nontronite: A Spectroscopic Study. *Physics and Chemistry of Minerals* **12**, 55-64.

Bouillon S., Moens T., Overmeer I., Koedam N., and Dehairs F. (2004) Resource utilization patterns of epifauna from mangrove forests with contrasting inputs of local versus imported organic matter. *Marine Ecology Progress Series* **278**, 77-88.

Bouillon S., Borges A. V., Castañeda-Moya E., Diele K., Dittmar T., Duke N. C., Kristensen E., Lee S.Y., Marchand C., Middelburg J.J., Rivera-Monroy V.H., SmithIII T.J. and Twilley R.R. (2008) Mangrove production and carbon sinks : A revision of global budget estimates. *Global Biogeochemistry Cycles* **22**, 1-12.

Boulegue J., Michard G.C.R. (1977) *Acad. Sci. Paris*, *284C*, 713

Brand N.W., Butt C.R.M. and Elias M. (1998) Nickel laterites: classification and features. *Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17(**4**), 81-88.

Brindley G., and Brown G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society Monograph* **5**, 495p.

Briois V., Fonda E., Belin S., Barthe L., Fontaine C. L. and Ribbens M. (2011) SAMBA : The 4 – 40 keV X-ray absorption spectroscopy beamline at SOLEIL. *EDP Science* **2010**, 41-47.

Burton E.D., Bush, R.T. and Sullivan L.A. (2006) Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere*, **64**, 1421-1428.

Burton E.D., Bush R.T., and Sullivan L.A. (2006b) Sedimentary iron geochemistry in acidic

waterways associated with coastal lowland acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5455-5468.

Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A., Mitchell D.R. (2007) Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal Lowlands. *Geochimica et Cosmlochimica Acta*, **71**, 4456-4473.

Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A., Johnston S.G. and Hocking R.K. (2008a) Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. *Chem. Geol*., 253, 64–73.

Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T. and Powell B. (2008b) Iron-sulfide and trace element behaviour in sediments of Coombabah Lake, Moreton Bay (Australia). *Mar. Pollut. Bull*., 56, 1353–1358.

Burton E.D., Bush R.T., Johnston S.G., Sullivan L.A., and Keene A.F. (2011) Sulfur biogeochemical cycling and novel Fe–S mineralization pathways in a tidally re-flooded wetland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(12), 3434-3451.

Butler I.B. and Rickard D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2665-2672.

C

Caçador I., Vale C., Catarino F et al (1996) Accumulation of Zn, Pb, Cu and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Est Coast Shelf Sci*, **42**, 393–403

Caetano M., Falczo M., Vale C., and Bebianno M.J. (1997) Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Marine Chemistry* **58**, 203-211.

Cancès B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Alvarez L., Proux O., Brown, Jr, G.E. and Calas G. (2005) XAS Evidence of As(V) Association with Iron Oxyhydroxides in a Contaminated Soil at a Former Arsenical Pesticide Processing Plant. *Environmental Science & Technology* **39**, 9398-9405.

Canfield, D.E., Raiswell, R., and Bottrell, S. (1992) The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science* **292**, 659-683.

Canfield, D.E., Kristensen, E., and Thamdrup, B. (2005) Aquatic Geomicrobiology. *Elsevier, Amsterdam*, 640p.

Carvalho-e-silva M. L., Ramos A. Y., Tolentino H.C.N., Enzweiler J., Netto S.M. and Alves A. M. D. C. M. (2003) Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, **88**, 876-882.

Chan H.M. (1992) Heavy metal concentrations in coastal sea water and sediments from Tolo Harbour, Hong Kong. In: Morton, B. (Ed.), The Marine Flora and Fauna of Hong Kong and Southern China. *Hong Kong University Press*, Hong Kong, 621-628.

Chang, Y-S., Savitha, S., Sadhasivam, S., Hsu, C-K., and Lin, F-H. (2011) Journal of Colloid and Interface Science Fabrication , characterization , and application of greigite nanoparticles for cancer hyperthermia. *Journal of Colloid And Interface Science*, ***363***(1), 314-319.

Chatterjee, M., Massolo, S., Sarka, S.K., Bhattacharya, A.K., Bhattacharya, B.D., Satpathy, K.K., Saha, S., 2009. An assessment of trace element contamination in intertidal sediment cores of Sunderban mangrove wetland, India, for evaluation of sediment quality guidelines. Environmental Monitoring Assessment 150, 307-322.

Chen C.W., Kao C.M., Chen C.F. and Dong C.D. (2007) Distribution and accumulation of Heavy metals in the sédiments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, **66**, 1431–1440.

Chiu C.Y. and Chou C.H. (1991) The distribution and influence of heavy metals in mangrove forests of the Tamshui estuary in Taiwan. *Soil Science and Plant Nutrition*, **37**, 559-669.

Claff S.R., Sullivan L.A., Burton E.D, Bush R.T., Johnston S.G. (2011a) Partitioning of metals in a

degraded acid sulfate soil landscape: Influence of tidal re-inundation. *Chemosphere*, **85**, 1220-1226.

Claff S.R., Burton E.D., Sullivan L.A., Bush R.T. (2011b) Metal partitioning dynamics during the oxidation and acidification of sulfidic soil. Chemica geology, 286, 146-157.

Clark M.W., McConchie D., Lewis D.W., and Saenger P. (1998) Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology* **149**, 147-171.

Cline J.E. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454–458.

Cornell R.M., Giovanolp R. and Schneider W. (1992) The Effect of Nickel on the Conversion of Amorphous Iron (II1) Hydroxide into more Crystalline Iron Oxides in Alkaline Media. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 73-79.

Cornell R.M. and Schwertmann U. (2003) The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-Vch, Weinheim, 613p.

Cosmidis J., Benzerara K., Morin G., Busigny V., Lebeau O., Jézéquel D., Noël V., Dublet G., Othmane G. (2013) Biomineralization of mixed valence iron-phosphates in the anoxic water column of Lake Pavin (Massif Central, France). Accepted to *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **126**, 78-96.

Cox M., and Preda M. (2005) Trace métal distributuion within marine and estuarine sédiments of western moreton bay, Queensland, Australia : relation to land use and setting. *Georr. Res.*, **43**, 173-193.

Cuong D.T., Bayen S., Wurl O., Subramanian K., Wong K.K.S., Sivasothi N., and Obbard J.P. (2005) Heavy metal contamination in mangrove habitats of Singapore. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 1713-1744.

D

Dahdouh-Guebas F., Hettiarachchi S., Lo Seen D., Batelaan O., Sooriyar- achchi S., Jayatissa L.P., Koedam, N. (2005) Transitions in ancient inland freshwater resource management in Sri Lanka affect biota and human populations in and around coastal lagoons. *Curr. Biol.*, **15**, 579–586.

Dalvi A. D., Bacon W. G. and Osborne R. C. (2004) The past and the future of nickel laterites, PDAC International Convention, Trade show and investors exchange, March 7-10, Mississauga, Canada.

Day J., Conner W., Ley-Lou F., Day R. and Machado A. (1987) The productivity and composition of mangrove forests, Laguna de Terminos, Mexico. *Aquatic Botany*, **27**, 267-284.

de Granville J.J. (1974) Aperçu sur la structure des pneumatophores de deux espèces des sols hydromorphes en Guyane. *Cah. ORSTOM, Sér. BD* **23**, 3-22.

