



**HAL**  
open science

## Rapport d'activité annuel 2014-2015

Michel Cathelineau, Frédéric Villieras, Isabelle Abildtrup

► **To cite this version:**

Michel Cathelineau, Frédéric Villieras, Isabelle Abildtrup. Rapport d'activité annuel 2014-2015. [Rapport de recherche] Université de lorraine; Centre national de la recherche scientifique (CNRS); Institut national de la recherche agronomique (INRA). 2016. <hal-02008408>

**HAL Id: hal-02008408**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-02008408v1>**

Submitted on 5 Feb 2019

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

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



HAL Authorization



**LABORATORY OF EXCELLENCE RESSOURCES21  
« STRATEGIC METALS IN THE 21<sup>ST</sup> CENTURY »**

**LABORATOIRE D'EXCELLENCE RESSOURCES21  
« RESSOURCES MÉTALLIQUES STRATÉGIQUES DU  
21<sup>ème</sup> SIÈCLE »**

**RAPPORT D'ACTIVITE ANNUEL  
2014 - 2015**

**ANR-10-LABX-21-01**

**[www.ressources21.univ-lorraine.fr](http://www.ressources21.univ-lorraine.fr)**



Laboratoire d'Excellence RESSOURCES21 - Université de Lorraine  
Ecole Nationale Supérieure de Géologie - BP 40 - 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cédex - France  
[www.ressources21.univ-lorraine.fr](http://www.ressources21.univ-lorraine.fr)  
Conception graphique : Laurie Wolff, Ines Martin  
Mise en page : Laurie Wolff, Ines Martin  
Responsable d'édition : Isabelle Abildtrup  
Responsable de publication : Comité Recherche RESSOURCES21

## TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS

Page 3

LE LABORATOIRE D'EXCELLENCE RESSOURCES21

Page 5

RECHERCHE

Page 7

I. TRANSFERT ET DISSEMINATION DES METAUX CRITIQUES DANS L'ECOSPHERE :  
MECANISMES ET IMPACTS ECOTOXICOLOGIQUES

II. PROGRAMME NICKEL - CYCLE OF NI AND ASSOCIATED ELEMENTS (CO, SC) – 2014-2017

III. PROGRAMME TERRES-RARES – CYCLE DU NICKEL ET ELEMENTS ASSOCIES (Co, Sc) – 2015-2018

VISIBILITE DE LA RECHERCHE

Page 54

I. EVENEMENTS SCIENTIFIQUES

II. ECHANGES INTERNATIONAUX

III. PROJETS EUROPEENS ET INTENATIONAUX

DISSEMINATION DES CONNAISSANCES

Page 63

I. FORMATION

II. COMMUNICATION SCIENTIFIQUE ET TRANSFERT DE RESULTATS

RAPPORT D'EVALUATION ANR MI-PAROURS

Page 68

LISTE DES PUBLICATIONS

Page 70

Le projet RESSOURCES21 porte sur les ressources stratégiques en métaux pour l'énergie et les produits de haute technologie et concerne l'approvisionnement de la France et de l'Europe. Dans ce contexte, RESSOURCES21 se focalise plus particulièrement sur les ressources primaires en métaux stratégiques (Terres rares, Ni, Sn-W-Nb-Ta, notamment) en termes de processus géologiques de concentration, de minéralurgie et d'impact environnemental ainsi qu'à la gestion des ressources secondaires et le recyclage.

Après les trois premières années d'existence, le projet Ressources21 a été évalué en juin dernier très favorablement par le jury international mandaté par l'ANR pour évaluer l'activité des LabEx à mi-parcours. Le rapport d'évaluation est donné en annexe.

Depuis 2014, Ressources21 a décidé de focaliser ses recherches principalement dans le cadre de grands projets scientifiques structurants et transverses d'au moins trois ans. Ces projets ont comme dénominateur commun un groupe de métaux stratégiques, en couvrant l'ensemble du cycle depuis l'exploration de la ressource jusqu'à l'évaluation de l'impact environnemental, en passant par la valorisation du minerai. Le premier concerne le nickel et éléments associés (Co, Cr, Sc), et est en cours de réalisation : un compte rendu détaillé est donné dans ce rapport. En 2015, un deuxième grand projet a été mis au point, puis a démarré à l'automne 2015, sur le cycle des terres rares. Ce type de projet permet de mobiliser une grande partie de la communauté des chercheurs travaillant dans le cadre de l'OSU Otel.

Les chercheurs se sont engagés dans différentes actions de diffusion scientifique à l'échelle nationale et internationale par la participation à différents congrès internationaux. En 2015, le LabEx a co-sponsorisé et participé à l'organisation du congrès international SGA, qui a regroupé plus de 700 chercheurs à Nancy et permis d'affirmer la vocation des laboratoires de l'OSU OTELo à rayonner dans le domaine des ressources minérales. Le LabEx y a imprimé clairement sa marque en favorisant des sessions dédiées aux métaux stratégiques, mais aussi aux nouvelles méthodes de remédiation, comme la phytomine.

Au niveau national et européen, le label "Laboratoire d'Excellence" et les moyens financiers obtenus ont permis aux chercheurs du projet de retrouver une place dans les réseaux européens (réseau ERAMIN, KIC Raw Materials) : i) en 2015, RESSOURCES21 a animé et organisé le groupe "miroir" national du réseau ERAMIN. ii) Le LabEx RESSOURCES21 participe également, au sein de l'Université de Lorraine, à différents groupes de travail visant à structurer les appels d'offres de la "KIC Raw Materials" de l'EIT, en partenariat avec différents pays européens. Le LabEx est également impliqué en 2015 dans le démarrage de deux projets, l'un Eramin dédié aux minéralisations de Sn-W avec des aspects métallogéniques et traitement des fines des verses à stériles, l'autre avec le CNRT-Nouméa, sur la recherche des critères de formation des enrichissements en scandium dans les latérites.

Sur le plan scientifique, les équipes du LabEx RESSOURCES21 ont engagé leurs travaux sur plusieurs groupes de métaux du point de vue des processus de concentration : les métaux de la filière photovoltaïque (Ga, Ge, In); les métaux rares (Nb, Ta) associés au magmatisme felsique peralumineux (Sn, W, Li); les concentrations en métaux des roches basiques latéritisées (Ni, Co, Cr, Sc); les terres rares et leur comportement comme marqueur des processus minéralisateurs magmatiques, ainsi que leur devenir en subsurface. Par ailleurs, les équipes ont continué à travailler sur des métaux stratégiques par leur enjeu économique (U, Au) pour lesquels les équipes ont acquis une réputation internationale, et sur des métaux en traces connus pour leur impact environnemental (Cr, Cd, Ag, Cu, Ti) ou des métalloïdes (As).

Ces projets s'appuient sur des développements méthodologiques pour l'analyse quantitative localisée des métaux en traces (ppm à centaine de ppm) dans les phases minérales et fluides, notamment par LA-ICP-MS et LA-TOF-ICPMS sur les inclusions fluides, et l'analyse des fractionnements isotopiques dans les processus de dépôt et de transfert vers la biosphère (Ge, Ni). Le développement de méthodes de datation K-Ar sur argiles, appuyé par la mise au point d'un équipement en cours de montage, est en enjeu analytique pour mieux caler dans le temps les processus concentrateurs. Ce dernier a progressé avec le couplage de la ligne d'extraction avec le

spectromètre et le montage d'un four, avant de passer aux tests de calibration en début 2016. Les outils de modélisation (géométrie 3D et transport réactif) ont été développés dans le cadre de thèse, notamment sur les processus de bréchification hydraulique, avec une application potentielle aux gisements de Ni.

En termes de traitement des minerais, les travaux mettent l'accent désormais sur la séparation des fines, avec application aux stériles de W, aux minerais fins des latérites, et aux porteurs de terres rares dans les minerais argileux. Un des chantiers futurs reste la bio-hydro-métallurgie. Enfin, la phyto-extraction ou « agromining », portant sur les processus d'incorporation des métaux dans les plantes hyperaccumulatrices, reste un des savoir-faire spécifique des équipes du LabEx, avec le renforcement des coopérations internationales.

Du point de vue de la dispersion des métaux dans le milieu naturel, l'approche (éco)toxicologique s'appuie sur de nouveaux développements, notamment ceux en modélisation grâce à la venue de B. Groenberg dans le cadre d'une chaire LabEx. La spéciation des terres rares constitue un axe privilégié, d'autant plus que de nombreux travaux portent actuellement sur les éléments trivalents en solution, qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique (agents de contraste au gadolinium, par exemple). Une batterie d'effets (survie,

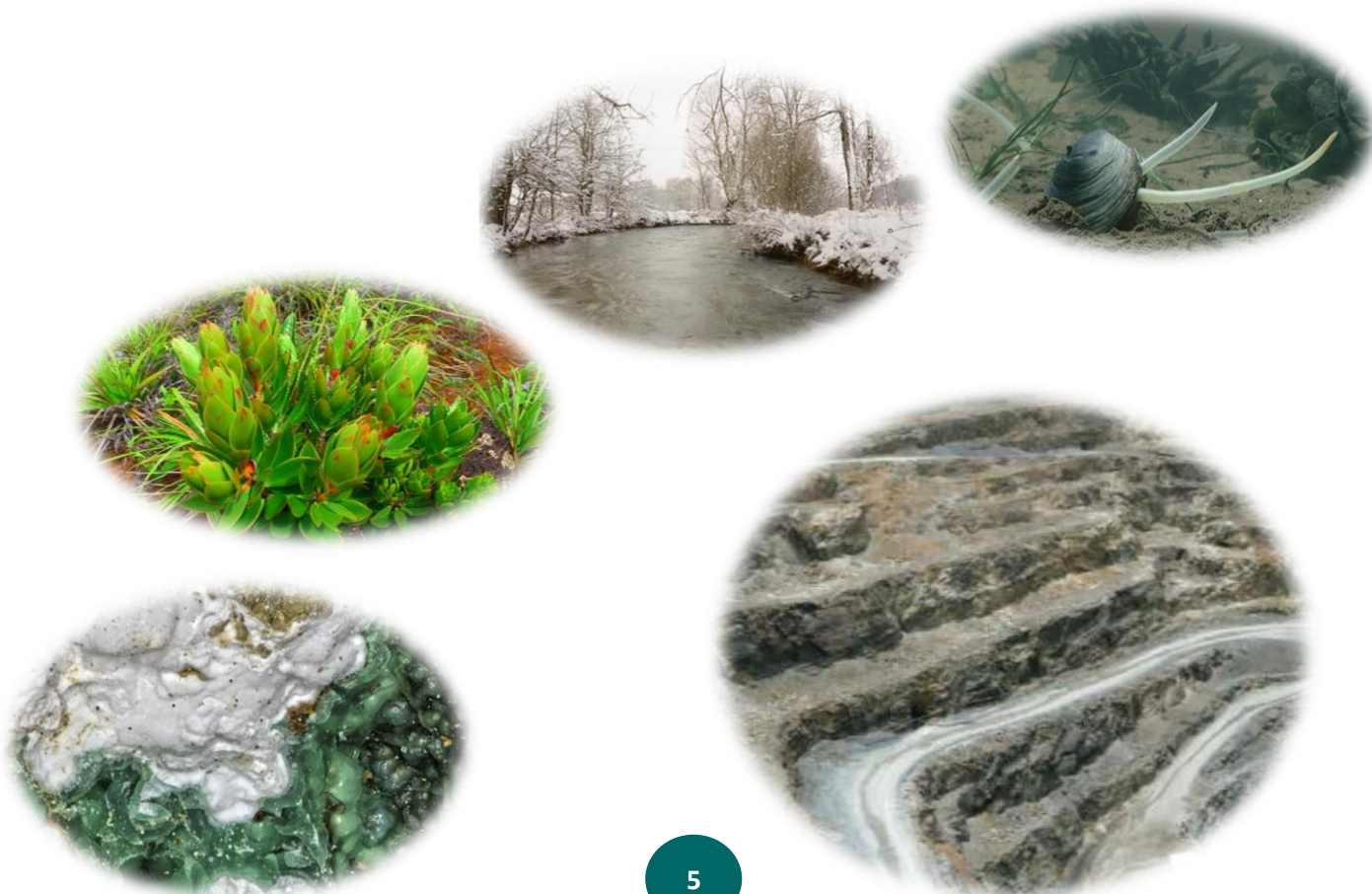
croissance, reproduction) et de biomarqueurs biochimiques, cellulaires et comportementaux ont été également utilisés afin d'étudier l'impact du Cr VI par rapport à celle du Cr III (étude paramétrée au laboratoire) et la redistribution de Sb et son effet au voisinage de sites miniers. Enfin, des approches multi-biomarqueurs destinées à étudier les impacts sub-létaux des nanoparticules d'Ag, CeO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> sur les écosystèmes aquatiques ont été développées également dans le cadre d'une thèse, sur deux invertébrés aquatiques d'eau douce. Ils montrent que la nature des nanoparticules est fondamentale sur les impacts et que de faibles contaminations aux nanoparticules d'argent pouvaient affecter fortement le comportement et le métabolisme des crustacés.

Le LabEx aborde désormais ses quatre dernières années d'activité, avec une phase très active qui inclue la réalisation des deux grands projets triennaux portant sur le Nickel et éléments associés (Co, Cr, Sc) et les terres rares.

La suite de ce document explicite comme dans les deux rapports précédents, les principaux résultats scientifiques et faits marquants du projet Ressources21, avec un focus sur 2015.

Nous vous en souhaitons une bonne lecture.

Michel CATHELINÉAU et Frederic VILLIERAS



## LE LABORATOIRE D'EXCELLENCE RESSOURCES21 (LabEx R21)

Financé dans le cadre du programme national « Investissements d'Avenir », est un projet intégré de recherche, formation et valorisation qui revêt une importance stratégique pour la France. Il est doté d'une enveloppe de 9 millions d'euros sur 8 ans (2011-2019).

### CHIFFRES CLE

- 4 laboratoires: GeoRessources, LIEC, LSE et CRPG (pôle scientifique OTELo)
- 3 tutelles: Université de Lorraine, CNRS et INRA
- 6 partenaires EPIC
- 9 partenaires industriels
- Coût total consolidé du projet: 36.7 millions d'euros
- Durée: 104 mois, 8 ans
- 65 chercheurs impliqués dans le projet
- 287 publications dans les thématiques du LabEx

### EQUIPEMENTS

- Achat d'équipements
  - ✓ Laboratoire K-Ar Sonde ionique
  - ✓ Rivière artificielle
  - ✓ LA-ICP-MS
  - ✓ Futurs achats: Plateforme de préparation chimique (CRPG)
- Plateformes
  - ✓ STEVAL
  - ✓ GISFI



### RECHERCHE ET VISIBILITE

- 2012 - 2013
  - ✓ 5 post-doctorats
  - ✓ 5 thèses
- Stratégie recherche: Développer des programmes de recherche intégrés et thématiques couvrant tout le cycle des métaux, de l'exploration à l'après-mine
- 2014 - 2017: Programme intégré Nickel
  - ✓ 2 thèses
  - ✓ 5 post- doctorat
  - ✓ Une rencontre de coordination par trimestre
  - ✓ Un évènement scientifique commun Nickel /Terres-rares 2018
- 2015 - 2018: Programme intégré Terres-Rares
  - ✓ 4 thèses
  - ✓ 6 post- doctorat
  - ✓ 1 rencontre de coordination par trimestre
  - ✓ Un évènement scientifique commun Nickel /Terres-rares 2018
- Autre
  - ✓ 1 chaire et 2 post-doctorats
  - ✓ 1 post-doctorat sur le laboratoire K-Ar Sonde ionique
- 2016-2019
  - ✓ Renforcement des programmes intégrés
  - ✓ Développement de pôles d'activité / projets ou axes porteurs
- Visibilité de la recherche
  - ✓ Stratégie: Sensibilisation et incitation des chercheurs à participer à des projets Européens, à développer des collaborations, à développer la notoriété du laboratoire en participant à des conférences internationales et en allant chercher du savoir-faire ailleurs (mobilité)
  - ✓ Participation à 9 projets Européens et internationaux (STOICISM, BioMore, FAME, KIC, NewOres Agronickel, Lorver, Waxi, Quebec IRME-Divex) et 3 réseaux (GISFI, phytomining network, COST Network on technology-Critical Elements)
  - ✓ Echanges internationaux de chercheurs: Accueil de 10 chercheurs et financement de 5 séjours à l'étranger
  - ✓ Organisation d'une conférence scientifique internationale à Nancy (SGA 2015), présidences de sessions scientifiques et participation régulière des chercheurs à plus de 7 conférences par an à l'internationale (dont certains avec une présence sur des stands)
  - ✓ Promotion des données de recherche: HAL

## DISSEMINATION DES CONNAISSANCES ET VISIBILITE

- Formation
  - ✓ Une stratégie basée sur la visibilité de notre offre de formation, sur l'offre de projets étudiants et sur le développement de nouveaux modules de formation
  - ✓ Plus de 20 doctorants formés et financés par le labex
  - ✓ Plus de 8 masters financés /an
  - ✓ 2 projets fil de l'eau à 2000€
  - ✓ Feuille de route en cours de développement pour 2016-2019
- Communication scientifique
  - ✓ Plus de 10 interventions publiques de chercheurs
  - ✓ Création d'un wiki permettant de comprendre la thématique des métaux rares
  - ✓ Organisation de plus de 5 salons à destination du grand public ou des écoliers
- Transfert de résultats
  - ✓ RING (Research for Integrative Numerical Geology) – remplace GOCAD
  - ✓ Société civile CREGU (Centre de recherche sur la géologie des matières minérales et énergétiques) dont les associés sont Areva et Total
  - ✓ Membre de l'institut Carnot Énergie et Environnement en Lorraine est un catalyseur d'innovation pour les entreprises
  - ✓ Développement de partenariats industriels bilatéraux et multipartenaires dans les projets Européens
  - ✓ Projet de développement de collaborations et partenariats industriels grâce au réseau Australien AMIRA
  - ✓ Incitation au développement de Laboratoires Internationaux Associés avec nos partenaires dans nos pays cibles: Australie, Canada, Chine, ...)
  - ✓ Organisation et participation à des salons et conférences scientifiques et industrielles (PDAC, Québec mines, SIM,SGA...)