DeWolf H., Ulomi S.A., Backeljau T., Pratap H.B., and Blust R. (2001) Heavy metal levels in sediments of four Dar es Salaam mangroves. Accumulation in, and effect on the morphology of the periwinkle, Littoria scabra (Mollusca:Gastropoda). *Environmental International*, **26**, 243-249.

Defew L.H., Mair J.M., and Guzman H.M. (2005) An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Panama. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 547-552.

De Souza-Júnior V. S., Vidal-torrado P., Garcia-González M. T., Macías F. and Otero X. L. (2010) Smectite in mangrove soils of the State of São Paulo, Brazil. *Science Agricola*, **67**(1), 47-52.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R. and Ankley G.T. (1992) Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 96-101.

Doig L.E. and Liber K. (2006) Nickel partitioning in formulated and natural freshwater sediments. *Chemosphere*, **62**, 968–979.

Doig L. and Liber K. (2007) Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety,* **66**,169–177.

Donald R., and Southam G. (1999) Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(13), 2019-2023.

Donato D.C., Kauffmana J.B., Mackenziea R.A., Ainsworth A., Pfleeger A.Z. (2012) Whole-island carbon stocks in the tropical Pacific: Implications for mangrove conservation and upland restoration. *Journal of Environmental Management*, **97**, 89-96

Dublet G., Juillot F., Morin G., Fritsch E., Fandeur D., Ona-nguema G., and Gordon, Jr, G.E. (2012) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica et Cosmochica Acta* **95**, 119-133.

Dublet G., Juillot F., Morin G., Fritsch E., Noël V., Brest J., and Gordon, Jr, G.E. (2013) XAS Evidence for Ni Sequestration by Siderite in a lateritic Ni-deposit from New Caledonia. *American Mineralogist*, in press.

Duke N.C. (2006) Mangrove biodiversity in New Caledonia. Typologies et Biodiversité des mangroves de Nouvelle-Calédonie. *ZoNéCo program report*, 213p.

Duke N.C., Meynecke J.-O., Dittmann S., Ellison A.M., Anger K., Berger U., Cannicci S., Diele K., Ewel K.C., Field C.D., Koedam N., Lee S.Y., Marchand C., Nordhaus I., Smith III T.J., and Dahdouh-Guebas F. (2007) A world without mangroves? *Science*, **317**, 41–42.

E

Egami T. and Billinge S.J.L. (2003) Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. Oxford: Pergamon Press/Elsevier.

El Hmaidi A., El Moumni B., Hassouni F.Z., Gensous B., Buscail R. and Monaco A. (2002) Évolution des environnements de dépôt au Quaternaire terminal dans le bassinméridional d'Alboran : apport de l'étude de la carotte 93TG-21. *Bulletins de l'Institut Scientifique Section Sciences de la Terre*, **24**, 23-31.

Ellison J.C. (1998) Impacts of sediment burial on mangroves. *Mar. Poll. Bull.*, **37**, 420-426.

Ellison A.M., and Farnsworth E.J. (2001) Mangrove communities. In: M. D. Bertness, S. Gaines, and M. E. Hay (eds). *Marine Community Ecology.* Sinauer Press, Sunderland, Massachusetts, USA: 423-442.

Eslinger and peaver (1988) Clay minerals for petroleum geologists and engineers. *Economic paleontologists and mineralogists*, SEPM Short course **22**, 405p.

Elzinga E.J. and Sparks D.L. (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 94-101.

Essien J.P., Antai S.P., Olajire A.A. (2009) Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of Cross River Estuary mangrove swamp. *Water Air and Soil Pollution*, **197**, 91-105.

F

Fandeur D. (2009) Géochimie et cristallochimie du chrome au cours de l'altération de roches ultrabasiques en Nouvelle- Calédonie. Thèse de doctorat de l'Université Paris Diderot – IPGP, 300p.

Fandeur D., Juillot F., Morin G., Olivi L., Cognigni A., Ambrosi J.-P., Guyot F. and Fritsch E. (2009) Synchrotron-based speciation of chromium in an Oxisol from New Caledonia: importance of secondary Fe-oxyhydroxides. *American Mineralogy* **94**(5–6), 710–719.

Fandeur D., Juillot F., Morin G., Olivi L, Cognigni A., Webb S.M., Ambrosi J-P., Fritsch E., Guyot F,

Brown Jr. G.E. (2009) 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 and Technology*, **43**, 7384–7390.

Farges F., Lefrere Y., Rossano S., Berthereau A., Calas G. and Brown Jr. G.E. (2004) The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non Crystal. Solids*, **344**, 176-188.

Farias C.O., Hamacher C., Wagener A.L.R., De Campos R.C., and Godoy J.M. (2007) Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janiero, Brazil. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, **18**, 1194-1206.

Farrow C.L., Juhás P., Liu J.W., Bryndin D., Bozin E.Z., Bloch J., Proffen Th., Billinge S.J.L. (2007) PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 335-219.

Farrow C.L. and Billinge S.J.L. (2009) Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scat- tering: Implications for modeling of nanoparticles.. *Acta Crystallogr.*, Sect. A: Fundam. Crystallogr., **65**, 232–239.

Fernandez J.-M., Ouillon S., Chevillon C., Douillet P., Fichez R., and Le Gendre R. (2006) A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia). *Marine Pollution Bulletin,* **52**, 320–331.

Ferreira T.O., Otero X.L., Vidal-torrado P., and Macías F. (2007) Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma* **142**, 36 - 46.

Fritzsche A., Bosch J., Rennert T., Heister K., Braunschweig J., Meckenstock R.U., Totsche K.U. (2012) Fast microbial reduction of ferrihydrite colloids from a soil effluent. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **77**, 444–456

Frost R.L. and Kloprogge J.T. (2000) Vibrational spectroscopy of ferruginous smectite and nontronita. *Spectrochim. Acta*. **Part A 56**, 2177–2189.

Fung Y.S. (1993) Analysis and assessment of heavy metal pollution in Hong Kong's marine environment. In: Morton, B. (Ed.), The Marine Biology of the South China Sea. Proceedings of the First International Conference on the Marine Biology of Hong Kong and the South China Sea. Hong Kong, 28 Octobere3 November 1990. *University Press, Hong Kong*, 261-272.

Furukawa K., Wolanski E. and Mueller H. (1997) Currents and sediment transport in mangrove forests. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **44**, 301–310.

G

Gabelle C. (2006) Étude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France. Thèse, Université des sciences et technologies de Lille.

Galoisy L. calas G. and Arrio M. (2001) High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chem. Geol*., **174**, 307-319.

Génin J.M.R., Bourrié G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffrezic A., Refait P., Maitre V., Humbert B. and Herbillon A. (1998) Thermodynamic Equilibria in Aqueous Suspensions of Synthetic and Natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the Mineral in Hydromorphic Soils. *Environmental Science and Technology*, **32**, 1058-1068.

Giblin, A., 1988. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. Geomicrobiol. J. 6, 77–97.

Giri C., Zhu Z., Tieszen L.L., Singh A., Gilette S., and Kelmelis J.A. (2008) Mangrove forest distribution and dynamics (1975-2005) of the tsunami-affected region of Asia. *Journal of Biogeography*, **35**, 519-528.

Gleeson S.A., Butt C.R.M. and Elias M. (2003) Nickel laterites : A review. *Society of Economic Geologists*, **54**, 11-18.

Gonzalez-Mendoza D., Moreno A.Q., and Zapata-Perez, O. (2007) Coordinated responses of phytochelatin synthase and metallothionein genes in black mangrove, *Avicennia* germinans, exposed to cadmium and copper. *Aquat. Toxicol.*, **83**, 306–314.

H

Hansel, C. M., Benner, S. G., and Fendorf, S. (2005) Competing Fe(II)-Induced Mineralization Pathways of Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology* **39**(18), 7147-7153.

Harbison P.A.T. (1986) Mangrove Muds-A Sink and a Source for Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin* **17**(6), 246-250.

Harris R.R. and Santos M.C.F. (2000) Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs Ucides cordatus and Callinectes danae (Crustacea:Decapoda). *Marine Biology*, **137**, 691-703.

Hartler N., Libert J., and Teder A. (1967) Rate of sulfure dissolution in aqueous sodium sulfide. *Ind. Eng. Chem*., 4, 398

Hedges J.I. (1992) Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar. Chem.*, **39**, 67-93

Hellige K., Pollok K., Larese-Casanova P., Behrends T., Peiffer S. (2012) Pathways of ferrous iron mineral formation upon sulfidation of lepidocrocite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **81**, 69-81.

Helz G.R., Charnock J.M., Vaughan, D.J., Garner C.D. (1993) Multinuclearity of aqueous copper and zinc bisulfide complexes − an EXAFS investigation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**, 15−25.

Herbert R.A. (1999) Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems FEMS. *Microbiology Reviews* **23**, 563-590.

Hesse P.R. (1961) Some differences between the soils of *Rhizophora* and *Avicennia* mangrove swamp in Sierra Leone. *Plant and Soil* **14**, 335-346.

Hohmann C., Morin G., Ona-nguema G., Guigner JM, Brown G. E., and Kappler, A. (2011) Molecular-level modes of As binding to Fe (III) (oxyhydr)oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing Acidovorax sp. strain BoFeN1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**(17), 4699-4712.

Holmer M., Kristensen E., Banta G., Hansen K. I. M., Jensen M. H., and Bussawarit N. (1994) Biogeochemical cycling of sulfur and iron in sediments of a south-east Asian mangrove, Phuket Island, Thailand. *Biogeochemistry* **26**, 145-161.

Holthus (1997) Les oceans : Amenuisement desressources, dégradation de l'environnement. *Bulletin international de l'enseignement scientifique et technologique et de l'éducation environnementale de l'UNESCO*. XXII, n°3/4.

Howarth R.W. and Merkel S. (1984) Pyrite formation and the measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 598-608.

Huerta-diaz M. A., and Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2681-2702.

I

Isaure M.-P., Laboudigue A., Manceau A., Sarret G., Tiffreau C., Trocellier P., Lamble G., Hazemann J.-L., and Chateigner D. (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 1549-1567.

J

Jackson M. L., and Abdel-Kadel F. H. (1978) Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. *clays and clay minerals* **26**(2), 81-87.

Jacquat O., Voegelin A., Villard A., Marcus M. A. and Kretzschmar R. (2008) Formation of Zn-rich phyllosilicates, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5034–5057.

Janaki-Raman, D., Jonathan, M., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J., Mohan, S., Ram- Mohan, V., 2007. Trace metal enrichments in core sediments in Muthupet mangroves, SE coast of India: application of acid leachable technique. *Environmental Pollution*, **145**, 245-257.

Jennerjahn T.C., and Ittekkot V. (2002) Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. *Naturwissenschaften,* **89**, 23-30.

Jingchun L., Chongling Y., MacNair M.R., Jun H., and Yuhong L. (2006) Distribution and speciation of some metals in mangrove sediments from Jiulong River Estuary, Peoples Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **76**, 815-822.

Johnson D.B., Ghauri M.A. and McGinness S. (1993) Biogeochemical cycling of iron and sulphur in leaching environments. *FEMS Microbiology Reviews*, **11**, 63-70.

Johnston S.G., Slavich P.G., Hirst P. (2004) The acid flux dynamics of two artificial drains in acid sulfate soil backswamps on the Clarence River floodplain, Australia. Aust. *J. Soil Res.*, **42**, 623–637.

Johnston S.G., Burton E.D., Bush R. T., Keene A.F., Sullivan L.A., Smith D., Martens M.A., McElnea A.E., Ahern C.R. and Powell B. (2010a) Abundance and fractionation of Al, Fe and trace metals following tidal inundation of a tropical acid sulfate soil. *Appl. Geochem*., **25**, 323–335.

Johnston S.G., Keene A.F., Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A., McElnea A.E., Ahern C.R., Smith C.D. and Powell B. (2010b) Arsenic mobilisation in a seawater inundated acid sulfate soil. *Environ. Sci. Technol*., **44**, 2016–2021.

Johnston S.G., Keene A.F., Bush R.T., Burton E.D., Sullivan L.A., Isaacson L., McElnea A.E., Ahern C.R., Smith C.D., Powell B. (2011) Iron geochemical zonation in a tidally inundated acid sulfate soil wetland. *Chemical Geology*, **280**, 257-270.

Johnston S., Burton E., Keene A., Planer-Friedrich B., Voegelin A., Blackford M., Lumpkin G. (2012) Arsenic mobilization and iron transformations during sulfidization of As(V)-bearing jarosite. *Chemical Geology*, **334**, 9-24.

Jonsson, J., Persson, P., Sjoberg, S., Lovgren, L., 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. Appl. Geochem. 20, 179–191.

Juhas P., Davis T., Farrow C.L., Billinge S.J.L. (2013) *PDFgetX3*: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. *Journal of Applied Crystallography*, 46, 560–566

Juillot F., Marechal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., Telouk P., Benedetti M. F., Ildefonse P., Sutton S., Guyot F. and Brown, Jr., G.E. (2011) Contrasting isotopic signatures between anthoprogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica Cosmochimica Acta* **75**, 2295–2308.

K

Kamaruzzaman B.Y., Ong M.C., Azhar M.S.N., Shahbudin S., and Jalal K.C.A. (2008) Geochemistry of sediment in the major estuarine mangrove forest of Terengganu region, Malaysia. American *Journal of Applied Science*, **5**, 1707-1712.

Kalliokoski J. and Cathles L. (1969) Morphology, mode of formation, and diagenetic changes in framboids. *Bull. Geol. Soc. Finl.* **41**, 153-133.

Kehrig H.A., Pinto F.N., Moreira I., and Malm O. (2003) Heavy metals and methyl- mercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, **34**, 661-669.

Khebioan C., Bauer C.F. (1987) Accuracy of sélective extraction procédure for métal spéciation in model aquatic sédiments. *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.

King M. G. (1985) Short-term endproducts of sulfate reduction in a salt marsh: Formation of acid volatile sulfides, elemental sulfur, and pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1561-1566.

King G.M. (1988) Patterns of sulphate reduction and the sulphur cycle in a South Carolina salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 376-90.

Klekowski E.J., Temple S.A., Siung-Chang A.M., and Kumarsingh K.K. (1999) An association of mangrove mutation, scarlet ibis, and mercury contamination in Trinidad, West Indies. *Environ. Pollut.* **105**, 185-189.