## ADHESION SOCIETALE

- Création de 4 ateliers interactifs faire découvrir au grand public l'importance des mines ainsi que les différentes étapes de l'exploitation des métaux, de l'exploration à leur utilisation au quotidien - Présentés au salon Science & You
- Projet "Mine verte" qui vise à la compréhension des enjeux et des conditions permettant le développement d'un projet minier à impact environnemental maîtrisé.
- Feuille de route en cours de développement pour 2016-2019

## STRUCTURATION DU PAYSAGE LOCAL ET NATIONAL

- Coordination des rassemblements nationaux des acteurs du domaine de matériaux
- Intégrations et pérennisation des projets dans des structures pérennes
- KIC Raw material
- Participation au CSF: Cartographie nationale des acteurs
- Intégration labEx / laboratoires

## OUTILS ET GESTION DE PROJET

- Visibilité et outils marketing
  - ✓ Participation et organisation de salons et conférences
  - ✓ Missions pays
  - ✓ Outils communication
- Stages et projets étudiants
  - ✓ Communication
  - ✓ Adhésion sociétale
  - ✓ Communication scientifique
- Gestion de projet
  - ✓ 3 personnels à plein temps (Gestion administrative, gestion financière, Développement de projet)
  - ✓ Outils et réunions régulières de planification et de suivi de projet
  - ✓ Mise en place de stratégies organisationnelles et de développement

## I. GENÈSE DES CONCENTRATIONS MINÉRALES

### **Contexte socio-économique**

Le secteur des matières premières minérales redevient de manière durable un sujet d'intérêt en raison de la très forte demande des économies chinoises et indiennes ou dans la perspective programmée d'une raréfaction des matières énergétiques (pétrole, uranium). Les travaux de la Commission Européenne (rapport CE 2010) ont par ailleurs montré qu'un certain nombre d'éléments, notamment métalliques risquaient à brève échéance de devenir l'objet de convoitises internationales en raison de leur rôle stratégique dans des technologies de pointe. Ainsi, quatorze éléments ont été déclarés stratégiques, (par exemple Li, Co, Ni, Ge, Nb, In, Sb, Ta, Re, Pd, terres rares) auxquels on peut rajouter les enjeux internationaux sur les métaux de base (Cu, Zn, Fe,...) ou d'autres métaux comme U, Th pour leur intérêt énergétique. Ga, Ge, In, Sc Dy, Te et quelques terres rares lourdes sont ainsi considérés comme des métaux rares (MR) car proches du seuil de disponibilité. Un déficit d'approvisionnement est donc possible à brève échéance. Cette situation a conduit les acteurs nationaux à relancer une politique active de soutien à l'exploration, la production, le recyclage et la gestion environnementale des ressources minérales primaires et secondaires.

Dans le cadre du LabEx RESSOURCES21, les premiers groupes de métaux sur lesquels un accent a été mis sont les suivants : les métaux de la filière photovoltaïque (Ga, Ge, In) ; les métaux rares (Nb, Ta) associés au magmatisme felsique peralumineux (Sn, W, Li) ; les concentrations en métaux des roches basiques latéritisées (Ni, Co, Sc) ; les terres rares dans leurs porteurs primaires et leur évolution lors des processus de subsurface.

### **Enjeux scientifiques**

Les travaux cherchent à mieux comprendre le cycle des métaux et les facteurs régulant à la fois leur concentration, y compris l'incorporation en traces dans les minéraux majeurs, et leur répartition à l'échelle de gisements (teneurs depuis le minéral source jusqu'au gisement) ou du système métallogénique dans son ensemble.

La construction de modèles métallogéniques basés sur l'évolution spatio-temporelle de la chaîne source-extraction-transport-piégeage-préservation est un objectif majeur de cette action scientifique. Les axes de recherches sont particulièrement focalisés sur : i) la compréhension du fonctionnement des systèmes métallogéniques, ii) les processus de concentration, avec un accent particulier sur les métaux dit « stratégiques ».

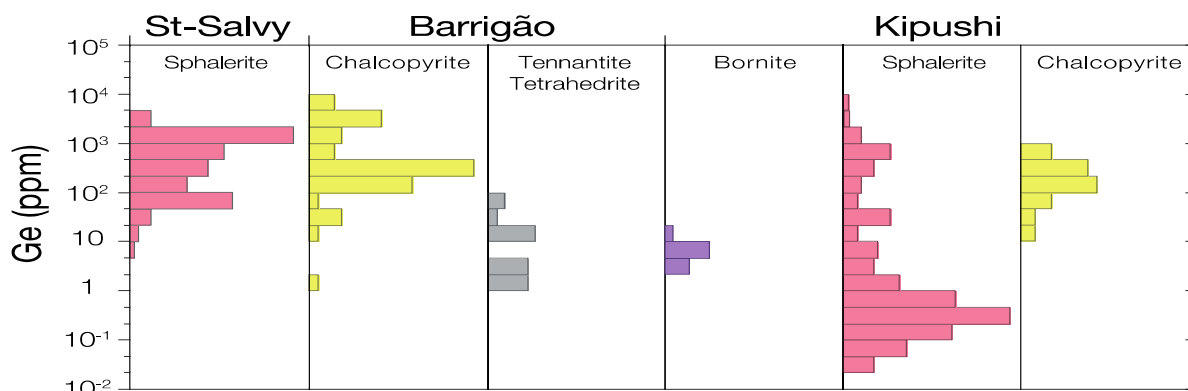
### **Approche méthodologique**

L'approche méthodologique s'appuie sur l'analyse multi-élémentaire ponctuelle des métaux en faible teneur dans les minéraux et la mesure des isotopes stables de métaux, afin de tracer les processus lithosphériques (fractionnement élémentaire en présence d'une phase fluide, caractérisation des roches sources, recyclage crustal). Il s'agit d'améliorer les compétences analytiques de multi-traçage des sources des éléments et des fluides, de dater de manière précise les différentes étapes des processus de concentration, d'identifier les associations organométalliques et de comprendre leurs cycles géochimiques. L'ensemble des données acquises seront utilisées dans les modèles 3D intégrant les processus de transfert de masse et de chaleur et seront interprétées à l'échelle régionale. Ces travaux sont totalement transverses avec les actions « Frontières Analytiques » et « Modélisation ».

### **Résultats**

**Cycle du Germanium dans les Concentrations Métalliques : Traçage Élémentaire, Isotopique et Approche Expérimentale** (Thèse Rémi Belissant, LabEx RESSOURCES21/ Région Lorraine)

Cette thèse est focalisée sur le traçage élémentaire et isotopique du germanium (Ge) dans différents types de gisements s'étant formés à différentes époques métallogéniques. Le Ge est un sous-produit majeur, qu'il soit à l'état de traces dans les minéraux (e.g. sphalérite, chalcopyrite) ou en pourcentage significatif dans des minéraux du Ge (e.g. rénierite, germanite).



Contenu en Ge dans les différents minéraux porteurs majeurs pour les trois gisements étudiés

L'originalité de ces travaux réside dans le couplage d'analyses élémentaires par LA-ICP-MS (in situ, Ge et éléments mineurs/traces associés) et isotopiques (Ge) par MC-ICP-MS. Ces analyses sont focalisées essentiellement sur les gisements de Noailhac – Saint-Salvy (SO Massif Central, France), Kipushi (Copper Belt centre-africaine, Rép. Dem. Congo) et Barrigão (Ceinture pyriteuse ibérique, Portugal). Des analyses de l'état d'oxydation du Ge par  $\mu$ -XANES/EXAF (Synchrotron, ESRF Grenoble) dans les phases porteuses, ainsi qu'une étude expérimentale de l'incorporation et du fractionnement isotopique du Ge complètent cette étude.

L'étude des sphalérites du gisement de St-Salvy a permis de mettre en évidence des hétérogénéités chimiques extrêmes en Ge et éléments traces Ga, Ag, Sb et As, au niveau d'un même minéral, grâce à la faible limite de détection (<1 ppm) et la grande précision sur les mesures de concentrations ( $\pm$  3ppm) par LA-ICPMS. Les deux types de zonations se caractérisent par des cortèges différents d'éléments traces, et les concentrations élémentaires varient d'un facteur 10 : zonations de croissance :  $[Ge_{moyen}] \approx 140$  ppm, et zonations sectorielles :  $[Ge_{moyen}] \approx 1100$  ppm. La présence de ces cortèges d'éléments différents pour chaque zone implique des mécanismes de substitutions couplées multiples pour équilibrer charges. Une analyse en composantes principales a permis de distinguer trois mécanismes de substitutions couplées :  $2Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{+} + Sb^{3+}$ ,  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^{+}$ ,  $3Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Sn^{3+}$ . Il est démontré notamment le rôle de Cu dans l'incorporation des traces, réalisant la balance des charges dans la plupart des

mécanismes de substitution (Belissant et al., 2014). La chalcopyrite est le porteur principal de Ge dans le gisement de Barrigão (jusqu'à plus de 5000 ppm). Si les principaux porteurs de Ge sont les sulfures de Ge (rénierite, germanite,  $\approx$  6-7% Ge) dans le gisement de Kipushi, la sphalérite et la chalcopyrite peuvent contenir plus de 1000 ppm Ge.

Les analyses isotopiques du Ge sur les sphalérites de St-Salvy par MC-ICPMS (Isoprobe, CRPG-Nancy) montrent une large gamme de compositions isotopiques négative à positive ( $\delta^{74}Ge_{NIST3120a} = -1.97 \pm 0.37$  à  $+1.01 \pm 0.1\%$ ,  $2\sigma D$ ), mettant en évidence le fractionnement isotopique important du Ge par des processus basse température liés à la circulation de fluides entre 80 et 140°C (Munoz et al. 2016, 1994). Des analyses isotopiques complémentaires (Fe, S, globales) permettent d'affiner le modèle de formation des minéralisations de sphalérite.

Des sphalérites de St-Salvy couvrant la gamme des concentrations et compositions isotopiques en Ge ont été analysées par  $\mu$ -XANES (Oct. 2013, ligne BM23). Les spectres  $\mu$ -XANES montrent un même état d'oxydation des métaux dans les deux types de zonations :  $Ge^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ , et  $Cu^{+}$  (Belissant et al. 2016,). De même, une démarche similaire a été réalisée sur les sulfures de cuivre porteurs de Ge des gisements de Kipushi et Barrigão (septembre 2015). Les résultats  $\mu$ -XAFS mettent en évidence un état d'oxydation unique  $Ge^{4+}$  quel que soit le minéral ou la teneur en Ge.

La synthèse expérimentale de sphalérite dopée en Ge, pour des températures de 25, 90, 150 et 200°C (GeoRessources), a été réalisée en autoclave par voie hydrothermale.

**Les minéralisations tardi-orogéniques à tungstène et métaux rares associés (Sn, Ta, Nb) de la Chaîne Varisque Ouest-Européenne : exemple des gisements du Massif Central Français.** (Thèse M. Harlaux, LabEx RESSOURCES21 – Institut Carnot ICEEL)

Les métaux rares (W, Nb, Ta, Sn) sont considérés comme « ressources minérales critiques » pour l'Union Européenne et représentent un enjeu économique important, notamment en terme d'approvisionnement pour des applications de haute technologies (aciers spéciaux, outils d'usinage, électronique, etc). La Chaîne Varisque Ouest-Européenne est particulièrement riche en métaux rares, qui s'y trouvent sous forme de minéralisations disséminées dans des granites spécialisés et de systèmes filoniens péri-granitiques à quartz-wolframite-sulfures. Le Massif Central Français, situé dans la zone interne de la Chaîne Varisque, possède de nombreuses occurrences de concentrations à tungstène et métaux rares, dont le potentiel économique reste à redéfinir (>45 kt WO<sub>3</sub>). Les objectifs de cette thèse sont les suivants : dater le ou les événement(s) minéralisateur(s) à l'échelle de la Chaîne Varisque et le lien avec les événements magmatiques et métamorphiques tardi-Carbonifère; caractériser la mobilité hydrothermale des métaux rares dans la wolframite et les oxydes de Nb-Ta associés via un traçage géochimique in situ; identifier la source des fluides et des métaux, en particulier le rôle des fluides aquo-carboniques-azotés dans le processus de dépôt du tungstène

Cinq principaux axes de recherches ont été engagés à travers cette thèse :

- *Datation et traçage in situ des wolframites* : Neuf gîtes de tungstène du Massif Central Français ont été sélectionnés afin de déterminer l'âge de la minéralisation via une datation directe de la wolframite par U-Pb TIMS en collaboration avec le GFZ Potsdam (Allemagne). Les premiers résultats démontrent l'existence de plusieurs épisodes à tungstène dans le Massif Central avec un premier épisode précoce dès le Viséen (ca. 330 Ma) et des épisodes tardifs Permien (ca. 290 Ma), indiquant ainsi un polyphasage des minéralisations au cours du Néo-Varisque. En parallèle, des travaux sont menés actuellement afin de développer un standard externe de wolframite naturelle pour le traçage in situ des éléments mineurs et traces dans les wolframites par LA-ICPMS.

- *Rôle du métamorphisme Varisque sur la mobilisation des métaux rares* : la région des Cévennes représente un excellent cas d'étude pour observer les relations entre hydrothermalisme, magmatisme et métamorphisme régional. L'étude structurale du système filonien à cassitérite-wolframite de St-Mélany a permis de démontrer la formation tardi-cinématique de la minéralisation à Sn-W dans un contexte de déformation compressive contemporain du métamorphisme de BP-MT régional vers 315-325 Ma. Les analyses géochimiques de dykes d'aplo-pegmatites recoupant les filons minéralisés ont mis en évidence la contribution d'un magmatisme à métaux rares vers 306 Ma, indiquant que ce type de magmatisme pourrait être un phénomène général à l'échelle du Massif Central. Les analyses géochimiques des granites de Borne et de Rocles voisins de l'indice minéralisé indiquent que ces granites ne possèdent pas la composition chimique caractéristique des granites à métaux rares, suggérant leur rôle limité du point de vue de la source des métaux. Les analyses géochimiques des micaschistes encaissants montrent à l'inverse des enrichissements variables en métaux rares (jusqu'à 10 ppm W), sans corrélation spatiale évidente, ce qui laisse envisager leur éventuelle contribution comme source des métaux. Ces travaux vont se poursuivre par l'étude des porteurs potentiels du tungstène dans les micaschistes des Cévennes et en particulier leur évolution minéralogique et géochimique avec le métamorphisme régional.

- *Etude détaillée de la méga-brèche à tungstène de Puy-les-Vignes (Limousin)* : Puy-les-Vignes représente un cas unique dans la Chaîne Varisque Ouest-Européenne de minéralisation hydrothermale à tungstène associée à un pipe bréchiq, dont la nature exceptionnelle demande explication. L'étude pétrographique et géochimique a permis de compléter la séquence paragénétique et a mis en évidence une minéralisation polyphasée en cinq stades successifs. Ces travaux ont notamment démontré l'existence d'un stade hydrothermal tardif à Nb, Ti, Y, HREE et W, dont la signature peralcaline contraste nettement avec la signature peralumineuse du stade minéralisateur principal. Ce résultat suggère la participation de fluides hydrothermaux issus d'un magmatisme peralcalin, jusqu'ici non recensé dans le Massif Central, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour le potentiel métallogénique du gisement de Puy-les-Vignes. Cette étude sera complétée par l'étude des

inclusions fluides dans le quartz et la wolframite. (Harlaux et al, accepté)

- *La tourmaline comme marqueur de la source des fluides à Sn-W*: les minéralisations péri-granitiques à tungstène du Massif Central Français sont fréquemment associées à une intense tourmalinisation dont l'origine est généralement considérée magmato-hydrothermale. L'étude comparative de trois gîtes du Massif Central montre de nombreuses similarités du processus de tourmalinisation en terme de paragenèse, de pétrographie et de géochimie. L'étude détaillée de la cristalochimie des tourmalines indique notamment l'existence de plusieurs pôles fluides, dont les caractéristiques seront précisées par l'analyse in situ par LA-ICPMS, notamment pour tracer la mobilité des métaux rares.

- *Nouvelle approche analytique pour la quantification multi-élémentaire des inclusions fluides par LA-TOF-ICPMS*: Une collaboration internationale a été engagée depuis 2013 avec l'équipe du Prof. Detlef Günther du laboratoire de Chimie Inorganique de l'ETH Zürich (Suisse) dans le cadre d'un développement analytique portant sur l'analyse des éléments mineurs et traces dans les inclusions fluides associées aux veines minéralisées. Ce projet a permis de tester le potentiel d'un prototype de spectromètre de masse de type « temps de vol » couplé à une torche plasma par ablation laser (LA-TOF-ICPMS) pour l'analyse multi-élémentaire des inclusions fluides par rapport aux LA-ICPMS classiquement utilisés (quadropole, « sectorfield »). Les principaux résultats obtenus démontrent les avantages analytiques du LA-TOF-ICPMS en particulier: (i) analyse multi-élémentaire complète des inclusions fluides (Li à U) avec un temps de cycle de 30 ms; (ii) précision < 10% en moyenne et limites de détection plus basses que celles du LA-Q-ICPMS; (iii) meilleure détection des petites inclusions fluides

(<10 μm) et multi-phasées complexes. Ce développement sera prochainement appliqué à l'étude des fluides minéralisés à W du Massif Central. (Harlaux et al, 2015)

### Rôle de la spéciation du soufre dans les fluides géologiques sur les processus redox affectant son cycle géochimique dans la lithosphère

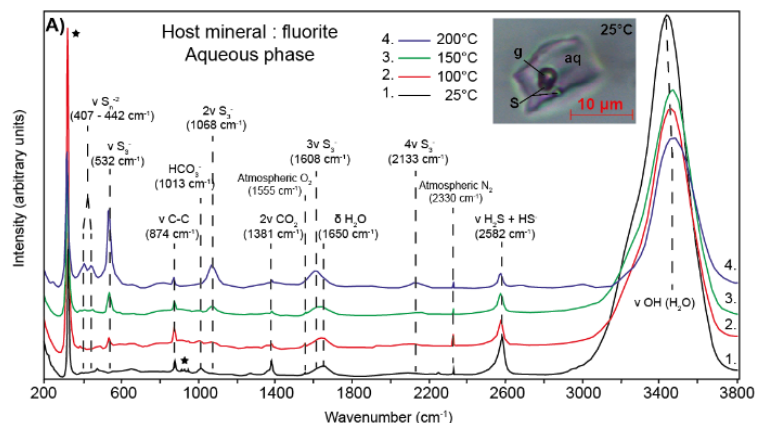
Laurent Truche, Thèse Guillaume Barré

Sur la base d'une étude par spectrométrie Raman en capillaire de silice, notre équipe a montré récemment (Truche et al., 2014) que l'ion  $S_3^-$  est l'intermédiaire réactionnel prédominant impliqué dans la réduction des sulfates initiée par l' $H_2S$ , sur une très large gamme de températures (de 100 à plus de 350°C), et de compositions de fluide, quel que soit le donneur d'électron considéré ( $H_2$ ,  $CH_4$ , acide acétique, toluène).

Des analyses par spectroscopie Raman sur inclusions fluides naturelles ont été réalisées en température afin de déterminer la spéciation du soufre aux températures de piégeage du fluide. Cette étude a permis de mettre pour la première fois en évidence l'espèce  $S_3^-$  dans des fluides naturels

Les différentes espèces du soufre observées dans les inclusions ont été quantifiées à partir des spectres Raman. Les calibrations nécessaires ont été réalisées à partir de solutions synthétiques introduites dans des capillaires de silice aux températures d'intérêt (entre 25 et 300°C). La quantification des différentes espèces du soufre permet de réaliser un bilan de masse et ainsi d'observer que le trisulfure  $S_3^-$  représente jusqu'à 1% du soufre dissous dans la gamme de température des contextes sédimentaires profond (100 à 300°C). Cet ion radicalaire n'est donc pas une espèce négligeable qui doit donc être prise en compte en contexte hydrothermal soufré.

*Spectres Raman de la phase aqueuse d'une même inclusion fluide présentant  $S_3^-$  à différentes températures. Le minéral encaissant correspond à de la fluorite d'un niveau évaporitique proche de la localité de Sollières l'Envers dans les Alpes de Haute-Maurienne (France). Les étoiles représentent les pics de la fluorite encaissante.*



**Genèse et évolution des principaux gisements de Terres Rares : les carbonatites** Thèse Gaelle Mollex, LabEx RESSOURCES21- Région Lorraine

Les magmas carbonatitiques ont été produits tout au long de l'histoire de la Terre, cependant il existe aujourd'hui un seul volcan qui est actif pour ce type de magmas : l'Oldoinyo Lengai (OL, Tanzanie). Ces magmas font partie des rares liquides non silicatés, et représentent des sources potentielles pour les principaux gisements en Terre-Rares (REE). Le volcan Oldoinyo Lengai s'est mis en place en trois phases : Lengai I (phonolitique), Lengai II (néphélinitique) et enfin les natrocarbonatites qui se sont formées seulement durant le dernier stade de l'histoire du volcan. La transition entre ces différentes phases n'est pas très bien comprise et peu d'études précises ont été menées à ce jour. Nous proposons une étude pétrographique et géochimique de roches plutoniques qui sont remontées à la surface lors de la dernière éruption sub-plinienne en 2007-2008 du volcan OL. Ces échantillons ont partiellement cristallisé dans la « mushy zone » qui forme les bordures de la chambre magmatique (bordure de chambre en cours de cristallisation). Ces roches permettent de nous renseigner sur les conditions régnant dans la chambre magmatique profonde. La séquence de cristallisation et la composition des inclusions magmatiques piégées dans les différents minéraux (du premier jusqu'au dernier à cristalliser) sont documentées et donnent des nouvelles informations sur l'évolution dans le temps de l'Oldoinyo Lengai. Ces études ont permis de comprendre que la différenciation magmatique joue un rôle majeur dans les chambres magmatiques crustales, et donc dans l'évolution des magmas primitifs vers des carbonatites riches en REE. Durant la cristallisation, la composition du magma évolue de compositions phonolitiques à néphélinitiques. La géothermobarométrie basée sur la composition des couples minéral-liquide et sur le contenu en volatils des inclusions magmatiques nous ont permis de localiser la chambre magmatique à une pression d'environ 200 MPa. Dans ces conditions, la différenciation est associée à l'immiscibilité d'un liquide calcio-carbonatite (température d'immiscibilité élevée). La température d'immiscibilité déterminée est plus élevée que celle qui est estimée pour les natrocarbonatites émises à l'OL, confirmant que nous sommes en train de documenter un processus amont à la formation des natrocarbonatites. L'étude des concentrations et

des rapports isotopiques des gaz rares (He, Ne, Ar) montrent de plus qu'il existe des interactions au niveau de la chambre magmatique profonde entre le magma et la bordure de chambre précédemment altérée et hydrothermalisée. Nos résultats démontrent que le liquide carbonatite est présent à différentes étapes de l'évolution du magma. Les premières étapes de l'immiscibilité qui ont été identifiées à l'Oldoinyo Lengai sont associées à des magmas calcio-carbonatitiques (qui évoluent ensuite à des magmas natrocarbonatite). De plus, nous pouvons dire que le volcan Oldoinyo Lengai représente un réel analogue pour les cibles minéralisées de type calciocarbonatite. Des résultats préliminaires sur le partage des éléments traces (incluant les REE) ont été obtenus et seront utilisés pour caractériser les conditions physiques nécessaires au fort enrichissement en matériaux critiques dans les carbonatites ; ces résultats pourront être utiles pour l'exploration et l'exploitation des REE.

**Processus magmatiques et croissance crustale comme traceurs des processus d'enrichissement en REE dans la croûte continentale** (Thèse François Turlin, LabEx RESSOURCES21- Région Lorraine)

*S'insérant dans le Chantier 1 REE: de l'exploration de nouveaux gisements à l'analyse environnementale pre-exploitation-un chantier en milieu néoarctique : la province protérozoïque du Grenville (Québec).*

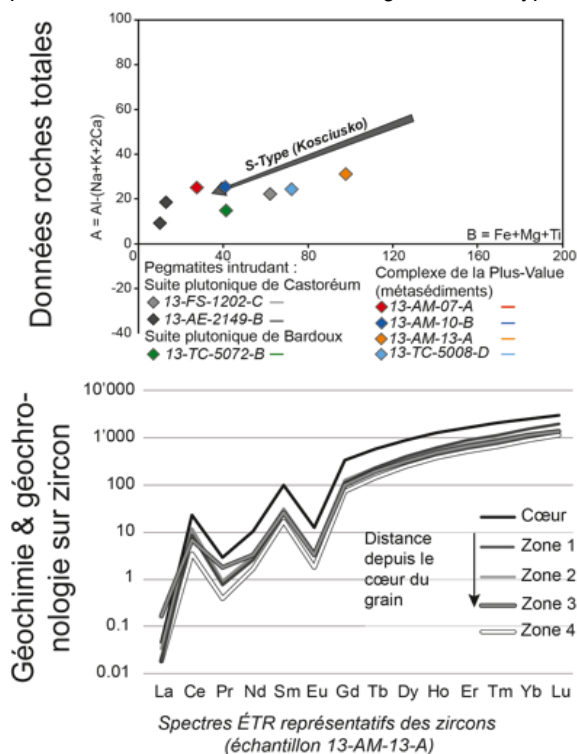
Cette thèse a pour objectif d'intégrer les processus de concentrations des terres rares dans un cycle orogénique. La Province orogénique de Grenville (Québec, Canada), formée entre la fin du Mésoprotérozoïque et le début du Néoprotérozoïque, a été choisie car elle comprend de nombreux gîtes de terres rares magmatiques de typologies différentes, associés à des plutons de roches alcalines à peralumineuses intrusifs dans des encaissements variés et dont la source est à déterminer.

Les études métallogéniques traitant de la genèse de concentrations des REE reposent actuellement sur l'étude de quelques gisements de classe mondiale comme Bayan Obo (Mongolie) ou Mountain Pass (Californie). Cependant, aucune étude scientifique ne s'est encore attachée à caractériser le cycle des REE à l'échelle d'une province orogénique.

L'identification de la position tectonique des gîtes sélectionnés et leur caractérisation pétrologique, géochimique, isotopique et géochronologique ainsi que l'étude des encaissants devraient permettre d'identifier la source des magmas (manteau, croûte juvénile remobilisée, croûte archéenne remobilisée) et l'impact des processus magmatiques (fusion partielle, cristallisation fractionnée) et hydrothermaux sur leur pétrogénèse.

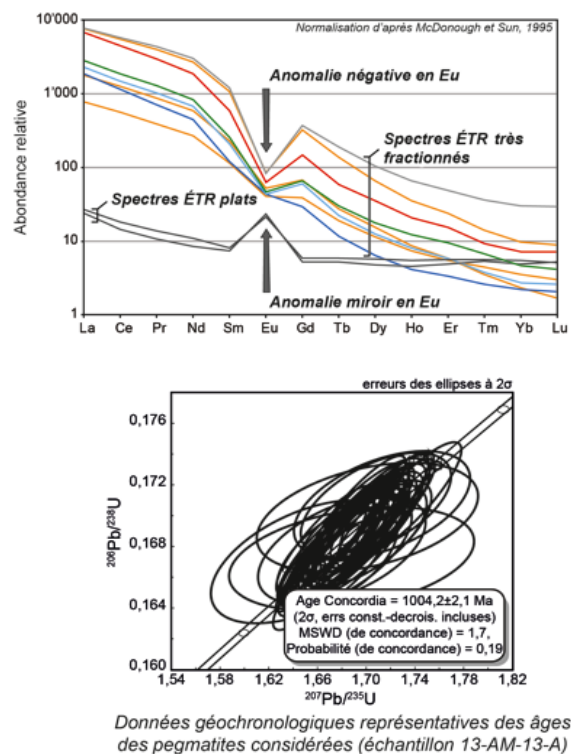
Les travaux réalisés en 2015 ont eu pour but de caractériser les minéralisations en terres rares associées à des pegmatites riches en REE dans la région du Lac Okaopéo (Québec, Canada), et de contraindre leur mise en place au cours de la différenciation magmatique et de l'évolution orogénique. Sept pegmatites riches en REE (Lac Okaopéo, Allochtone, Côte-Nord, Moukhsil et al., 2014) intrudent (1) différents complexes ignés : la suite plutonique du Castoréum; la suite plutonique du Bardoux ; et (2) des métasédiments du complexe de la Plus-Value.

Les sept pegmatites à REE identifiées sont peralumineuses et montrent une signature de Type-



S. La minéralisation en REE syn-magmatique est exprimée sous la forme d'allanite (intrusion de complexes ignés) et de monazite (intrusion de métasédiments). La source des REE reste une question ouverte: Les terres rares viennent elles de matériel de l'Allochtone ou du Parautochtone sous-jacent et formant le socle archéen remanié au Protérozoïque de cet arrière-pays (Allochtone) ?

Les dykes de pegmatite ont par ailleurs intrudé l'Allochtone à ~1005 Ma (voir figure), post-datant ainsi la phase orogénique majeure (Ottawan) qu'ont subi leur hôte d'au moins 15 Ma, mais coïncident avec le début de la phase orogénique majeure (Rigolet) affectant le Parautochtone structuralement sous-jacent (Carr et al., 2000; Indares et Dunning, 2004; Rivers et al., 2012). Ils intrudent différents complexes ignés/métasédimentaires mais le matériel source reste inconnu. La question principale est alors : les pegmatites proviennent-elles de la fusion de leurs hôtes respectifs ou d'une seule source profondément enracinée ?



- diagramme A vs B : Signature géochimique des pegmatites à terres rares considérées indiquant un caractère peralumineux (S-type) des magmas.
- spectre REE : Spectres de terres rares des pegmatites considérées montrant pour la plupart d'entre elles des spectres très fractionnés avec un enrichissement important en terres rares légères et une anomalie négative en Eu, et des spectres plats à anomalie miroir positive en Eu pour l'une d'entre elles (13-AE-2149-B).
- spectre REE de zircon : Spectre de terres rares représentatifs obtenus sur les zircons datés dans les pegmatites à terres rares considérées (ici l'échantillon 13-AM-13-A) et l'évolution de ces spectres du cœur des zircons vers les zones les plus externes.
- Concordia : Données géochronologiques représentatives des pegmatites à terres rares considérées obtenues par la méthode U-Pb sur zircons magmatiques de l'échantillon 13-AM-13-A. Les autres âges obtenus sur les autres pegmatites (13-FS-1202-C, 13-TC-5072-B et 13-AE-2149-B) sont similaires et compris dans les mêmes barres d'erreur.

**Traçage de la source des fluides minéralisateurs à partir de la géochimie isotopique ( $\delta D$  et  $\delta^{18}O$ ) des inclusions fluides dans la fluorite.** Alexandre Tarantola, GeoRessources

Les minéraux de gangue des gisements métallifères sont des cibles privilégiées pour étudier l'histoire des circulations fluides. Les techniques classiques (microthermométrie, Raman, LA-ICPMS) permettent de caractériser la chimie et le volume molaire des fluides et de remonter aux conditions de piégeage après correction de pression. L'isotopie stable sur inclusions fluides ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) permet, en complément des contenus en halogènes, d'apporter des informations sur la source des fluides et les possibles interactions fluides-roches. L'analyse de l'hydrogène est possible pour tout type d'inclusions fluides. L'information sur l'oxygène est par contre limitée à l'étude des inclusions primaires pour les silicates et les carbonates par le biais de l'analyse isotopique du minéral hôte et d'un calcul de fractionnement isotopique aux conditions de piégeage.

Ce projet a pour objectif de développer l'analyse d'inclusions fluides dans la fluorite ( $CaF_2$ ) afin d'avoir la connaissance de  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  sur inclusions fluides. Pour ce faire, des échantillons de fluorite associés à des événements minéralisés en Ag-Pb-Zn-Cu du Laurion (Grèce continentale) ont été analysés.