Kohnen M.E.L., Sinninghe Damste J.S., Kock-van Dalen A.C., ten Haven H. L., Rullkotter J. and de Leeuw J.W. (1990) Origin and diagenetic transformations of C25 and C30 highly branched isoprenoid sulphur compounds: Further evidence for the formation of organically bound sulphur during diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **54**, 3053–3063.

Kohnen M.E.L., Sinninghe Damste J.S., ten Haven H. L., Kock-van Dalen A. C., Schouten S. and de Leeuw J.W. (1991) Identification and geochemical significance of cyclic di- and trisulphides with linear and acyclic isoprenoid carbon skeletons in immature sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **55**, 3685–3695.

Kornicker W.A. and Morse J.W. (1991) The interactions of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochim. Cosmochim Acta*, 55, 2159-2172.

Kostka J. E., Haefele E., Viehweger R., and Stucki J. W. (1999) Respiration and Dissolution of Iron (III) -Containing Clay Minerals by Bacteria. *Environmental Science & Technology* **33**(18), 3127-3133.

Krairapanond N., Laune R.D.D., and Jr, W.H.P. (1992) Distribution of organic and reduced sulfur forms in marsh soils of coastal Louisiana. *Organic Geochemistry* **18**(4), 489-500.

Kribi S. (2005) Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Kristensen E., Holmer M., and Bussarawit N. (1991) Benthic metabolism and sulfate reduction in a southeast Asian mangrove swamp. *Marine Ecology Progress Series* **73**, 93-103.

Kristensen E., Devol A.H., Ahmed S.I., and Saleem M. (1992) Preliminary study of benthic metabolism and sulfate reduction in a mangrove swamp of the Indus Delta, Pakistan. *Mar. Ecol. Prog. Ser*. **90**, 287–297.

Kristensen E., Bouillon S., Dittmar T., and Marchand C. (2008) Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany* **89**, 201-219.

L

Lacerda L.D., and Abrao J.J. (1984) Heavy metal accumulation by mangrove and salt- marsh sediments. *Revista Brasiliera de Biologia*, **7**, 49-52.

Lacerda L.D., Martinelli L.A., Rezende C.A., Mozetto A.A., Ovalle A.R.C., Victoria R.I., Silva,C.A.R. and Nogueira F.B. (1988) The fate of heavy metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Science of the Total Environment*, **75**, 249–259.

Lacerda L.D., Carvalho C.E.V., Tanizaki K.F., Ovalle A.R.C. and Rezende C.E. (1993) The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres. *Bio-tropica*, 25, 252-257.

Lacerda L. D., Ittekkot V., and Patchineelam S. R. (1995) Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter : a Comparison Between *Rhizophora* and *Avicennia* Soils in South-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **40**, 713-720.

Lacerda, L.D. (2002). Mangrove Ecosystems: Function and Management. [A worldwide evaluation of the status of mangroves with emphasis on ecosystems functioning, environmental impacts and sustainable use. Includes a comprehensive chapter on mangrove phenology]. Springer Verlag, Berlin, 292 p.

Lallier-Vergès E., Perrussel B.P., Disnar J.-R., and Baltzer F. (1998) The relationship between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plant in a present mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.*, **29**, 1663–1686.

Lambs L., Muller E. and Fromard F. (2008) Mangrove trees growing in a very saline condition but not using seawater. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*

Lambs L., Muller E., Fromard F. (2007) The Guianese paradox: How can the freshwater outflow from the Amazon increase the salinity of the Guianan shore? *Journal of Hydrology*, **342**, 88–96.

Latham M. (1986) Altération et pédogenèse sur roches ultra-basiques en Nouvelle-Calédonie - genèse et évolution des accumulations de fer et de silice en relation avec la formation du modelé. *Mémoire ORSTOM*, **78**, Paris, France.

Lebigre J.-M. (2004) Le « couer de Voh » (Nouvelle-Calédonie). Photo-intérprétations d'une forme végétale dynamique. Les Cahiers d'Outre-Mer, 225 (janvier-mars), 109-112.

Lebigre J.-M. (2006) Mangroves. Annexe V, publication Ensemble Pour La Planète, 4 pp

Lerner H.R. (1999) Plant responses to enviromental stresses: from phytohormones to génome reorganization. (Dekker, New York).

Lennie A.R., Redfern S.A.T., Schofield P.F., Vaughan D.J. (1995) Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite. *Mineralogical Magazine*, **59**, 677-683.

Leopold A., Marchand C., Deborde J., Chaduteau C., and Allenbach M. (2013) Influence of mangrove zonation on CO2 fluxes at the sediment – air interface (New Caledonia). *Geoderma*, **203**, 62-70.

Lesven L. (2008) Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse, Université de Lille.

Levard C., Doelsch E., Rose J., Masion A., Basile-Doelsch I., Proux O., Hazemann J. L., Borschneck D., and Bottero J. Y. (2009) Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4750-4760.

Lewis M., Pryor R. and Wilking L. (2011) Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: a review. *Environmental Pollution*, **159**, 2328–2346.

Li Y.-I., Vali H., Sears S. K., Yang J., Deng B., and Zhang C. L. (2004) Iron reduction and alteration of nontronite by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(15), 3251-3260.

Love L.G. (1957) Microorganisms and the presence of syngenetic pyrite. *Q. J. Geol. Soc. London* **113**, 429-440.

Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L. and Phillips E.J.P. (1987) Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microrganism. *Nature*, **330**, 252-254.

Luther, G.W. (1991) Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2839-2849.

Luther G.W., Kostka J.E., and Church T.M. (1992) Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe (II) and Fe (III) in the dissolution of Fe (III) minerals and pyrite, respectively. *Marine Chemistry* **40**, 81-103.

M

Macdonald, B.C.T., Smith, J., Keene, A.F., Tunks, M., Kinsela, A., White, I., 2004. Impacts of runoff from sulfuric soils on sediment chemistry in an estuarine lake. Sci. Total Environ. 329, 115–130.

Machado, W., Silva Filho, E.V., Oliveira, R.R., Lacerda, L.D., 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Mar. Pollut. Bull.,* **44**, 1277–1280.

Machado W., Borrelli N.L., Ferreira T.O., Marques A.G.B. , Osterrieth M., and Guizan C. (2013) Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. *Marine Pollution Bulletin*, in press.

Mackey A.P., Hodgkinson M., and Nardella R. (1992) Nutrient levels and heavy metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **24**, 418-420.

Mackey A.P. and Hodgkinson M.C. (1995) Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environmental Pollution*, **2**, 181-186.

MacFarlane G.R. and Burchett M.D. (2000) Cellular distribution of copper, lead and zinc in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Aquatic Botany*, **68**, 45-59.

Machado W., Moscatelli M., Rezende L.G., and Lacerda L.D. (2002a) Mercury, zinc and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environmental Pollution*, **20**, 455-461.

Machado W., Silva-Filho E.V., Oliverira R.R., and Lacerda L.D. (2002b) Trace métal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 1277-1280.

MacFarlane G.R., and Burchett M.D. (1999) Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Environ. Exp. Bot.*, **41**, 167– 175.

MacFarlane G.R., Koller C.E., and Blomberg S.P. (2007) Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: a synthesis of field studies. *Chemosphere*, **69**, 1454-1464.

Mackey A.P., Hodgkinson M., and Nardella R. (1992) Nutrient levels and heavy metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **24**, 418-420.

MacNae W. (1974) Mangrove Forests and Fisheries. Indian Ocean Fishery Commission IOFC/DEV/74/34. *Food and Agriculture Organisation and United Nations Development Programme, Rome.* 35pp.