Les premiers résultats montrent que :

- Les fluorites du Laurion sont synchrones de la mise en place de minéralisations à Ag-Pb-Zn-Cu.
- Certaines fluorites présentent une zonation visible par une variation de couleur (du vert au cœur jusqu'au violet en bordure) et se traduit par des spectres REE variables pouvant traduire une évolution de la source au cours du piégeage.
- Chaque fluorite ne présente qu'une seule population d'inclusions fluides piégées pendant leur croissance.
- L'évolution de la source des fluides est visible à l'échelle de différents gisements, et suggère des processus de dilution par des fluides froids et peu salés (fluides de surfaces).
- Les fluides piégés dans les minéraux de gangues des principales minéralisations montrent une grande variabilité en  $\delta D$ . Ces

variations peuvent également traduire une évolution de la source, depuis des fluides magmatiques chauds et salés (Plaka Porphyre) jusqu'aux fluides de surface. L'analyse du  $\delta^{18}O$  (en cours) est primordiale pour discuter de ces mélanges.

**Développement d'un laboratoire pour la datation K-Ar. Post-doctorat Thomas Boulesteix**

Un des projets importants du LabEx RESSOURCES21 est de créer un nouveau laboratoire de datation par la méthode potassium-argon (K-Ar). Le dispositif expérimental est en cours de finalisation sur financement LabEx RESSOURCES21, GeoRessources, ICEEL et CREGU. Il s'agit de mettre en œuvre la datation K-Ar des minéraux par un spectromètre de masse à source gazeuse, couplé à une ligne d'extraction/purification. Cette technique est en soit éprouvée, mais elle sera ici appliquée sur des fractions minérales fines d'argiles. C'est l'acquisition de la méthodologie spécifique à ces phases minérales qui représente ici le challenge analytique. Cette approche permettra d'accéder à des informations géochronologiques essentielles en métallogénie, et en diagenèse des bassins. La méthode K-Ar permet, par application de l'équation géochronologique, de dater des événements de quelques milliers d'années à plusieurs milliards d'années. L'avantage de la méthode K-Ar est de permettre de calculer, en principe, un âge sur un seul couple de mesures (K et Ar) sur des fractions séparées de minéraux, à condition que le système soit resté clos et qu'il n'y ait eu aucune perturbation du chronomètre (i.e. : gain/lixiviation de K par des fluides et/ou perte d'Ar lié à un événement thermique au cours de l'histoire diagénétique).

L'ensemble des équipements comprend :

- les méthodes d'extraction et de caractérisation des argiles (dislocation des roches sans création de fines de phyllosilicates hérités et radiogéniques par cycle de cryogénie, extraction par décantation et ultracentrifugation), installés dans un laboratoire de préparation des échantillons et qui devrait être opérationnel pour la fin 2015.
- une ligne d'extraction/purification des gaz sous ultra-vide comprenant : un four permettant l'extraction des gaz occlus dans les échantillons par fusion totale;

- un dispositif de purification qui piégera les composants autres que les gaz rares du mélange gazeux occlus ;
- un dispositif de calibrage de la réponse du spectromètre, qui permet de mêler à l'argon extrait de l'échantillon, une quantité exactement connue (spike) d'<sup>38</sup>Ar;
- un spectromètre de masse : le spectromètre Thermofisher Argus a été testé au CRPG, installé en mai 2013 à GeoRessources et raccordé à la ligne d'extraction/purification des gaz en mai 2015. La finalisation de la ligne UHV est prévue pour le début 2016.

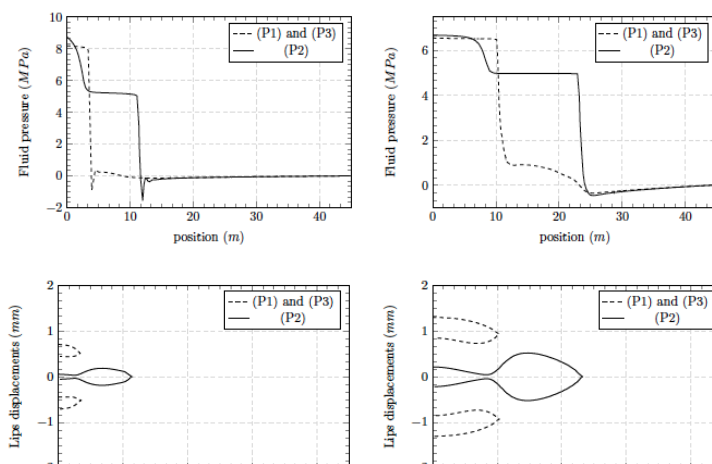
## Modélisation du comportement hydrogéomécanique d'un réseau de failles sous l'effet des variations de l'état de contrainte.

Thèse Maxime Faivre LabEx RESSOURCES21-Région Lorraine  
Modélisation des processus de bréchifications hydrauliques

Les gisements métallifères liés aux enrichissements supergènes (e.g., le nickel) sous l'effet de l'altération et du lessivage des roches ultramafiques, sont fortement contraints par le développement et l'extension du réseau de fractures préexistant. Ces fractures jouent un rôle essentiel dans le processus de minéralisation à la fois en facilitant le lessivage de la péridodite mais aussi en contribuant à la concentration du nickel par l'augmentation de l'espace poral et la remobilisation des phases minérales nickélifères préalablement formées. L'influence de ces processus de fracturation active sur la formation des gisements et le couplage avec la circulation des fluides reste toutefois encore très mal compris.

Une des principales difficultés dans la modélisation du couplage entre dynamique de fracture et écoulement par des approches « classiques » (élément fini, volume fini) provient du constant remaillage nécessaire afin de tenir compte de l'évolution de la géométrie du réservoir. Une alternative consiste à intégrer directement les discontinuités (i.e., les failles ou fractures) au niveau de l'expression des équations de conservation discrétisée aux nœuds. Il n'est alors plus nécessaire de mailler ces objets géologiques allégeant ainsi considérablement les temps de calcul. La thèse de Maxime Faivre (2012-2015) a consisté à développer un nouveau type d'élément fini hydro-mécanique basé sur la méthode des éléments finis étendue (XFEM). Les résultats obtenus ont été validés sur des benchmarks numériques et analytiques aussi bien pour des fractures isolées que pour un réseau de fractures. Ces développements théoriques et numériques ont apporté une avancée significative dans la description des mécanismes de propagation de fractures hydrauliques.

L'application de ce modèle à un cas conceptuel basé sur la géologie de la Nouvelle-Calédonie sera menée dans le cadre de la thèse d'Andrey Myagkiy (2014-2017) afin de réussir à prédire l'impact des processus de bréchification hydraulique et leur extension verticale.



*Profil de pression et ouverture des fractures aux temps court (gauche) et aux temps longs (droite) – Application à un système multi-fractures*

## II. TRANSFERT ET DISSEMINATION DES METAUX CRITIQUES DANS L'ECOSPHERE : MECANISMES ET IMPACTS ECOTOXICOLOGIQUES

L'extraction des métaux stratégiques, leurs utilisations exponentielles dans différents secteurs d'activités industrielles et la production de déchets et rejets associés soulèvent de nouvelles questions quant à leur potentiel impact environnemental. Comme beaucoup d'autres d'éléments naturellement présents à l'état de traces dans l'environnement, leur exploitation peut conduire à leur concentration et à leur diffusion dans les écosystèmes terrestres et aquatiques à différentes distances de leurs sources, où ils peuvent avoir des effets néfastes sur les organismes vivants. Le LabEx RESSOURCES21 cible plus particulièrement ses actions sur l'étude des cycles biogéochimiques des métaux stratégiques. Dans le contexte de perturbations anthropiques de ces cycles, les objectifs de cette tâche sont de mieux comprendre l'occurrence de ces éléments dans les écosystèmes, leur comportement et devenir ainsi que leurs effets sur le biota. Les projets soutenus par le LabEx RESSOURCES21 entrent cette année dans ce continuum de processus.

### **Occurrence, devenir et écodynamique des métaux stratégiques dans les milieux naturels**

Les agents de contraste au Gadolinium : présence dans le milieu aquatique lorrain (Perrat Emilie, doctorante, Cossu-Leguille Carole et Parant Marc, porteurs)

Le Gadolinium est un métal stratégique appartenant à la famille des terres rares. Il présente des propriétés paramagnétiques qui permettent de voir des variations de contraste sur une image résultant d'un examen IRM (Bonnet, 2006). Depuis une vingtaine d'année des molécules synthétiques contenant du Gadolinium (agents de contraste au Gadolinium – AC-Gd) sont utilisées dans le domaine de l'imagerie médicale. Suite à leur injection aux patients, ces composés sont éliminés progressivement par voie urinaire (Kümmerer et Helmers, 2000). Ils se retrouvent alors dans les stations d'épuration (STEP) où ils ne sont que très peu retenus et sont donc déversés puis dilués dans les cours d'eau attenants à ces STEP. En Allemagne, deux études ont montré qu'environ 80% du gadolinium présent dans les rivières de la région berlinoise est présent sous la forme d'agents de contraste employés en IRM (Telgman et al, 2012 ; Birka et al, 2013). C'est notamment le cas pour les agents de contraste macrocycliques de type

Dotarem® et Gadovist® en raison de leurs stabilités cinétique et thermodynamique (Port et al., 2008 ; Bonnet 2006). Le projet a pour objectif d'étudier les impacts environnementaux d'agents de contraste gadolinés en couplant des approches de terrain à des approches de laboratoire.

Cette année, les études ont permis de finaliser le travail de terrain développé afin d'évaluer la présence du Gd total, naturel et anthropique sur l'ensemble des 23 sites étudiés aussi bien en périodes de hautes eaux (hiver 2014-2015) qu'en période de basses eaux (été 2014). Au cours de ces 2 périodes, les concentrations en Gd total ont été mesurées par ICP-MS. Ceci nous a permis de voir que la majorité des échantillons prélevés sur l'ensemble des sites étudiés ont des concentrations en Gd total supérieures à 100 ng/L ; ces concentrations sont plus élevées en hiver qu'en été et sont toujours constituées de Gd anthropique dont la part peut atteindre 95% du Gd total.

A partir des concentrations en Gd anthropique et des différents paramètres physicochimiques, nous avons pu réaliser des analyses en composante principale qui ont montré une séparation géographique de la Lorraine similaire entre les deux périodes d'étude en termes de contamination du milieu aquatique au Gd d'origine anthropique. Le quart sud-est de la Lorraine présente les sites les moins contaminés (~30 ng/L) et le nord de la Lorraine présente les sites les plus contaminés (~80 ng/L) qui sont localisés au niveau des villes les plus importantes (Metz et Nancy). Nous avons aussi montré que les concentrations en Gd total en aval du rejet de la station d'épuration de Nancy varient de quelques dizaines de ng/L à plus de 10 µg/L sur 2 semaines de prélèvements réguliers. Nous avons également pu mesurer des teneurs en Gd d'origine anthropique inférieures à 20 ng/L dans l'eau de distribution.

### **Biodisponibilité, transfert et internalisation des métaux stratégiques dans les organismes vivants**

#### **1. Compréhension du devenir biologique du Cr chez les bivalves d'eau douce par utilisation de solutions enrichies en isotopes (Porteur D. Vignati)**

Le chrome(VI) étant à l'examen pour l'inclusion dans la prochaine liste de substances prioritaires et

dangereuses au niveau européen, ces travaux sont importants pour évaluer l'adéquation entre les politiques publiques envisagées et la réelle situation dans le milieu naturel. Dans les eaux de surface, le chrome se retrouve sous deux formes redox dominantes, le Cr(III) et le Cr(VI), ayant de propriétés biogéochimiques contrastées. En revanche seul le Cr(III) est retrouvé dans les organismes suite à une réduction intracellulaire rapide du Cr(VI) en Cr(III). Ceci complique la comparaison de l'accumulation (localisation, concentration et cinétique) des deux formes. Si la bioaccumulation du chrome chez les bivalves a été observée, les effets et le devenir du mélange de ces 2 formes redox n'ont pas été évalués à ce jour. Ce projet propose de vérifier si ces deux formes ont le même tissu cible et les mêmes effets biologiques chez une espèce de bivalve d'eau douce, *Corbicula fluminea*, couramment utilisée pour la biosurveillance des écosystèmes aquatiques. L'utilisation de l'approche isotopique devrait permettre d'exposer simultanément les organismes aux deux formes de Cr et d'en suivre la bioaccumulation et les effets de manière distincte. L'analyse de solutions d'exposition (renouvelées toutes les 24 h) confirme que les concentrations du Cr(VI) restent dans un intervalle de  $\pm 20\%$  des valeurs attendues alors que celles du Cr(III) diminuent d'environ 80% entre le début et la fin de chaque période de renouvellement. L'accumulation de Cr dans les branchies et les glandes digestives a pu être détectée dans les individus exposés à des concentrations initiales de 50 ou 500  $\mu\text{g/L}$  de Cr(VI) ou de Cr(III). Une autre expérience a été effectuée pour vérifier la possibilité de quantifier l'accumulation du Cr dans les organismes exposés à 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cr(III) ou Cr(VI) et pour confirmer les résultats déjà obtenus. En même temps, l'analyse des abondances isotopiques ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ) dans les tissus de moules exposées a mis en évidence la nécessité d'un développement méthodologique afin de corriger des interférences isobariques et polyatomiques pouvant fausser les résultats obtenus par ICP-MS. L'expression de biomarqueurs de stress oxydant dans les branchies et les glandes digestives des organismes exposés est aussi à l'étude. Une deuxième expérience en Single Particle Counting devrait permettre d'affiner les résultats préliminaires obtenus sur une solution très concentrée (50 mg/L).

## **2. Géochimie et biodisponibilité de l'antimoine aux abords d'un ancien site minier (Porteur Pascale Bauda)**

Le district de Brioude-Massiac est le plus large district minier de France dans lequel la mine de la

Bessade, la deuxième plus importante pour la production d'antimoine, et son site d'exploitation comportant des déchets miniers, restent accessibles. Ce site a été choisi pour analyser la dispersion environnementale de l'antimoine et les processus associés en mettant en œuvre une approche interdisciplinaire et multi-compartiments. A La Bessade, des déchets minéraux riches en antimoine ont été déposés à ciel ouvert entre 1760 et 1968, date à laquelle l'activité a cessé et depuis subissent des processus d'altération. Une étude préliminaire sur le terrain a été entreprise pour décrire la distribution de l'antimoine (Sb) et collecter des échantillons environnementaux pour isoler des microorganismes et des végétaux adaptés. Le site couvre une surface de 20000m<sup>2</sup> avec un couvert végétal contrasté (du sol nu à la forêt) et des concentrations variables en Sb et Arsenic (As) caractérisées par des mesures en fluorescence X. Dans cet environnement hétérogène nous avons pu définir quatre stations de prélèvement. Pour chacune, l'horizon de surface (0-10cm) a été collecté pour des analyses de Sb/As (concentrations, extractions séquentielles), et de diversité microbienne associée par empreintes moléculaires. De plus, des échantillons de sols d'horizons plus profonds (10-40 cm, 40-50 cm, 50-60 cm) ont été prélevés sur l'une des stations, les eaux d'exhaure de la mine et des eaux en aval du dépôt de déchets miniers et les sédiments associés ont été collectés pour les mêmes analyses. En parallèle, la diversité végétale a été estimée ainsi que les concentrations en Sb et As dans la biomasse végétale échantillonnée (racines, parties aériennes vivantes et mortes), et les champignons endophytes racinaires ont été déterminés. Comme attendu, les résultats d'analyses ont révélé des concentrations extrêmement variables en As et Sb dans les sols des 4 stations étudiées, les concentrations les plus fortes en Sb et As ont été observées sur les déchets miniers dépourvus de couvert végétal (6220 mg/kg poids sec and 113333 mg/kg poids sec respectivement, avec 70% du matériel collecté dans la fraction fine (<2mm). En accord avec le protocole d'extractions séquentielles utilisées 16% d'As et 2% de Sb ont été échangés par les sulfates et 5% de d'As et 1% de Sb par les phosphates, ce qui signifie que 21% d'As et 3% de Sb peuvent être lessivés du site sous forme anionique. Sur ce site 21 $\pm$ 0.5% d'As et de Sb peuvent être mobilisés par dissolution des phases d' (oxy)hydroxides de Fe/Mn/Al cristallines ou amorphes, et 2 $\pm$ 0.5% par destruction des composés organiques ou soufrés. En présence d'un couvert végétal, les concentrations en Sb et As sont inférieures dans les sols et atteignent selon les stations 95-3730 mg/kg poids sec et 940-33033

mg/kg poids sec respectivement. La fraction fine décroît comparativement au sol nu (entre 44 et 60%). En accord avec le protocole suivi d'extractions séquentielles entre  $6\pm 2\%$  d'As et  $0.8\pm 0.4\%$  de Sb peuvent être lessivés sous forme anionique,  $61\pm 5$  d'As et  $61\pm 5$  de Sb peuvent être mobilisés par dissolution des phases d' (oxy)hydroxides de Fe/Mn/Al cristallines ou amorphes, et  $6\pm 5\%$  d'As  $6\pm 6\%$  de Sb par destruction des composés organiques ou soufrés. La présence de végétation assure une relocalisation de Sb et As dans les compartiments du sol. Un enrichissement relatif en As/Sb dans les (oxy) hydroxides de Fe/Mn/Al et à un moindre niveau dans le pool de matière organique ainsi qu'une diminution importante de la fraction adsorbée dans les horizons de surface comparativement au site sans végétation suggèrent le rôle des plantes et de la biomasse rhizosphérique associée dans le cycle de Sb et As. Au niveau de la station la plus contaminée en Sb et As, aucune végétation n'a pu s'établir, sur les 3 autres sites 41 espèces végétales dont 7 espèces d'arbres ont pu être identifiées. Un transfert significatif de métalloïdes du sol vers les racines et les parties aériennes des plantes herbacées a été démontré dépendant des concentrations présentes dans les sols. Pour les arbres, le transfert de As/Sb aux feuilles vivantes et mortes a été mis en évidence. La présence de champignons endophytes isolés à partir de racines de plantes exposées à différents niveaux de contaminations en métalloïdes pose la question de leur rôle dans la résistance des plantes à ces composés.

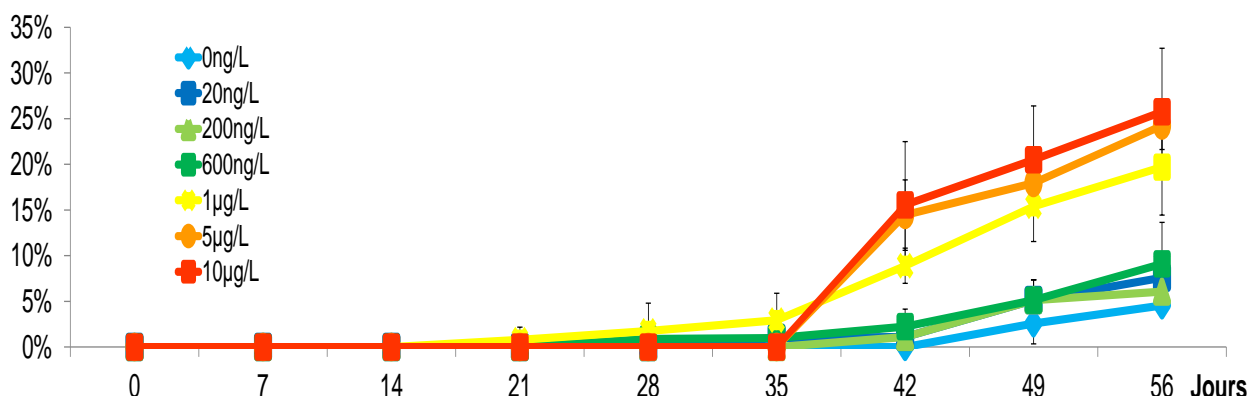
### Effets biologiques sur les organismes vivants et leurs fonctions au sein des écosystèmes dulçaquicoles

#### 1. Les agents de contraste au Gadolinium : impacts sur les organismes (Perrat Emilie, doctorante, Cossu-Leguille Carole et Parant Marc, porteurs)

Les mesures de gadolinium réalisées en Lorraine au niveau de plusieurs cours d'eau (Cf §I) ont permis de déterminer une gamme de concentrations correspondant à la réalité environnementale pour la conduite de tests d'écotoxicité. Cette gamme comprise entre quelques ng/L à 10 000 ng/L a été employée pour les tests conduits sur divers organismes dulçaquicoles (*Chlorella vulgaris*, *Pseudokirchneriella subcapitata* et *Daphnia magna*).

Lors des tests en laboratoires nous avons employé l'agent de contraste à base de Gd le plus utilisé et le plus stable, le Dotarem®. Ceci nous a permis de montrer que les agents de contraste à base de Gadolinium ne sont pas inertes pour les organismes exposés dans le milieu aquatique, à doses environnementales. En effet, nous avons pu montrer des effets de toxicité chez *Chlorella vulgaris* qui se manifestent par une altération morphologique des cellules dès le 2e jour d'exposition au Gd aux concentrations comprises entre 1 000 et 10 000 ng.L-1. Nous avons également pu observer une mortalité accrue chez les daphnies exposées au milieu contaminé en Dotarem® ainsi que des effets non expliqués chez les daphnies en présence de nourriture exposée au composé macrocyclique (figure ci-dessous).

Enfin une étude approfondie des effets de toxicité a été initiée sur une culture cellulaire de poisson zèbre (cellules ZF4 – ATCC 2050) afin de mieux comprendre les mécanismes d'action des agents de contraste au gadolinium. Les premiers résultats montrent une perturbation de la croissance cellulaire due au Dotarem® mais il semble que cet effet ne soit pas en lien avec l'ion Gd3+.



Pourcentage de mortalité cumulée chez *Daphnia magna* exposée au Gd via le milieu contaminé au Dotarem®

## 2. Effets (sub)individuels et fonctionnels des nanoparticules manufacturées sur des Crustacés Gammaridae (Andreï Jennifer, Doctorante, Thèse soutenue le 18 décembre 2015, Pain-Devin Sandrine & Guérold François, CoDirecteurs)

Grâce aux avancées technologiques de ces dernières décennies, les nanotechnologies et leurs propriétés étonnantes connaissent un essor spectaculaire en ce début de siècle. Bien que leurs effets environnementaux soient encore très peu connus, il apparaît évident que leur rejet en quantité croissante dans l'environnement et spécialement dans les écosystèmes aquatiques devienne inévitable. Les travaux effectués durant cette thèse ont eu pour but d'évaluer les effets de trois types de nanoparticules (NPs) actuellement couramment utilisées ( $\text{Ag}^0$  ; NTC ;  $\text{TiO}_2$ ) sur le crustacé amphipode du genre *Gammarus* sp. Ce dernier représente un maillon important dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques puisqu'il joue un rôle essentiel dans la dégradation de la matière organique détritique et donc dans son incorporation dans les réseaux trophiques aquatiques. Cette étude permet alors de dégager et mettre en évidence des scénarios généraux d'effets de ces composés afin de permettre une évaluation du risque mieux adaptée à leur comportement et leur dispersion dans l'environnement. La réflexion associée a été la compréhension des mécanismes biologiques qui permettent de faire le lien entre les phénomènes observés au niveau individuel et ceux observés à des niveaux supérieurs. Cette thèse a fait un pont entre des aspects purement écotoxicologiques et une approche plus écologique dans le but de pouvoir répondre à la simple question : Les NPs représentent-elles une vraie menace dans les écosystèmes d'eau douce ?

Dans un premier temps, les AgNPs ont été étudiées comme modèle central, les actions et expériences menées se sont focalisées sur trois grands questionnements :

- Les effets d'une contamination à l'argent sur les gammares sont assez bien connus. Sous forme nanoparticulaire, observe-t-on des effets similaires ?
- Entre la voie de contamination directe et trophique, laquelle semble être la plus préoccupante ?
- Face à une contamination aux NPs, existe-t-il des différences de réponses interspécifiques au sein du genre *Gammarus* sp ? Pour une même espèce, existe-t-il une adaptation possible des populations ?

Les premiers travaux ont eu pour objectifs l'étude du comportement des NPs ainsi que le choix des dispositifs et des conditions de contamination. Les NPs peuvent s'agréger, se sédimenter se dissoudre ou encore s'adsorber. Les premières actions ont donc consisté à maîtriser le comportement des NPs dans les dispositifs expérimentaux dans le but de s'assurer que la pression de contamination pouvait être maintenue constante lors des expérimentations envisagées. Différents tests de saturation, d'adsorption et désorption de l'argent dissous sous forme de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et nanoparticulaire ont été avancés. Le contrôle des paramètres : durée de saturation, nature du plastique, luminosité, volume et nature de l'eau a permis de pouvoir optimiser et reproduire au mieux les expériences de contamination. L'objectif de cette thèse est de se rapprocher au maximum de concentrations réalistes malgré l'actuelle incapacité de détection des NPs dans l'environnement. La gamme a été orientée sur des données d'argent dissous et 3 concentrations : 0, 0.5 et  $5\mu\text{g/l}$  ont été testées. Pour ces trois concentrations, une expérience a aussi été mise en place dans le but de pouvoir dégager le pourcentage de dissolution des NPs sous forme d'argent dissous.

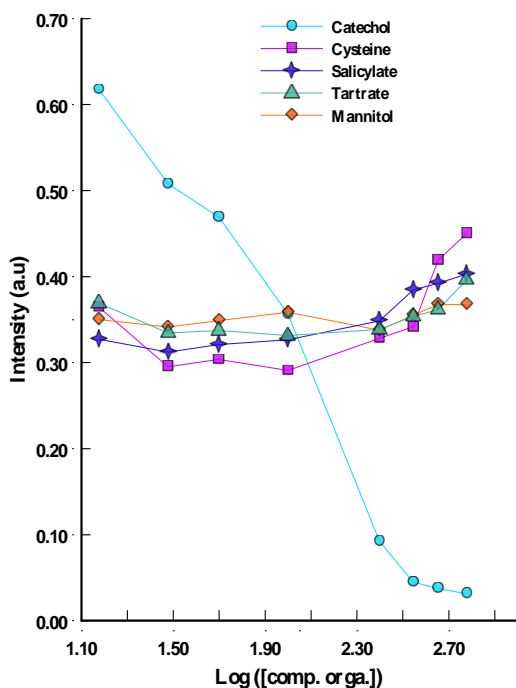
Après une série de pré-tests ciblés uniquement sur le milieu de contamination, des expériences impliquant l'organisme cible (le gammare) ont été menées. Dans l'idée de travailler sur trois espèces appartenant au genre *Gammarus* sp (*G. fossarum* ; *G. pulex* ; *G. roeseli*), un protocole d'acclimatation des organismes a été établi puis testé afin de vérifier qu'aucun stress n'était engendré par cette première étape. Une expérimentation d'exposition courte (72h) de gammares à l'argent dissous et nanoparticulaire a ensuite pu être mise en place. Dans cette étude, différentes tailles de NPs Ag ont été utilisées pour évaluer leurs effets directs et indirects chez les trois espèces de gammares. L'étude de biomarqueurs cellulaires et comportementaux a été couplée à l'étude de biomarqueurs de fonctionnement par des mesures de consommation et de production de fines particules de matière organique par les organismes (FPOMs). Les premiers résultats ont montré qu'une faible contamination aux AgNPs peut entraîner des impacts sur le comportement et l'activité de dégradation de la litière des organismes. Plus indirectement, des effets potentiels sur le métabolisme énergétique des gammares pourraient se répercuter sur le cycle de la matière organique en eau douce. Ces impacts peuvent varier en fonction de la taille de la NP mais également en fonction de l'espèce de gammare étudiée.

Des expériences d'expositions plus longues (3 semaines) de *Gammarus roeseli* et *Dreissena*

*polymorpha* aux AgNPs en mésocosmes ont eu pour but d'appréhender les effets des NPs dans des systèmes biologiques plus complexes. La première étude en mésocosme a ciblé deux AgNPs différentes en termes de taille, de forme et d'enrobage. Les résultats n'ont pas montré de mortalité des organismes due à la contamination en argent. Les activités de locomotion et de ventilation des organismes ont statistiquement été impactées après 21 jours d'exposition. Les deux types de NPs étudiés ont engendré des impacts significativement différents sur la locomotion des crustacés.

Par ailleurs, une étude de respirométrie sur des gammarus contaminés par 5 tailles différentes de AgNPs à de faibles concentrations a été menée. Cette étude s'est intéressée aux effets des AgNPs sur le métabolisme énergétique des gammarus en ciblant des activités comportementales, respiratoires et les réserves énergétiques des organismes. La mesure de la consommation en oxygène des gammarus s'est révélée être un biomarqueur sensible pour appréhender les effets des AgNPs sur les gammarus.

En général, l'ensemble de ces impacts semblent être fortement dépendants du type de NPs testées. Deux autres études en mésocosmes utilisant le même protocole ont donc été menées cette fois-ci en étudiant deux types de NPs de TiO<sub>2</sub>, et deux types de NTC. Ces deux expériences ont permis



Variation de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en acide organique.

d'observer de grandes tendances en termes d'effets mais d'autres expérimentations plus adaptées devront à l'avenir être menées.

#### Capteurs Biogéochimiques : Christian Mustin Mustin, Asfaw Zegeye

L'action PRA6 explore les possibilités d'évaluer la disponibilité et la mobilité de métaux stratégiques (Sb, Ni, Terres Rares...) via des biosenseurs luminescents dont l'élément sensible est constitué de cellules bactériennes génétiquement modifiées. Grâce à une construction "senseur-rapporteur" intracellulaire, ces senseurs répondent uniquement à la fraction de métal pouvant diffuser à travers leur paroi cellulaire et activer la transcription d'un gène sensible. L'émission de photons, en général croissante avec la quantité de métal internalisée donne une estimation de la biodisponibilité du métal. Pour l'instant, dans le cadre de la PRA6, les assemblages de biosenseurs et les plans d'expérience sont élaborés principalement pour deux métaux : antimoine et nickel. Des biosenseurs à cellule entière fonctionnant en condition aérobie et anaérobie sont développés et testés.

En particulier, les études menées actuellement visent à évoluer la biodisponibilité de l'antimoine associé à la ferrihydrite. Des ferrihydrites ( $Fe_5OH_8 \cdot 4H_2O$ ) avec différents ratios de Fe/Sb ont été synthétisées et utilisées pour des essais de bio-réduction. Les résultats obtenus indiquent que la présence de l'antimoine influencerait les cinétiques et les taux de bio-réduction. En effet, les vitesses et les taux de réduction sont plus faibles par rapport à la bio-réduction d'une ferrihydrite non substituée. De plus, cette bioréduction conduit exclusivement à la formation de nano-particules de magnétites (entre 20 et 5 nm), sans aucune autre phase secondaire (confirmé par spectroscopie raman, spectroscopie infra rouge et spectroscopie Mössbauer). Bien que la réduction soit totale, moins de 1% d'antimoine est détecté en solution. La spectroscopie Mössbauer indiquerait que la majorité de l'antimoine est incorporé dans la magnétite, lui conférant des propriétés magnétiques particulières. L'étude de leur susceptibilité magnétique sous l'effet du dopage en antimoine est en cours d'étude.

En parallèle, un biosenseur bactérien passif (*D10B\_pars::gfp*) est utilisé pour déterminer la biodisponibilité de l'antimoine dans un milieu complexe (i.e. milieu de culture). Une approche multi-paramétrique a permis de mettre en évidence que la biodisponibilité varie en fonction de la nature et la concentration en acides organiques. En effet, la figure à gauche illustre le signal des biosenseurs en fonction de la concentration des acides organiques et montre une diminution de l'intensité du signal en présence du catéchol. Ceci pourrait être expliqué par une complexation de l'antimoine par le catéchol. Par contre, aucun effet n'est observé avec les autres acides organiques testés.

### Contexte et positionnement du projet

Le LabEx RESSOURCES21 a décidé de développer dans son cadre stratégique, des projets intégrés de trois ans, dans le but de couvrir tout le cycle géochimique d'un groupe de métaux grâce à des approches pluridisciplinaires. Le choix d'un programme de recherche sur le cycle de nickel a été lié à deux observations importantes :

i) Avant toute réactivation d'opérations minières en France, il est important de noter que les substances principales d'intérêt économique pour des entreprises françaises et la classe politique (cf. le rapport au sénat français daté de mars 2011) sont l'or en Guyane et le nickel en Nouvelle-Calédonie, le dernier étant beaucoup plus important d'un point de vue économique et social. Développer notre compréhension du cycle de nickel, de l'exploration de minerais jusqu'aux questions de traitement des minerais et à l'impact sur l'environnement, est donc de haute importance stratégique pour la France.

ii) En outre, les nombreuses demandes industrielles liées à l'exploitation du Ni en Nouvelle-Calédonie ne sont pas toutes couvertes par les appels à propositions du CNRT (Centre de Recherche national Technologique). Le potentiel et l'expertise du LabEx des équipes de RESSOURCES21 travaillant sur ce sujet sont déjà très forts. Le projet permettra à ces équipes de s'unir autour d'un thème autour d'un seul élément chimique et améliorer la visibilité de ce potentiel vis à vis de la communauté scientifique internationale.