Mader P., Salomons W., and Forstner U. (1995) Heavy metals: problems and solutions. Berlin, Springer-Verlag.

Maillot F., Morin G., Wang Y., Bonnin D., Ildefonse P., Chaneac C., and Calas G. (2011) New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite : EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron (III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(10), 2708-2720.

Maillot F., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Casiot C., Ona-Nguema G., Wang Y., Lebrun S., Aubry E., Vlai G., Brown G.E. (2013) Structure and reactivity of As(III)- and As(V)-rich schwertmannites and amorphous ferric arsenate sulfate from the Carnoulès acid mine drainage, France: Comparison with biotic and abiotic model compounds and implications for As remediation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **104**, 310–329.

Maitrepierre L. (2004) Bilan des mesures météorologiques effectuées pour le projet Koniambo. Direction interrégionale de Nouvelle Calédonie et de Wallis et Futuna. METEO France.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (Fe(OH)3), schwertmannite (FeO(OH)3/4(SO4)1/8), and e-Fe2O3. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1049–1059.

Majzlan, J., Myneni, S.C.B., 2005. Speciation of iron and sulfate in acid waters: aqueous clusters to mineral precipitates. Environ. Sci. Technol. 39, 188–194.

Malinowski E. R. (1977) Determination of the number of factors and the experimental error in a data

matrix. Anal. Chem., 49.

Malinowski E. R. (1978) Theory of error for target factor analysis with applications to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. Anal. Chim. Acta 103, 339–354.

Malinowski E. R. (1991) Factor Analysis in Chemistry. John Wiley, New York.

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

Manceau A., Tamura N., Marcus M. A., MacDowell A. A., Celestre R. S., Sublett R.E., Sposito G.P. and Howard A. (2002a) Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution. *American Mineralogist,* **87** (10) 1494-1499.

Marchand C., Lallier-Vergès E., and Baltzer F. (2003) The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **56**, 119–130.

Marchand C., Baltzer F., Lallier-Vergès E. and Albéric P. (2004) Pore water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stages. (French Guiana). *Marine Geology*, **208**, 361-381.

Marchand C., Disnar J., Lallier-vergès E., and Lottier N. (2005) Early diagenesis of carbohydrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(1), 131-142.

Marchand C., Lallier-vergès E., Baltzer F., Albéric P., Cossa D., and Baillif P. (2006a) Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry* **98**, 1-17.

Marchand C., Albéric P., Lallier-verges E., and Baltzer F. (2006b) Distribution and characteristics of dissolved organic matter in mangrove sediment pore waters along the coastline of French Guiana. Biogeochemistry **81**, 59-75.

Marchand (2007) Relations entre les caractéristiques physico-chimiques des sediments de mangrove et le type des palétuviers – *Implications sur la repartition spatiale des espèces*. *ZoNéCo program report*, 213p.

Marchand C., Lallier-Vergès E., Disnar J.-R., Kéravis D. (2008) Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a Rock-Eval pyrolysis approach. *Org. Geochem.*, **39**, 408–421.

Marchand C., Lallier-vergès E., and Allenbach M. (2011a) Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving effluents from shrimp farms (Teremba Bay, New Caledonia). *Journal of soils and Sediments* **11**, 529-541.

Marchand C., Allenbach M., and Lallier-vergès E. (2011b) Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma* **160**, 444-456.

Marchand C., Fernandez J., Moreton B., Landi L., Lallier-vergès E., and Baltzer F. (2012) The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). *Chemical Geology* **300-301**, 70-80.

Martosubroto P., and Naamin N. (1977) Relationship between tidal forests and commercial shrimp production in Indonesia. *Mar. Res. Indonesia*, **18**, 81–86.

McConchie D.M., Mann A.W., Linter M.J., Longman D., Talbot V., and Gabelish M.J. (1988) Heavy metals in marine biota, sediments, and waters from the Shark Bay area, Western Australia. *Journal of Coastal Research*, **4**, 51-72.

McKee K.L., Mendelssohn I.A., and Hester M.W. (1988) Reexamination of pore water sulphide

concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. *Amer. J. Bot.*, **75**, 1352- 1359.

Mckee K. L. (1993) Soil physicochemical and mangrove patterns species - reciprocal distribution effects ? *Journal of Ecology* **81**(3), 477-487.

Melville F. and Pulkownik A. (2007) Investigation of mangrove macroalgae as bio- monitors of estuarine metal contamination. *Science of the Total Environment*, **387**, 301-309.

Miot J., Morin G., Skouri-Panet F., Ferard C., Poitevin A., Aubry E., Ona-Nguema G., Juillot F., Guyot F. and Brown, Jr., G. E. (2009) Speciation of arsenic in Euglena gracilis cells exposed to As(V). Environ. Sci. Technol. 43(9), 3315–3321.

Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Ferard C., Skouri-Panet F., Guigner J-M., Posth N., Galvez M., Brown Jr. G.E. and Guyot F. (2009) Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **73***,* 696-711.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown G.E. (1999) XAFS détermination of the chemical form of lead in smelter---contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*, **84**, 420-434.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Personné J.-C., Elbaz-Poulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., and Calas G. (2003) Bacterial Formation of Tooeleite and Mixed Arsenic (III) or Arsenic (V) - Iron (III) Gels in the Carnoulès Acid Mine Drainage , France. A XANES, XRD, and SEM study. *Environmental Science & Technology* **37**(9), 1705-1712.

Morse J.W., Millero F.J., Cornwell J.C., and Rickard D. (1987) The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.*, **24(1)**, 1–42.

Morse J.W., Wang Q. (1997) Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry*, **57**, 187-193.

Morse J.W., Luther G.W. (1999) Chemical influences on trace métal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3373–3378.

Mtanga A. and Machiwa J.F. (2007a) Assessment of heavy metal pollution in sediment and polychaete worms from the Mzinga Creek and Ras Sege mangrove ecosystems, Dares Salaam, Tanzania. Western Indian Ocean. *Journal of Marine Science*, **6**, 125-135.

Musgrave K.B., Laplaza C.E., Holm R.H., Hedman,B., and Hodgson K.O. (2002) Structural Characterization of Metallopeptides Designed as Scaffolds for the Stabilization of Nickel(II)-Fe4S4 Bridged Assemblies by X-ray Absorption Spectroscopy. *Journal American Chem. Sco*., 124, 12.

N

Nagelkerken I., Blaber S., Bouillon S., Green P., Haywood M., Kirton L.G., Meynecke J.-O., Pawlik J., Penrose H.M., Sasekumar A. and Somerfield P.J., (2008) The habitat function of mangroves for terrestrial and marina fauna: a review. *Aquatic Botany*, **89(2)**, 155-185.

Nath B., Birch G., and Chaudhuri P. (2013) Trace metal biogeochemistry in mangrove ecosystems: A comparative assessment of acidified (by acid sulfate soils) and non-acidified sites. *Science of the Total Environment*, **463–464**, 667–674.

Nedwell D.B., Blackburn T.H., and Wiebe W.J. (1994) Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulfur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. *Mar. Ecol. Prog. Series*, **110**, 223-231.

Neal A.L., Techkarnjanaruk S., Dohnalkova A., McCready D., Peyton B.M., Geesey G.G. (2001) Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 223-235.