### Objectives généraux du projet

Les études proposées dans ce projet souhaitent contribuer à une meilleure compréhension du comportement du groupe de métaux, Ni Co et Sc, de leur cycle lithosphérique ainsi que de leur cycle bio-géochimiques. Le projet considérera les processus de transport et le piégeage de ces métaux dans les gisements primaires (latérites et saprolites) et développera de nouveaux concepts pour l'exploitation de réserves secondaires dans les sols et technosols. Les aspects novateurs du projet sont les suivants:

- Métallogénie des gisements de Ni (Sc) : tester de nouveaux concepts de genèse des minerais saprolitiques pour expliquer l'enrichissement en Ni, en prenant en compte l'histoire 'hydrothermale' basse température liée aux premières stades de déformation des péridotites (veines syntectoniques

de Ni à silicates) et les processus supergènes. La modélisation numérique des interactions fluides roches nous permettra de tester des modèles alternatifs (per ascensum vs per descensum), pour les modèles génétiques. Ces derniers permettront d'améliorer l'exploration et notre compréhension de la formation et de la géométrie des volumes de minerai exploitable en Nouvelle-Calédonie.

- Scandium : c'est un métal présent dans la plupart des formations géologiques mais il n'a aucun dépôt spécifique. Parce que le Sc est relativement immobile en conditions supergènes, il s'enrichit dans les sols résiduels. Des études préliminaires conduites en Nouvelle-Calédonie indiquent l'accumulation préférentielle de scandium dans les parties supérieures des latérites, dans les oxy-hydroxydes de fer.

L'objectif est de mieux comprendre: (i) les mécanismes d'incorporation multi-métallique (Al, Cr, Co, Ni, Zn, Sc), particulièrement le Sc, dans les couples goethite/hématite, par le développement de méthodes quantitatives in situ pour l'analyse des métaux; et (ii) d'évaluer la faisabilité de traitements hydro-métallurgiques. Si les études préliminaires conduites en Nouvelle-Calédonie suggèrent l'accumulation préférentielle de scandium dans les latérites, le comportement géochimique dans l'altération supergène des roches ultra-basiques à basiques reste encore mal compris.

- **Pré-concentration d'éléments valorisables (par exemple, Ni et REE) dans les minerais pauvres à grain fin et les résidus d'exploitation:**

De nombreuses sociétés minières traitent des minerais pauvres (comme les laterites Ni) par l'utilisation d'autres techniques de séparation, comme la pyro-métallurgie ou l'hydrométallurgie en conditions alcalines ou acides sous pression (PAH) ou en tas (ISL). Cependant, ces procédures consomment de grandes quantités d'énergie et des réactifs (comme les acides), et ont par conséquent un haut coût de maintenance et potentiellement des risques de créer des problèmes environnementaux. Pour réduire les problèmes liés à ces méthodes, de nouvelles approches incluant la séparation de minéraux de gangue seront testées.

- **Le Nickel et son environnement**

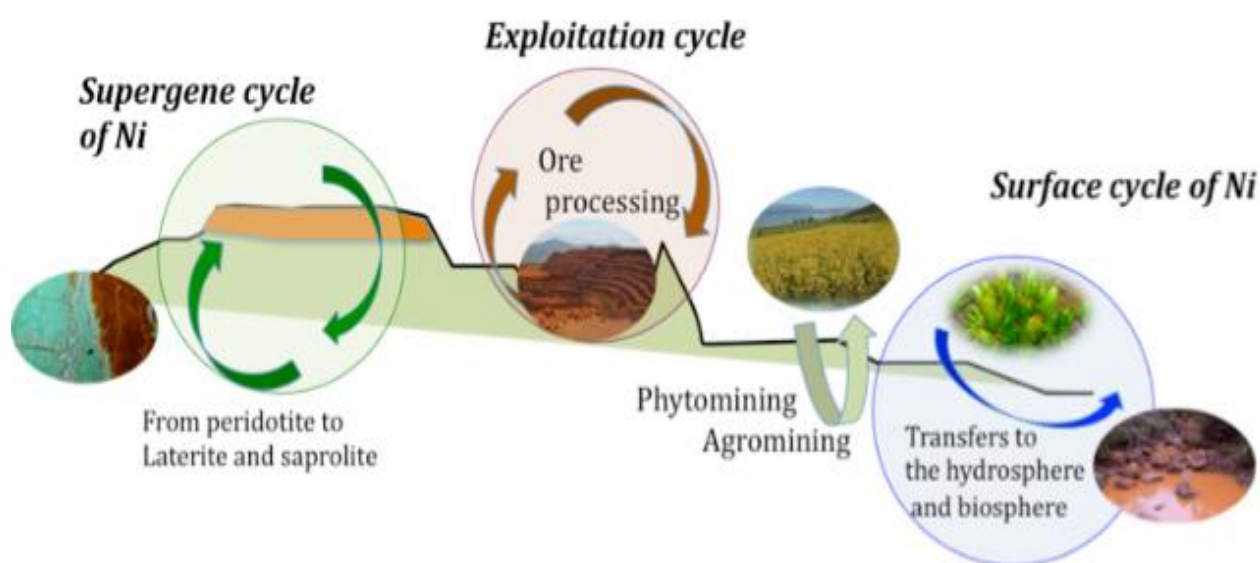
La compréhension du fonctionnement des plantes hyper-accumulatrices et l'identification des

espèces les plus appropriées pour phyto-extraction du Ni ou la phyto-remédiation représentent des étapes clé vers l'optimisation de leur efficacité agronomique et la définition de stratégies pour le développement et la mise en œuvre de matériaux pour la construction de technosols. L'objectif est d'optimiser et re-fonctionnaliser du point de vue biologique l'écosystème, assurer sa durabilité, soit pour le phytomining ou pour simplement stabiliser des communautés de plantes en vue de la remise en culture ou le développement de sols.

Mieux comprendre le transfert de métaux des écosystèmes du sol à l'hydrosphère et évaluer leur toxicité : les forts contenus en métaux dans les écosystèmes qui se sont développés sur des sols

ultramafiques peut être d'origine naturelle (géologique) mais ces éléments peuvent être potentiellement transférés vers les environnements aquatiques. C'est la chaîne de transferts et les toxicités qui en résultent qui fait l'objet des travaux entrepris.

Pour conclure, les axes de recherche principaux de ce projet sur trois ans portent sur les différentes parties du cycle superficiel du Ni et des éléments associés, y compris leurs cycles anthropiques, à travers le développement de nouveaux concepts et approches, grâce à l'implication d'une communauté diversifiée de chercheurs traitant de nombreux aspects depuis la géologie/ minéralogie jusqu'à la botanique et l'écotoxicité.



Surficial and anthropogenic cycle of Ni studied within the Labex project.

## Résultats détaillés

### 1- Minerais silicatés du Ni : modèle génétique (M. Cathelineau)

Les minerais silicatés de nickel sont généralement considérés comme étroitement associés à l'altération supergène des péridotites et particulièrement le développement de latérites. Ainsi, le modèle de genèse principal de minerai Ni en Nouvelle-Calédonie est basé sur un seul modèle per descensum où la plupart des éléments (Mg, Ni et Si) sont expulsés de la surface, par dissolution du porteur primaire (péridot) pendant le développement des sols latéritiques (Trescases, 1975). Le nickel est alors concentré dans les niveaux inférieurs de la laterite jaune à grain fin, là où la goethite est le

porteur de Ni principal, ("minerai latéritique"), ou au dessous, dans le niveau de saprolite, voire le bed-rock dans des systèmes de fractures remplies par de la kerolite (ou talc-like, le silicate principal de Mg-Ni).

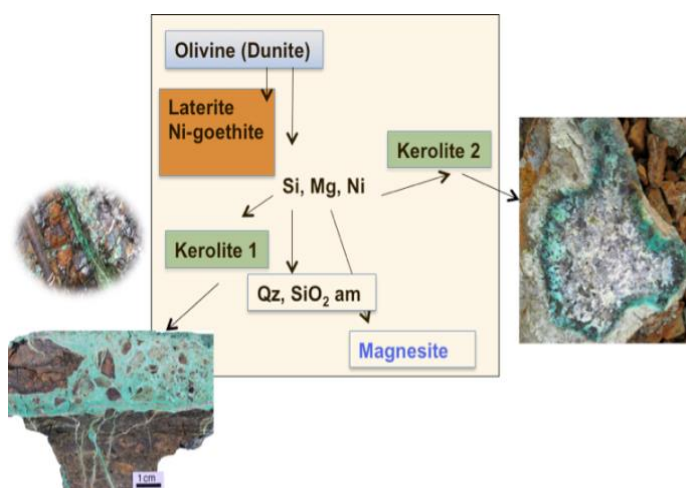
Dans le nouveau site minier de Koniambo, récemment ouvert dans le cadre du projet Nickel Koniambo, les minerais silicatés de Ni n'avaient pas été décrits en détail, à l'exception de quelques travaux pionniers de Fandeur (2009). Des observations récentes dans les nouvelles MCO (MCO Cagou) de Koniambo, montrent que deux types principaux de silicates Ni sont présents dans la saprolite. Le premier consiste en des remplissages de failles et fractures par un

remplissage noté « 1 » du cm au dcm de large de kérolyte Ni-Mg.

La seconde génération consiste en des films sur joints et fractures en "forme de cocarde" de couleur vert (pimélite) et blanc (Mg-kérolyte) plutôt spectaculaires, et généralement observés au voisinage des fractures minéralisées en kérolyte 1. Le but de cette étude est de proposer un modèle génétique du type 2, étude basée sur une étude minéralogique et chimique des cocardes.

Type 1: les kérolytes sont fortement zonées chimiquement zonation liées aux substitutions de Mg par Ni, les concentrations en Ni couvrant une large gamme (de 10 %pds NiO à 27 % pds NiO).

Type 2: à l'inverse du type 1, deux gammes étroites de concentrations en Ni sont identifiées dans les cocardes: NiO de 0 à 0.5 % dans les Mg-kérolyte blanches et NiO de 43 à 49 % dans le pôle Ni-kérolyte (pimélite), ce qui pourrait indiquer l'absence de stabilité de la solution solide dans les conditions de formation de ces kérolytes.



Les deux type de minéralisation silicates de Nicke (1) fractures et brèches à kérolyte; 2) à droite cocarde à kérolyte Ni et kérolytes mg.

Tous les minéraux étudiés sont des kérolytes, aussi appelées talc-like, comme défini par Brindley et al. (1977) et ont été identifiés par TEM, microRaman et XRD. Toutes les kérolytes analysées montrent un écart stoechiométrique significatif des talc-like par rapport au talc, avec un excès octaédrique Ni (+Mg) et une lacune tétraédrique. Ce sont les termes

extrêmes de la solution solide définie en Raman par Cathelineau et al. (2015).

La précipitation des Ni-Mg kérolytes implique un mécanisme de précipitation à partir des eaux interstitielles. Cependant, les eaux proches de la surface topographique sont plutôt loin de la saturation vis à vis des espèces minérales de la saprolite, en raison de leur renouvellement rapide et de leur court temps de séjour, qui empêche ainsi tout équilibre. La sursaturation de la solution, en ce qui concerne les silicates, nécessite un mécanisme supplémentaire qui permette l'augmentation des activités de Ni, Mg, Si en solution. Le mécanisme principal le plus probable est l'évaporation des eaux interstitielles, ce qui se produit quand le niveau de nappe phréatique est bas. Ainsi, l'évaporation d'eaux contenant de la silice, du magnésium et du nickel issus de la dissolution des silicates primaires conduit à la saturation vis à vis du couple pimélite + Mg-kérolyte.

La distribution minérale à l'origine des cocardes spectaculaires semble donc venir d'une sorte de processus "chromatographique" lié à la saturation de pimélite au bord de la fracture et puis de la saturation au centre bloc rocheux, aux stades ultimes du processus d'évaporation. Le centre des joints est en effet la dernière zone à sécher et là, Si et Mg précipitent sous forme de Mg-kérolyte une fois que le nickel est déjà précipité sous forme de pimélite en bordure. La pimélite est en effet de loin la phase la plus insoluble, expliquant ainsi que ce minéral peut précipiter malgré un ratio Ni/Mg dans l'eau près de 10 pour 3; ce processus est déjà décrit par Gali et al (2012). Le processus est probablement récurrent et est répété un grand nombre de fois avant d'atteindre une quantité significative de précipités, mais est limité aux joints fermés avec une perméabilité suffisamment basse, pour prévenir la dissolution rapide et la lixiviation des éléments, ce qui a lieu dans les fractures ouvertes où la dissolution prédomine. Dans ces fractures ouvertes, le renouvellement de la solution est tel que les minéraux précipités sont à leur tour dissous.

Le grand nombre de joints-fractures contribue à la perméabilité des premières centaines de mètres des péridotites. Ces zones sont caractérisées par un transfert vertical rapide sans précipitation de minéraux et sont surtout caractérisées par la présence de quelques % de fer résiduel sous forme d'oxy-hydroxydes. Au contraire, les réseaux de

joints dans les blocs préservés par le développement de la saprolite peuvent être affectés par la re-précipitation de nickel sous forme de pimelite, surtout quand ces joints sont localisés au voisinage des fractures avec les minerais de type 1. L'enrichissement en Ni dans ces joints (cocardes) est génétiquement distinct de la première concentration en kerolite nickélique. L'abondance des joints à cocarde dans la zone saprolite/début bedrock suggère que ce minerai de type 2 contribue significativement à la distribution des anomalies en Ni exploitées.

*Quesnel, B., Gautier, P., Boulvais, P., Cathelineau, M., Maurizot, P., Cluzel, D., Ulrich, M., Guillot, S., Lesimple, S., Couteau C. (2013) Syn-tectonic, meteoric water-derived carbonation of the New Caledonia peridotite nappe, Geology 41, 10 (2013) 1063-1066*

*Ulrich, M. et al. Dissolution-precipitation processes governing the carbonation and silicification of the serpentinite sole of the New Caledonia ophiolite. Contrib. Mineral. Petrol. 167, 952 (2014).*

*Cathelineau, M., Quesnel B., Gautier P., Boulvais P., Couteau C., Drouillet M. (2015a) Nickel dispersion and enrichment at the bottom of the regolith: formation of pimelite target-like ores in rock block joints (Koniombo Ni deposit, New Caledonia) Mineralium Deposita 07/2015; DOI:10.1007/s00126-015-0607-y*

*Cathelineau, M., Caumon, M.-C., Massei, F., Brie, D., Harlaux, M., (2015b). Raman spectra of Ni-Mg kerolite: effect of Ni-Mg substitution on O-H stretching vibrations. J. Raman Spectrosc. 46, 933-940. doi:10.1002/jrs.4746*

### **Modélisation numérique de la formation des minerais de Ni (PhD Thesis A. Myagkyi, superviseurs F. Golfier, L. Truche, M. Cathelineau)**

La formation de minerai lateritique de nickel en Nouvelle-Calédonie est considérée classiquement comme principalement contrôlée par les processus supergènes de formation d'un sol résiduel, la latérite, avec une migration de Si, Mg et Ni vers le bas des profils. Cependant, ce modèle conceptuel ne peut expliquer toutes les observations minéralogiques récentes. En particulier, aucun

modèle supergène « statique » purement vertical ne réussit à décrire l'hétérogénéité de la distribution des minéralisations qui ont pu être générées par la succession de plusieurs cycles superposés incluant des phases de concentrations hydrothermales basse température. La circulation des fluides et les processus de transfert ne sont pas strictement vers le bas mais peuvent être liés à des circulations fluides convectives, et latérales. La modélisation du transport réactif et la comparaison entre les paragenèses résultant de la simulation avec les observations minéralogiques du terrain constituent une voie afin de déchiffrer les processus impliqués.

Un modèle réactif 1D de transport a été appliqué pour simuler la formation de la latérite-Ni lors de l'altération par un flux d'eau météorique d'une colonne de péridotite partiellement serpentinisée. Les calculs ont été faits à 25°C avec le code PHREEQC associé à la base de données thermodynamiques Ilnl. La dissolution de l'olivine a été supposée cinétiquement contrôlée tandis que l'on a considéré la précipitation de produits d'altération secondaires contrôlée par l'équilibre local. L'ordre de cristallisation obtenu est le suivant : Goethite/Hématite/Saponite/Ni talc-like/Quartz/Kerolite/Magnésite. Cet ordre coïncide en partie avec la liste des minéraux possibles, et surtout avec la considération de la solubilité diminuante de ces phases (Golightly, 2010).

Les résultats de la modélisation révèlent des contradictions avec les observations de terrain, notamment la présence de veines de quartz microcristallin à goethite et on ne peut pas expliquer la formation des brèches dans le seul processus de formation de sols résiduels. De plus l'analyse des brèches en utilisant des techniques d'analyse fractale a indiqué qu'elles sont liées à un processus d'ouverture de type hydraulique, lié à l'augmentation de la pression fluide. Comme le fer trivalent est presque immobile en condition oxydante, et à pH neutre ou légèrement alcalin, le fer n'a pu être transporté par la pénétration descendante des eaux météoriques. A l'inverse, le fer peut avoir été transporté sous forme divalente (Fe<sup>2+</sup>) par des eaux plus profondes provenant d'aquifères réduits plus profonds. L'oxydation a alors eu lieu après mélange avec des eaux oxydantes.

La modélisation géochimique du mélange de ces types d'eaux montre la co-précipitation de pimelite, de quartz et d'hématite, ce qui correspond aux

observations. Ces observations sont importantes pour les modèles conceptuels de formation des préconcentrations en Ni. Le modèle convectif est en effet très différent du modèle supergène classique.

Comme failles et fractures jouent un rôle clé pour la minéralisation et le drainage des fluides, l'étape suivante sera de prendre en compte les distributions des minéralisations dans le réseau de fracture. La modélisation de la percolation des fluides au sein des péridotites, avec une approche de transfert couplé à une interaction fluide roche, en testant à la fois les processus de pénétration du front de dissolution latéritique et les modèles de circulation per ascensum de fluides en surpression.

Myagkiy, A., Cathelineau, M., Golfier, F., Truche, L. (2015). Defining mechanisms of brecciation in New Caledonia. 13th SGA biennial meeting, Nancy, France. (poster)

## **Projet 2- Enrichissements en Scandium et Terres Rares dans les profils latéritiques de Nouvelle Calédonie : approches géochimiques, minéralogiques et tests d'extractibilité**

Projet GeoRessources-CRPG-(Labex Ressources 21)-Nancy, en collaboration EOST-Strasbourg et ISTerre-Grenoble ( BRGM, SGNC et compagnies minières)

Des concentrations supergènes résiduelles de scandium sont connues dans les profils d'altération soit sur roches ultrabasiques, soit dans les bauxites (où il est fréquemment associé aux autres terres rares). En contexte ultrabasique, les porteurs primaires sont des silicates ferromagnésiens et les latérites, par enrichissement résiduel sont considérées comme les sources les plus prometteuses pour l'exploitation du scandium. Les teneurs identifiées dans les profils par M. Ulrich (post-doc Labex) varient de 7 ppm dans le prothore harzburgitique à 75 ppm dans les latérites jaunes. Dans le cadre de ce projet on se propose de répondre aux questions suivantes :

- i) Quelles sont les formations potentiellement hôtes des teneurs les plus élevées en Sc et RE ?
- ii) quelles sont les teneurs en Sc et REE des roches mères et des roches issues de leur d'altération ?

iii) quelle est la variabilité verticale et horizontale du Sc et des REE dans les profils latéritiques ?

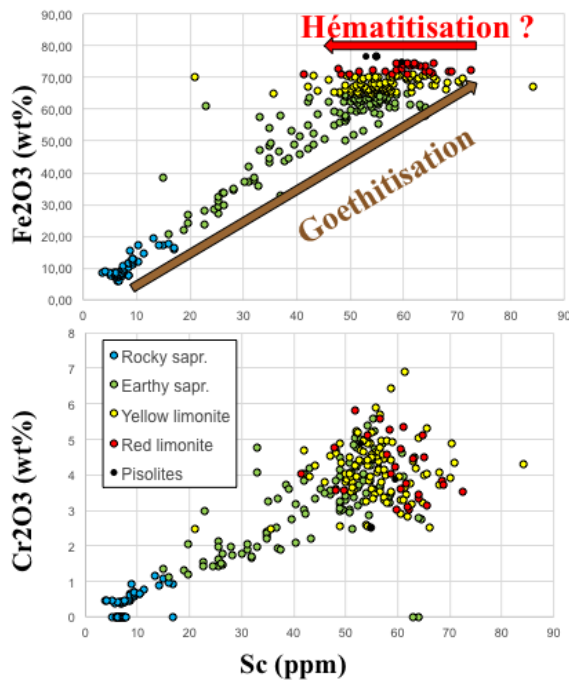
iv) quels sont les protolites favorables aussi bien pour le Sc que pour les REE (notamment, les lherzolites sont-elles bien les faciès les plus prometteurs) ?

v) les variations entre protolites permettent-elles d'envisager une exploitation sur les différents types de faciès ?

L'avenir de la mine verte et eco-responsable passera pour les minerais dont les teneurs seront de plus en plus faibles par la co-valorisation (Co et Sc en plus du Ni) et le développement de l'hydro-métallurgie. L'objectif est ici d'évaluer l'extractibilité du scandium et autres métaux (Ni, Co, Zn, V) lors de lixiviations séquentielles, allant jusqu'au milieu acide, en suivant les protocoles habituels de l'analyse de la spéciation des métaux dans les sols. L'objectif est de mieux connaître le type de liaison chimique au sein des oxy-hydroxydes de fer, et les accompagnateurs du scandium, et estimer à titre préliminaire la nature des travaux nécessaires en valorisation des minerais, pour envisager des co-valorisations. L'étude peut viser d'une part à diversifier l'offre en ressources minérales proposée par la Nouvelle-Calédonie, et d'autre part, à contribuer à l'approvisionnement en métaux stratégiques à haute valeur ajoutée, soit les métaux valorisables sous-produits du Ni, comme Co et Sc.

L'objectif principal de ce projet est de caractériser les styles dominants et les contrôles de la minéralisation Sc dans les profils latéritiques, mieux comprendre le transport de Sc et les mécanismes de piégeage du cortège Ni, Co, Mn, Cr. L'approche multi-technique inclut une approche quantitative ponctuelle par LA-ICP-MS, l'extraction chimique séquentielle et l'étude de la spéciation et distribution par synchrotron. Les données minéralogiques et géochimiques seront acquises sur différentes protolites (dunite, harzburgite, lherzolite, gabbros) qui ont des contenus initiaux très différents en Sc.

Cette recherche est effectuée avec cofinancement par le CNRT et implique plusieurs autres laboratoires (BRGM, Isterre, Cerege, EOST).



Correlation entre les concentrations en Sc et celles de autres éléments résiduels (Fe and Cr) dans les laterites et saprolites (Koniambo).

### 3- Traitement des minerais nickélicifères de faible granulométrie - Saeed Farokpay, L. Filipov

La majeure partie des minerais qui seront découverts dans un proche avenir contiendront des éléments à valoriser (par exemple, Ni et REE) à des niveaux très bas de concentration, typiquement 1 % ou moins. Ces éléments sont finement dispersés parmi plusieurs phases minérales dans les minerais et de nouvelles techniques seront nécessaires pour récupérer et séparer ces phases des minéraux de gangue (par exemple dans une latérite Ni, 75 % à 90 % de Ni reste non-libéré après un broyage à 15 microns). La flottation a jusqu'ici été la technique la plus efficace et la plus économique pour la récupération et la séparation des particules de plus de 20 microns (par exemple, minerai Ni à pentlandite). Cependant, la flottation est inefficace pour des minerais à grain fin à cause de la faible probabilité de collision entre les bulles à gaz et les particules dans les cellules de flottation conventionnelles.

Le projet proposé de pré-concentrer les éléments de valeur en enlevant les minéraux de gangue qui ne sont pas associés à ces éléments. Ceci devrait réduire la quantité de minerai qui doit être traité, aboutissant à une réduction d'énergie et de

consommation d'acide. L'objectif global du projet est de développer des méthodes alternatives pour la pré-concentration d'éléments de valeur (par exemple, Ni) dans des minerais pauvres et aussi dans les résidus d'exploitation, avant d'appliquer les procédés pyro-métallurgiques ou hydro-métallurgiques.

Les phases principales du travail sont les suivantes :

- sélection de minerais types. Ils ont été échantillonnés par Eramet: Nouvelle Calédonie : Nepoui, Tiebaghi après séparation en milieu dense; Limonites à 1.5 % Ni ; résidus de bassins de décantation (moins de 100  $\mu$  M) ; Indonésie : minerai de Weda Bay.
- étude minéralogique et distribution du Nickel
- identification des types d'interactions de surface entre fluide et minéraux présents dans les minerais latéritiques (rhéologie, analyse de la charge superficielle)
- libération des minéraux par broyage fin et le développement de méthodes appropriées
- dispersion puis séparation et accumulation sélective

### 4- Transferts de Ni de la géosphère vers l'hydrosphère et la biosphère- Guillaume Echevarria et Jean Louis Morel

Les résultats de ce programme de travail concernent tous les secteurs scientifiques du phytomining, de la recherche géobotanique de nouvelles espèces ou taxons d'hyperaccumulateurs, aux processus agronomiques et métallurgiques pour la récupération de métaux. En 2014, l'équipe d'hydrométallurgie menée par M.O. Simonnot du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) a rejoint le labex RESSOURCES21 LabEx. Cette équipe a été impliquée depuis le début du LabEx dans la récupération des métaux à partir de la biomasse d'hyperaccumulateurs. Pendant la période 2012-2014, une équipe de chercheurs en phytomining du CRPG, LIEC, LRGP et LSE a obtenu une ANR sur l'« agromining » qui est en cours.

En octobre 2014, dans le cadre du LabEx RESSOURCES21, Antony Van der Ent a été recruté pour rejoindre l'équipe et renforcer l'équipe

qui met en œuvre le « phytomining » en vue de la réhabilitation des sols miniers sur latérite. Il a une vaste expérience vaste en taxonomie des hyperaccumulateurs-Ni de l'Asie du SE et en écophysiologie.

## Résultats

### Transferts du Ni des sols aux plantes - Nicolas Estrade post-doc au CRPG (2012-2013)

Après obtention de son doctorat en géochimie isotopique en 2010 à l'Université de Pau en France (« sources anthropogéniques du mercure dans l'environnement») Nicolas Estrade a été financé comme post-doc dans le cadre du LabEx RESSOURCES21.

L'objectif de l'étude était d'utiliser le fractionnement d'isotopes stables du Ni pour comprendre les mécanismes qui contrôlent le transfert du Ni des sols vers le système des plantes hyperaccumulatrices. Les isotopes stables du Ni constituent un système non traditionnel prometteur pour comprendre le cycle biogéochimique du Ni, particulièrement dans les compartiments environnementaux contaminés ou hautement enrichis comme les contextes ultramafiques. Les plantes hyperaccumulatrices du Ni (par exemple, l'Alysum murale) qui grandit sur des sols ultramafiques peut concentrer jusqu'à plusieurs % poids de Ni dans des feuilles et peuvent être utilisées en phyto-remédiation ou en phytomining. En plus de son insensibilité aux processus redox, l'homeostasie du Ni dans les plantes hyperaccumulatrices est relativement est mal comprise.

Dans ce travail, les isotopes stables du Ni ont été utilisés pour mesurer le fractionnement isotopique pendant les processus d'accumulation du Ni qui ont lieu depuis du sol à la plante hyperaccumulatrice de Ni. L'échantillonnage a été effectué sur quatre sites différents en Albanie avec collecte de plusieurs espèces de plantes hyperaccumulatrices et des plantes tolérantes. Après séparation chimique du Ni et technique de double spike pour corriger pour le fractionnement instrumental, les concentrations en Ni et les compositions isotopiques du Ni ont été obtenues le long du continuum : roche ultramafique, sol avec différents horizons échantillonnés, litière, racines, tiges, feuilles et fleurs.

Dans les sols riches en Ni typiques, les concentrations sont étendus de 1 à 3 g/ kg de matière sèche. L'accumulation de nickel augmente à 3-6 g/ kg dans les tiges jusqu'à 20 g/ kg dans des feuilles. A l'inverse, les feuilles d'espèces tolérantes présentent des concentrations de ~0.1 g/ kg de Ni.

Les péridotites serpentinisées présentent des compositions isotopiques semblables ( $0.25 \pm 0.14$  ‰), enrichies en isotopes lourds comparées à la composition isotopique du Ni de la « terre silicatée » moyenne. Tous les horizons échantillonnés sur deux sols présentant des degrés différents d'altération, présentent un enrichissement en isotope léger par rapport aux roches parentes ce qui suggère que le sol retient les isotopes légers, tandis que les isotopes plus lourds restent dans la phase dissoute. En combinant les analyses élémentaires et minéralogiques avec les compositions isotopiques des sols, le degré de fractionnement a été estimé. Il semble contrôlé par les minéraux secondaires formés dans le sol, ce qui suggère que plus le degré d'altération est élevé, plus le fractionnement entre le sol et les roches est faible.

Le degré d'altération contrôle aussi la composition de l'eau disponible pour l'extraction du Ni par la plante. Les fractions extractibles à l'ADTP présentent des enrichissements en isotopes lourds en comparaison avec le sol ( $\Delta^{60}\text{Ni}$  sol jusqu'à  $0.89 \pm 0.07$  ‰). la végétation croissant sur les sols dérivés de prothores ultra-mafiques sont hautement spécialisée, et inclut des plantes hyper-accumulatrices. Les non-accumulateurs (2 espèces) ont tendance à extraire et transférer les isotopes légers du Ni avec un fort degré de fractionnement ( $\Delta^{60}\text{Ni}$  feuilles – racines jusqu'à  $-0.60 \pm 0.07$  ‰). Pour les hyper-accumulateurs (7 espèces), des fractionnements isotopiques significatifs ont été mesurés lors de la croissance initiale des plantes, tandis qu'aucun fractionnement n'avait lieu dans les stades ultérieurs quand la plante est déjà riche en Ni ; ceci suggère que i) des transferts efficaces sont impliqués mais ne provoquent pas de fractionnement isotopique, ii) que le prélèvement par les racines fractionne les isotopes du Ni pendant la totalité de la vie de la plante.

En contexte ultramafique, la végétation composée d'hyperaccumulateurs peut influencer la composition isotopique des niveaux supérieurs du sol, et donc affecter le bilan isotopique, et ce qui exporté vers les rivières.

La culture hydroponique a été utilisée pour évaluer le fractionnement isotopique de (Ni) et (Zn) pendant les phases d'extraction, et de processus de transferts du Ni au sein de la plante. Les non-accumulateurs comme le *Thlaspi arvense*, l'hyperaccumulateur de Ni, *Alyssum murale*, and l'hyperaccumulateur Ni/Zn *Noccaea caerulea*, ont été cultivés dans des solutions à rapports Ni/Zn bas ou élevés. Les isotopes légers sont absorbés de préférence. Le fractionnement isotopique de Ni ( $\Delta$  60Ni plante-solution = -0.63 à -0.90 %) est plus grand que celui de Zn ( $\Delta$  66Z plante-solution = -0.10 à -0.23 %) dans les hyperaccumulateurs cultivés dans les milieux avec des concentrations basses en Zn. En raison de l'absorption rapide de Ni ou Zn à la surface de la racine, la présence d'un gradient de concentration a favorisé la diffusion d'ions dans la rhizosphère, ce qui pourrait aboutir à un déplacement des valeurs de 0.30 % dans les plantes, ceci pour les deux métaux.

La présence de Zn a réduit l'assimilation du Ni ainsi que son fractionnement isotopique ( $\Delta$  60Ni plante-solution = -0.07 à -0.11 % pour le traitement à forte concentration en Zn), ceci indiquant que Ni partage au moins une partie de ses processus d'assimilation avec un autre métal. L'analyse de la composition isotopique d'éléments de transition pourrait ainsi devenir un outil empirique utile pour étudier les processus physiologiques des plantes.

Deng, T-H-B, Cloquet, C., Tang, Y-T, Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., Morel, J.L., Qiu, R-L. (2014). Nickel and Zinc Isotope Fractionation in Hyperaccumulating and Non-accumulating Plants. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11926-11933.

Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T-H-B., Tang, Y-T., Morel, J.L. 2015. Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). *Earth and Planetary Science Letters*, 423, 24-25.

## Phytomining-Agromining du Ni

### Amélioration de l'agronomie d'*Alyssum murale* pour une phytomine intensive: sept années de travaux sur le terrain (Collaboration avec l'Université Agricole de Tirana, Albanie)

De grands domaines ultramafiques existent en Albanie qui sont adaptés pour la phytomine du Ni avec *Alyssum murale*. Nous avons donc entrepris une expérience de terrain de cinq ans sur un Vertisol ultramafique, en cherchant à optimiser une culture à bas coût de plantes phytoextractives adaptées aux Balkans. Les effets de : (i) la phénologie de la plante et de la distribution de l'élément; (ii) de la nutrition de la plante et de la fertilisation; (iii) du couvert végétal et du contrôle des mauvaises herbes; et (iv) de la technique de plantation (couverture naturelle vs culture après semis) ont été testés. La période optimale de la récolte est au moment de la floraison, quand la concentration et les rendements de biomasse sont les plus hauts. Les besoins en N, P et les engrais riches en K, (100 kg/ha en une application d'azote) a augmenté la densité d'*A. murale* comparé à toute autre espèce. Ceci a augmenté significativement le rendement sans réduction de la teneur en Ni. Enfin, les semis ont été plus efficaces que les cultures naturelles, et ont produit 9.0 t ha<sup>-1</sup> contre 0.3, et la quantité de Ni extrait est passée de 1,7 à 105 kg ha<sup>-1</sup>.