Nickerson N.H., and Thibodeau F.R. (1985) Association between pore water sulphide and distribution

of mangroves. *Biogeochemistry*, **1**, 183-192.

Nielsen T., and Andersen F.O. (2003) Phosphorus dynamics during decomposition of mangrove (*Rhizophora apiculata*) leaves in sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **293**, 73 - 88.

Nirel P.V.V., and Morel F.M.M. (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.*, **24**, 1055-1056.

Nissenbaum A. and Swaine, D.J. (1976) Organic–metal interactions in recent sediments: the Rôle of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 809–816.

Ndiba P., Axe L. and Boonfueng T. (2008) Heavy metal immobilization through phosphate and thermal treatment of dredged sediments. Environ. Sci. Technol. 42, 920–926.

Noël V., Marchand C., Juillot F., Ona-Nguema G., Viollier E., Marakovic G., Olivi L., Delbes L., Gelebart F., Morin G. (2013) EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). Submitted to *Geochim. Cosmochim. Acta*.

Noël V., Morin G., Juillot F., Marchand C., Brest J., Bargar J., Munoz M., Marakovic G., Ardo S., and Brown Jr. G.E. Ni cycling in the mangrove sediments from New Caledonia. In preparation to be submitted to *Science Total of Environment.*

Nowack E., Schwarzenbach D., Hahn T. (1991) Charge Densities in CoS2 and NiS2 (Pyrite Structure). *Acta Cryst.*, **B47**, 650-659.

O

Oenema O. (1990) Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, southwest Netherlands. *Biogeochemistry* **9**, 75-98.

Ona-Nguema G., Morin G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Olivi L., Aquilanti G., Abdelmoula M., Ruby C., Bargar J.R., Guyot F., Calas G., Brown JR. G.E. (2009) Arsenite sequestration at the surface of nano-$Fe(OH)_2$, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1359-1381.

Ong Che, R.G. and Cheung S.G. (1998) Heavy metals in Metapenaeus ensis, Wriocheie sinensis and sediment from the Mai Po Marshes, Hong Kong. *Science of the Total Environment*, **248**, 87-97.

Ong Che R.G. (1999) Concentration of seven heavy metals in sediments and mangrove root samples from Mai Po, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, **39**, 269-279.

Othmane G., Allard T., Morin G., Sélo M., Menguy N., Brest J., Llorens I., Chen. N., Bargar J.R., Fayek M., Calas G. (2013) Uranium association with iron-bearing phases in mill tailings from Gunnar, Canada. *Environmental Science and Technology*, in press.

Ostergren, J. D., Brown JR., G. E., Parks, G. A., and Tingle, T. N. (1999) Quantitative Speciation of Lead in Selected Mine Tailings from Leadville , CO. *Environmental Science & Technology* **33**(10), 1627-1636.

Otero, X. L., and Macias, F. (2003) Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry* **62**, 59-86.

Otero X.L., Vidal_Torrado P., Calvo de Anta R., and Macías F. (2005) Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the ría de Arousa (Galicia. NW Spain). *Environ. Pollut.*, **136**, 119–134.

Otero X.L., Calvo de Anta R.M., and Macías, F. (2006a) Sulfur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). *Marine Environmental Research* **61**, 305-325.

Otero X.L., Ferreira T.O., Vidal-Torrado P., and Macías F. (2006b) Spatial variation in pore water

geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *Applied Geochemistry* **21**, 2171-2186.

Otero X.L., Ferreira T.O., Huerta-díaz M.A., Partiti C.S.M., Souza, Jr., V., Vidal-Torrado P., and Macías F. (2009) Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP , Brazil). *Geoderma* **148**(3-4), 318-335.

O'Day, PA (O'Day, PA); Rivera, N (Rivera, N); Root, R (Root, R); Carroll, SA (Carroll, SA) (2004) X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *American Mineralogist* **89**(4), 572-585.

P

Pantke, C., Obst M., Benzerara K., Morin G., Ona-Nguema G., Dippon U., Kappler A. (2012) Green rust formation during Fe(II) oxidation by the nitrate-reducing Acidovorax sp. strain BoFeN1. *Environmental Science & Technology*, 46, 1439-1446.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water resources investigations report 99-4259, US Geological Survey, Denver, Colorado.

Parkman R.H., Charnock J.M., Bryan N.D., Livens F.R., and Vaughan D.J. (1999) Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solutions with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite. *Am. Mineral.*, **84,** 407–419.

Pastor L., Cathalot C., Deflandre B., Viollier E., Soetaert K., Meysman F.J.R., Ulses C., Metzger E., and Rabouille C. (2011) Modeling biogeochemical processes in sediments from the Rhône River prodelta area (NW Mediterranean Sea). *Biogeosciences*, **8**, 1351–1366.

Pattanaik S., Huggins F.E., Huffman G.D., Linak W.P. and Miller C.A. (2007) XAFS Studies of Nickel and Sulfur Speciation in Residual Oil Fly-Ash Particulate Matters (ROFA PM). *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1104-1110

Peng L., Zheng W., and Li Z. (1997) Distribution and accumulation of heavy metals in *Avicennia marina* community in Shenzhen, China. *Journal of Environmental Science*, **4**, 472-479.

Perdomo L., Ensminger I., Espinosa L.F. Elstes C., Wallner-Kersanach M., and Schnettes M.L. (1998) The mangrove ecosystem of the Cienaga Grande de Santa Marta (Columbia): observations on regeneration and trace metals in sediment. *Marine Pollution Bulletin*, **37**, 393-403.

Perrier N. (2005) Bio-géodiversité fonctionnelle des sols latéritiques miniers : Application à la restauration écologique (Massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie), Thèse, Université de la Nouvelle- calédonie. 220p

Perrier N., Ambrosi J.P., Colin F. and Gilkes R.J. (2006) Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif. J. *Geochem. Explor.*, **88**(1–3), 54–58.

Peters E.C., Gassman N.J., Firman J.C., Richmond R.H., and Power E.A. (1997) Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **161**, 12-40.

Ponnamperuma F.N. (1972) The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* **24**, 29–98.

Pollock J., Weber K. A., Lack J., Achenbach L. A., Mormile M. R. and Coates J. D. (2007). Alkaline iron (III) reduction by a novel alkaliphilic , halotolerant , Bacillus sp . isolated from salt flat sediments of Soap Lake. *Applied Microbiology Biotechnology* **77**, 927-934.

Praveena S.M., Radojevic M., Abdulklah M.H., and Arius A.Z. (2007) Application of sediment quality guidelines in the assessment of mangrove surface sediment in Mengkabong Lagoon, Sabah, Malaysia. *Global Journal of Environmental Research*, **1**, 96-102.

Preda M. and Cox M.E. (2002) Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves,

Pumicestone region, Southeast Queensland, Australia. *Environmental International*, **28**, 433-449.

Prudente M.S., Ichihashi H., and Tatsukawa R. (1994) Heavy metal concentrations in sediments from Manila Bay, Philippines and inflowing rivers. *Environmental Pollution*, **86**, 83-88.

Pyzik A.J. and Sommer S.E. (1981) Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 687-698.

Q

Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H., and Berthelin J. (2001) Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry* **53**, 323-340.

Qiu Y.W., Yu KF, Zhang G., Wang W.X. (2011) Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 631-638.

Quénée, B. (1990). Transformations minéralogiques et texturales de matériaux rocheux, mortiers et bétons d'ouvrages variés - Approche de la cinétique des mécanismes et identification des facteurs responsables. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I.

R

Rabinowitz D. (1978) Dispersal properties of mangrove propagules. *Biotropica*, **10**, 47-57.

Ragsdale H.L. and Thorhaug A. (1980) Trace metal cycling in the U.S. coastal zone: a synthesis. *American Journal of Botany*, **67**, 1102-1112.

Raiswell R., Bottrell S.H., Al-Biatty H.J., and Tan M.M. (1993) The influence of bottom water oxygenation and reactive iron content on sulfur incorporation into bitumens from Jurassic marine shales. *Amer. J. Sci*., **293**, 569 –596

Ravel B., and Newville M. (2005) *ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537-541.

Ray A.K., Tripathy S.C., Patra S. and Sarma V.V. (2006) Assessment of Godavari estuarine Mangrove ecosystem through trace metal studies. *Environ. Int*., **32**, 219–223.

Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1185–1197.

Reiche I., Vignaud C., Champagnon B., Panczer G., Brouder C., Morin G., Solé A., Charlet L., and Menu M. (2001) From Mastodon ivory to gemstone : the origin of turquoise color in odontolite. *American Mineralogist*, **86**, 1519-1524.

Rendell P.S., Batley G.E., and Cameron A.J. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol*, **14**, 1055-1056.

Ressler T., Wong J., Roos J. and Smith I. L. (2000) Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl) manganese tricarbonyl- added gasolines using XANES spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 34(6), 950–958.

Rickard D. T. (1970) The origin of framboids. *Lithos* **3**, 269-293.

Rickard D, T. (1975) Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Amer. J. Sci.* **275**, 636-652.

Rickard D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H,S oxidation of iron(H) monosulfide in aqueous solutions be- tween 25°C and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 115-134.

Rickard D., Butler I.B. and Oldroyd A. (2001) A novel iron sulphide mineral switch and its implications for Earth and planetary science. *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 85-91.

Rickard D., and Morse J. W. (2005) Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* **97**, 141 - 197.

Rickard D. and Luther G.W. (2007) Chemistry of iron. Sulfides. Chem. Rev., **107**, 514-562.

Rickard D., Grimes S.T., Butler I.B., Oldroyd A. and Davies K.L. (2007) Botanical Constraints on Pyrite Formation. *Chemical Geology*. 236, 228-246.

Roche. (2001) Projet Koniambo, Etude environnementale de base, Volume I, Description du milieu physique continental, Volume II, Dexcription du milieu biologique continental, Volume III, Description du milieu marin et Volume IV, Description du milieu humain.

S

Sadiq M. and Zaidi T.H. (1994) Sediment composition and metal concentrations in mangrove leaves from the Saudi coast of the Arabian Gulf. *Science of the Total Environment*, **155**, 1-8.

Saenger P., and Hutchings P.A. (1987) Ecology of mangroves: St. Lucia, Qld.; New York, University of Queensland Press.

Sarkar S.K., Cabral H., Chatterjee M., Cardoso I., Bhattacharya A.K., Satpathy K.K., Alam M.A. (2008) Biomonitoring of heavy metals using the bivalve mollusks in Sunderban mangrove wetland, northeast coast of Bay of Bengal (India): possible risks to human health. *Clean-Soil Air Water*, **36**, 187-194.

Sarret G. R., Balesdent J. R., Bouziri L., Garnier J.-M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F. and Manceau A. (2004) Zn Speciation in the Organic Horizon of a Contaminated Soil by Micro-X-ray Fluorescence, Micro- and Powder-EXAFS Spectroscopy, and Isotopic Dilution. *Environmental Science and Technology*, **38**, 2792-2801.

Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J.-M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F. and Manceau A. (2004) Zn Speciation in the Organic Horizon of a Contaminated Soil by Micro-X-ray Fluorescence, Micro- and Powder-EXAFS Spectroscopy, and Isotopic Dilution. *Environmental Science and Technology*, **38** (10), 2792-2801.

Scheinost A.C., Kretzschmar R., Pfister S., and Roberts D.R. (2002) Combining Selective Sequential Extractions , X-ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Environmental Science & Technology* **36**(23), 5021-5028.

Scheinost A.C., Kretzschmar R., Pfister S. and Roberts Darryl R. (2002) Combining Selective Sequential Extractions, X-ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Environmental Science and Technology*, **36** (23), 5021-5028.

Scholander P.F., Van dam L., and Scholander S.I. (1955) Gas exchange in the roots of mangrove. *American Journal of Botany* **42**, 92-98.

Schwertmann U. and Murad E. (1983) The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 277-284.

Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751.

Shriadah M.M.A. (1999) Heavy metals in mangrove sediments of the United Arab Emirates shoreline (Arabian Gulf) water. *Water, Air and Soil Pollution*, **116**, 523-534.

Schwertmann U. and Murad E. (1983) The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 277-284.

Silva C.A.R., Lacerda L.D., and Rezende C.E. (1990) Metals reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica*, **22**, 339-345.

Silva M.R., Lamotte M., Donard O.F.X., Soriano-Sierra E.J., and Robert M. (1996) Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and Southern Bay in Florianopolis Island. *Environmental Technology*, **17**, 1035-1046.

Silva C.A.R., Rainbow P.S., and Smith B.D. (2003a) Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove-lined Brazilian coastal systems using the oyster Crassostrea *Rhizophorae*: comparative study of regions affected by oil, salt pond, and shrimp farming activities. *Hydrobiologia*, **501**, 199-206.

Silva L.L.F., Machado W., Filho S.D., and Lacerda L.D. (2003b) Mercury accumulation in sediments of a mangrove ecosystem in SE Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, **145**, 67-77.

Silverman M., Rogoff M. and Wender I. (1961) Bacterial oxidation materials in coal. *Applied Microbiology*, **9**, 491-496.

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

Skinner K., and Fitzpatrick R.W. (1994) Biomineralization processes of iron and manganese. Cremlingen−Destedt: Catena Verlag, 432 pp.

Song J., Luo Y. M., Zhao Q. G., and Christie P. (2003) Novel use of soil moisture samplers for studies on anaerobic ammonium fluxes across lake sediment – water interfaces. *Chemosphere* **50**, 711-715.

Soto-Jiménez M.F. and Páez-Osuna F. (2001) Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf California). *Estuaries, Coastal and Shelf Science*, **53**, 259-274.

Spalding M.D., Blasco F., Field C.D. (1997) World Mangrove Atlas. *International Society for Mangrove Ecosystems*, Okinawa, Japan.

Sullivan P.J., Reddy K.J. and Yelton J.L. (1988) Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. *Environmental Geological Water Science*, 11 (3).

Sung, W., and Morgan, J.J. (1980) Kinetics and Product. *American Chemical Society* **14**(5), 561-568.

T

Tack F.M.G. and Verloo M.G. (1995) Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis : A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **59** (2), 225-238.

Tam N.F.Y. and Wong Y.S. (1995a) Mangrove soils as sinks for wastewater-borne pollutants. Hydrobiologia 296, 231e242. Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 1995b. Spatial and temporal variations of heavy metals contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, **31**, 254-261.

Tam N.F.Y. and Wong Y.S. (1995b) Spatial and temporal variations of heavy metals contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 254-261.

Tam N.F.Y. and Wong Y.S. (1996) Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ Pollut.,* **94(3)**, 283–291.

Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 1997. Accumulation and distribution of heavy metals in a simulated mangrove system treated with sewage. Hydrobiologia 352, 67-75.

Tam N.F.Y., and Wong Y.S. (2000) Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution* **110**, 195-205.

Teo, B.K. (1986) EXAFS : Basic principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin.

Thibodeau F.R., and Nickerson N.H. (1986) Differential oxidation of mangrove substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora* mangle. *American Journal of Botany* **73**(4), 512–516.

Thomas G. and Fernandez T.V. (1997) Incidence of heavy metals in the mangrove flora and sediments in Kerala, India. *Hydrobiologia*, **352**, 77-87.

Tomlinson P.B. (1986) The Botany of Mangroves. *Cambridge University Press*, Cambridge. 413.

Tomlinson P.B. (1994) The botany of mangroves. Cambridge tropical biology series. *Cambridge University press.*

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

Trescases J. J. (1975). L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale: formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie. *Mémoire ORSTOM*, **78**, Paris, France.

Trivedi P. and Axe L. (2001) Ni and Zn Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides: Macroscopic Studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 221-229.

Trochain J.L. (1980) Ecologie végétale de la zone tropicale non désertique. Université de Toulouse 3, 468pp.

Torres G., Coelho A.R., and Carmouze J.-P. (1999) Porewater dynamics and the formation of iron sulfide in a mangrove ecosystem, Sepetiba Bay, Brazil. *Mangroves Salt Marshes* **3**, 85-93.

Twilley, R.R., Chen R.H., Hargis T. (1992) Carbon sinks in mangrove forests and their implications to the carbon budget of tropical coastal ecosystems. *Water Air Soil Pollut.*, **64**, 265-288.

U

UNEP-WCMC (2006) In the front line: shoreline protection and other ecosystem services from mangroves and coral reefs. *UNEP-WCMC*, Cambridge, UK.

V

Valiela I., Bowen J. L., and York J. K. (2001) Mangrove forests: one of the world's threatened major tropical environments. *Bioscience* **51**, 807-815.

Viollier E., P.Inglett, K.Hunter, A.N. Roychoudhury and P. Van Cappellen The Ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters (2000*), Applied Geochemistry*, **15**, pp785-790.

Virly S. (2006) Atlas des mangroves de Nouvelle-Calédonie. Typologies et Biodiversité des mangroves de Nouvelle-Calédonie. *ZoNéCo program report*, 213p.

Voegelin A., Pfister S., Scheinost A. C., Marcus M. A., Kretzschmar R. (2005) Changes in Zinc Speciation in Field Soil after Contamination with Zinc Oxide. *Environmental Science and Technology*, **39** (17), 6616- 6623.

W

Wakeham S.G., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L. and de Leeuw J.W. (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **59**, 521–533.

Walters B.B. ,Rönnbaöck P., Kovacs J.M., Crona B., Hussaind S.A., Badola R., Primaverae J.H., Barbier E., Dahdouh-Guebas F. (2008) *Aquatic Botany*, **89**, 220-236.

Walsh G.E. (1974) Mangroves, a review. In: Reimold, R.J., Queens, W.H. (Eds.), Ecology of Halophytes. *Academic Press*, 51– 174.

Wang Q., and Morse J.W. (1996) Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry*, **52**, 99–121.

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. J. Synchrotron Radiat. 6(3), 284 – 286.

Waychunas G. A., Apted M. J. and Brown G. E. (1983) X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: Near-edge structure. *Phys. Chem. Miner*. **10**, 1–9 991.

Webb S. M. (2005) SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. Phys. Scripta 2005(T115), 1011.

Wei D., and Osseo-Asare K. (1997) Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles. *Colloids and Surfaces* **121**, 27-36.

Wen X. and Allen H.E. (1999) Mobilization of heavy metals from Lean River sediment. *The Science of The Total Environment*, **227** (2-3), 101-108.

Weng-jiao Z., Xiao-yong C., and Peng L. (1997) Accumulation and biological cycling of heavy metal elements in *Rhizophora* stylosa mangroves in Yingluo Bay, China. *Marine Ecology Progress Series*, **159**, 293-301.

Whalley C., and Grant A. (1993) Phase selectivity of the BCR sequenial extraction procédure. In Heavy metals in the environment, (ed) Allan R.J., and Niagru J.O . *Toronto*, 286-299.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown G., and Martin F. (2001). Oxidation state and coordination of Fe in minerals : An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, *86*(1998), 714-730.

Wilkie M.L., Fortuna S. (2003) Status and trends in mangrove area extent worldwide. Forest Resources Assessment Working Paper No. 63. Forest Resources Division. FAO, Rome.

Wilkin R.T., and Barnes H.L. (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(2), 323-339.

Wind T., and Conrad R. (1997) Localization of sulfate reduction in planted and unplanted rice field soil. *Biogeochemistry* **37**, 253-278.

Winterer M. (1997) XAFS – a data analysis program for materials science. *J. Phys.* IV France 7(C2), C2-243–C2-244.

Wolanski, E. (1992) Hydrodynamics of mangrove swamps and their coastal waters. *Hydrobiologia,* **247**, 141-161.

Wyckoff R.W.G. (1963). *Crystal Structures,* Vol. 1, 2nd ed. New York: Interscience.

X

Xu Y., Axe L., Boonfueng T., Tyson T.A., Trivedi P., and Pandyae K. (2007) Ni(II) complexation to amorphous hydrous ferric oxide: An X-ray absorption spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**, 10–17

Y

Yap C.K., Cheng W.H., Ismail A., Ismail A.R., and Tan S.C. (2009) Biomonitoring of heavy metal (Cd, Cu, Pb, and Zn) concentrations in the west intertidal area of Peninsular Malaysia using Nerita lineata. *Toxicology and Environmental Chemistry*, **91**, 29-41.

Youssef T., and Saenger P. (1999) Mangrove zonation in Mobbs Bay-Australia. Estuar., *Coast. Shelf Sci.*, **49**, 43–50.

Z

Zheng W.J. and Lin P. (1996a). Accumulation and distribution of Cu, Pb, Zn, and Cd in *Avicennia marina* mangrove community of Fuitan in Shenzhen. *Oceanologia et Limnologia* Sinica, **27**, 386-393.

Zheng W.J. and Lin P. (1996b) Accumulation and distribution of Cr, Ni and Mn in *Avicennia marina* mangrove community of Fuitan in Shenzhen. Chinese *Journal of Applied Ecology*, **7**, 139-144.

Zheng W.J., Zheng F.Z., Lian Y.W., and Lin P. (1996a) Accumulation and dynamics of Cu, Pb, Zn, and Mn elements in Kandelia candel (L.) Druce mangrove community of Jiulong river estuary of Fujian. *Acta Botanica Sinica*, **38**, 227-233.

Zheng W.J., Zheng F.Z., Lian Y.W., Lin P. (1996b) Accumulation and dynamics of cadmium, chromium and nickel in Kandelia candel (L) Druce mangrove community of Jiulong river estuary of Fujian. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **16**, 232-237.

Zhou Y. (2009) Évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université de Lille I, UMR Géosystèmes.

ZONECO (2007) Typologies et biodiversité des mangroves de Nouvelle-Calédonie. *Programme d'évaluation des ressources marines de la zone économique de Nouvelle-Calédonie.*