L'effet de la densité de plante, sur ces systèmes d'agromine a été testé sur deux Vertisols représentatifs (Pojskë et Domosdovë, en Albanie) de 2012 à 2014. La densité testée était de 1, 4 et 6 plants/m<sup>2</sup>. Les plantes cultivées avec une densité de 4 et 6 plants par m<sup>2</sup> n'ont pas entièrement couvert la surface de terre ; les espaces ont été remplis naturellement par une deuxième génération spontanée d'*A. murale*, issu des jeunes plants qui avaient germé en automne 2012. D'autres mauvaises herbes ont été éliminées avec des herbicides. À Domosdovë, pour une densité de 1 et 6 plants/m<sup>2</sup> et à Pojskë pour 4 plantes/m<sup>2</sup>, le rendement de biomasse était de 10.5 et 10 t ha<sup>-1</sup>, respectivement et les rendements de phytoextraction du Ni étaient de 77, 41 et 112 kg ha<sup>-1</sup>, respectivement. Cela confirme que 4 plants par m<sup>2</sup> représente la densité optimale. En outre, les plants se sont comportés différemment dans leur environnement natif par rapport à des essais réalisés en Amérique du Nord.

Bani, A., Echevarria, G., Montargès-Pelletier, E., Gjoka, F., Sulçe, S., Morel, J.L. (2014) Pedogenesis and nickel biogeochemistry in a typical Albanian ultramafic toposequence. *Environmental Monitoring and Assessment* 1–12 (2014). doi:10.1007/s10661-014-3709-6

Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S., Morel, J.L. (2015). Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: A five-year field study. *International Journal of Phytoremediation* 17 (2), 117-127.

Bani, A., Zhang, X., Echevarria, G., Laubie, B., Benizri, E., Simonnot, M.O., Morel, J.L. (2015). The effect of plant density in nickel phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. *Australian Journal of Botany*, 63, 72-77.

Van der Ent, A., Baker, A., Reeves, R., Chaney, R., Anderson, C., Meech, J., Erskine, P., Simonnot, M.O., Vaughan, J., Morel, J-L., Echevarria, G., Fogliani, B., Qiu, R.L. and Mulligan, D. (2015) 'Agromining': farming for metals in the future? submitted to: *Environmental Science and Technology* on Dec. 12, 2014.

### Mise en œuvre d'une agromine agro-écologique

L'effet de stimuler des couverts multi-espèces d'hyperaccumulateurs par des Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) a été testé sur la phytoextraction du Ni. Les PGPR ont été isolées de la rhizosphère de deux associations de plantes différentes (*Bornmuellera tymphaea* - *Noccaea tymphaea* (NB) et *Bornmuellera tymphaea* - *Alyssum murale* (AB)) prélevées dans des conditions naturelles. Le balayage de souches isolées des deux associations de plantes pour leur traits PGPR a permis de sélectionner de souches PGPR (AB30 et NB24) affiliées à l'espèce *Variovorax paradoxus*. L'inoculation de mésocosmes contenant les mêmes associations de plantes avec ces PGPR sélectionnées a été réalisée après 5 mois de culture. La biomasse des différentes parties des plantes et les concentrations respectives de nickel dans ces parties ont été mesurées un mois après inoculation.

La biomasse racinaire des associations de plantes inoculées était significativement plus grande que pour les mêmes associations non inoculées. La biomasse totale de l'association inoculée *Bornmuellera tymphaea* - *Noccaea tymphaea* était

significativement plus grande que tous les autres traitements. Les résultats ont montré une augmentation de l'absorption de Ni quand les plantes étaient inoculées avec les souches PGPR. En fonction du couvert végétal, les quantités absorbées de nickel ont augmenté de 105,9 (AB) à 66,4 % (NB) et de 39,9 (AB) à 79,6 % (NB), respectivement dans les racines et dans les parties aériennes avec inoculation. La combinaison des plantes hyperaccumulatrices *Noccaea-Bornmuellera* inoculées par l'une des souches PGPR isolées de la rhizosphère de ce couvert mixte (souche NB24), semble être une option intéressante pour une phytoextraction du Ni efficace ; elle doit être testée sur le terrain à présent.

Parmi les facteurs édaphiques qui pourraient influencer la structure phylogénétique des communautés bactériennes, l'altitude et la disponibilité des métaux, en particulier le nickel, pourraient être significatifs. Cependant, la plupart des études ont regardé les sols avec des techniques qui apportent peu de détail sur la structure phylogénétique des communautés bactériennes présentes sur les sols ultramafiques. Nos objectifs étaient de comprendre les changements spécifiques de la structure de la communauté rhizosphérique d'*A. murale* qui ont lieu à travers deux gradients: 1°) l'altitude et 2°) la géochimie du Ni, en utilisant une technique de pyroséquençage (454-pyrosequencing des gènes 16S rRNA). Nous avons mis en évidence que les concentrations en Ni disponible du sol les plus élevées entraînaient une abondance relative des Proteobactéries et des Actinobactéries plus élevée. Au contraire, l'abondance de TM7 a diminué avec des niveaux croissants de Ni disponibles. De plus, *Chloroflexi* était présent avec une abondance relative allant de 53 à 77%. Nos résultats démontrent que la disponibilité chimique du Ni dans le sol pilote la diversité des communautés bactériennes dans la rhizosphère d'*Alyssum murale* sans effet du gradient d'altitude ni des autres caractéristiques physico-chimiques des sols. Ces résultats doivent maintenant être confirmés dans différents environnements ultramafiques à travers le monde (e.g. couverture latéritique ultramafique) et dans la rhizosphère de différentes espèces hyperaccumulatrices.

Durand, A., Piutti, S., Rue, M., Morel, J.L., Echevarria, G., Benizri, E. (2016). Improving nickel phytoextraction by co-cropping hyperaccumulator plants inoculated by plant growth promoting rhizobacteria. *Plant and Soil*, in press.

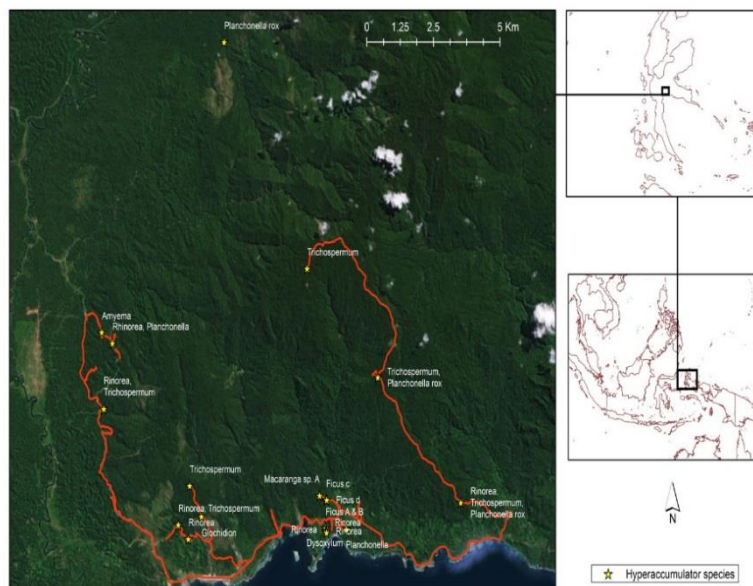
Lucisine, P., Echevarria, G., Sterckeman, T., Valance J., Rey, P., Benizri, E. (2014). Effect of hyperaccumulating plant cover composition and rhizosphere-associated bacteria on the efficiency of nickel extraction from soil. *Applied Soil Ecology* 81, 30–36.

Jiang, C-A., Wu, Q.T., Goudon, R., Echevarria, G., Morel, J.L. (2015). Effect of P supply on metal uptake by Ni-hyperaccumulator co-cropped with *Lupinus albus*. *Australian Journal of Botany*, 63, 159-166.

Rue, M., Vallance, J, Echevarria G., Rey, P. Benizri, E. (2015). Rhizosphere microbial communities under mono- or multispecies hyperaccumulator plant cover in a serpentine soil. *Australian Journal of Botany*, 63, 92-102.

Rodrigues, J., Houzelot, V., Ferrari, F., Echevarria, G., Laubie, B., Morel, J.L., Simonnot, M.O., Pons, M.N. (2016). Life cycle assessment of agromining chain highlights role of erosion control and bioenergy, *Journal of Cleaner production*

associée aux racines (soit 90 plantes), ont été prélevés pour des plantes pré-identifiées comme hyperaccumulatrices (caractérisées par fluorescence X de terrain et par papier imprégné de diméthyl glyoxime). Pour ces plantes hyperaccumulatrices, des échantillons de sol rhizosphérique, de racines, bois, rameaux et feuilles ont également été pris. Cela représentait au total 18 espèces d'hyperaccumulatrices de nickel et une de manganèse. Les prélèvements de tissus végétaux on représenté au total 316 échantillons avec 46 échantillons de sol rhizosphérique associé.



Zone de plantes hyperaccumulatrice de la region de Weda Bay ((Halmahera, Indonesie)

## Agromine de Ni dans les zones minières sur latérite ultramafique :

### a. Une prospection de terrain en Asie du Sud-Est pour identifier des plantes d'intérêt potentiel (Sabah, Malaisie ; Weda Bay Nickel, Halmahera, Indonésie).

La première étape de ce projet est l'identification d'espèces hyperaccumulatrices de nickel natives de la zone de prospection de Weda Bay Nickel (WBN). Les cultures candidates doivent posséder des concentrations foliaires de Ni supérieures à 1% (i.e. hypernickélophores), un rendement de biomasse élevé, faciles à multiplier et avec des caractéristiques écologiques compatibles avec l'agromine. Pendant la campagne de terrain (mars-avril 2015), un total de 21 parcelles (voir Figure 5 pour les emplacements) a été prospecté dans lesquelles 824 spécimens (souvent tiges + feuilles) ont été prélevés. Des échantillons de plantes et parfois des échantillons de terre rhizosphérique

La zone de WBN consiste essentiellement en une large mosaïque de végétation secondaire avec des zones de forêt primaire intacte et de végétation qui a subi des feux récurrents, en particulier près de la côte. La plus forte diversité végétale a été trouvée sur le site de Casuarina (Forêt secondaire sur serpentine) et à Jira (Forêt secondaire sur un plateau de latérite). La végétation brûlée sur les zones côtières était spécialement pauvre en espèces mais contenait l'essentiel des 19 espèces hyperaccumulatrices découvertes. Contrairement à beaucoup de zones dans le monde, les espèces hyperaccumulatrices à WBN sont fréquentes sur la concession et plutôt abondantes. En particulier *Rinorea bengalensis* (avec des concentrations foliaires de entre 1,8 à 2,2%, *Planchonella roxburghiana* (Concentrations foliaires de Ni jusqu'à 1,8%), *Ficus* sp. B et *Trichospermum morotaiense* font partie des espèces fréquentes dans la

végétation dans plusieurs localités : Tanjung Ulie, Sake South et Casuarina.

Un échantillonnage destructif sur 3 cultures de métaux (potentielles) a donné les résultats suivants : *Rinorea bengalensis* d'approx. 8 ans avec une hauteur de 9 m [fraction de bois : 16 kg @ Ni  $\approx$  0,2%, fraction de feuilles : 3 kg @ Ni  $\approx$  2% poids frais], *Ficus* sp. B avec une hauteur de 4,10 m [fraction de bois : 4,5 kg @ Ni  $\approx$  0,01%, fraction de feuilles : 2 kg @ Ni  $\approx$  0,8% poids frais], et *Trichospermum morotaiense* avec une hauteur de 8,1 m [fraction de bois : 4,5 kg @ Ni  $\approx$  0,01%, fraction de feuilles : 2 kg @ Ni  $\approx$  0,8% poids frais]. Les valeurs de concentration sont estimées à partir des mesures en fluorescence X.

Van der Ent, A., Echevarria, G., Tibbett, M. (2016). Delimiting soil chemistry thresholds for nickel hyperaccumulator plants in Sabah (Malaysia). *Chemoecology*, 26 (2), 67-82.



Plantes hyperaccumulatrice de la région de Weda Bay (Halmatera, Indonésie)

### **b. Essais agronomiques pour optimiser la culture de *R. bengalensis* (Sabah, Malaisie),.**

Il y a eu de nombreux efforts de la part des chercheurs pour identifier les espèces hyperaccumulatrices de Ni des régions tropicales. C'est une première étape importante dans l'exploration du potentiel de l'agromine dans les régions tropicales. Le principal facteur qui pourrait limiter l'utilisation d'hyperaccumulatrices de Ni tropicales est leur croissance lente. Au final, cela a des effets négatifs sur le rendement annuel de la culture. Optimiser les pratiques de gestion du sol et de la culture, essentiellement dans une démarche agronomique, est une étape importante dans le développement d'une technologie d'agromine économiquement viable (Nkrumah et al., Plant and Soil sous presse). Bien que les opportunités existent dans les régions tropicales pour l'agromine, il y a des défis agronomiques à relever pour développer une agromine tropicale performante (van der Ent et al., 2015).

Tout d'abord, le manque de nutriments essentiels (i.e. P et K) dans les sols ultramafiques conduit à une croissance lente et une faible production de biomasse pour tous les végétaux poussant sur ces sols. Jusqu'à ce jour, aucune étude n'a été conduite dans les régions tropicales pour déterminer les types et les quantités de fertilisants pour favoriser la production de biomasse tout en maintenant ou en améliorant le rendement de Ni. Ensuite, les sols ultramafiques possèdent fréquemment de faibles concentrations en calcium total et échangeable. Cela limite l'accumulation de Ni chez certaines espèces hyperaccumulatrices. Aucune étude n'a été réalisée pour déterminer les besoins en amendements calciques pour une opération d'agromine tropicale optimisée. Finalement, le pH des sols ultramafiques peut ne pas être optimal pour l'absorption du Ni par les racines des végétaux. et la gamme de pH du sol qui favorise l'absorption de Ni par les hyperaccumulatrices dans les régions tropicales n'a jamais été déterminée.



*Overview of the future pot experiments under field conditions aimed at testing N, P, K, Ca, S, pH and Organic matter effects on the growth and development of hyperaccumulators *Rinorea bengalensis* and *Phyllanthus securinegoides*.*

De plus, les effets des compartiments de Ni disponible du sol et des différents types de sols en région ultramafique tropicale sur le rendement annuel de Ni restent indéterminés. Aucune étude n'existe sur les méthodes de propagation pour la production de masse d'hyperaccumulateurs de Ni dans des sols ultramafiques tropicaux.

Par conséquent, les expériences menées visent à répondre aux questions suivantes :

Quelles quantités de fertilisants sont nécessaires pour obtenir le maximum de biomasse par unité de surface pour *Phyllanthus securinegoides* et *Rinorea bengalensis* ?

La fertilisation soufrée augmente-t-elle l'accumulation de Ni chez *Phyllanthus securinegoides* et *Rinorea bengalensis*?

Quel est l'effet d'amendements de Ca sur l'absorption de Ni et son accumulation par *P. securinegoides* et *R. bengalensis*?

Quel est l'effet du pH du sol sur la disponibilité et l'absorption racinaire de Ni chez *P. securinegoides* and *R. bengalensis*?

What is the effect of organic matter amendments on the availability and uptake of Ni in *P. securinegoides* et *R. bengalensis*?

Quelle est l'influence des compartiments de Ni disponible sur l'absorption de Ni chez *P. securinegoides* et *R. bengalensis*?

L'agromine est-elle plus efficace sur les horizons superficiels (ou matériaux de couverture / topsoil), i.e. la laterite, que sur la roche mère altérée découverte par l'exploitation minière (saprolite) ?

Quelles sont les méthodes les plus efficaces pour la propagation à grande échelle de *securinegoides* et de *R. bengalensis*?

En Novembre 2015, les essais en pots et au champ ont été mis en place à la Station de recherche du Parc National Kinabalu à Sabah en Malaisie.

Nkrumah, P.N., Baker, A.J.M., Chaney, R.L., Erskine, P.D., Echevarria, G., Morel, J.L. and van der Ent, A. (2016). Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective. *Plant and Soil*, sous presse.



Pots de 8L de *Rinorea bengalensis* et de *Phyllanthus securinegoides*.

### c. Extraction et purification de Ni à partir de la biomasse d'hyperaccumulateurs

La récupération du nickel des sols de serpentine par phytomine a été démontrée comme possible et réalisable. L'agromine implique la culture de plantes hyperaccumulatrices avec des concentrations en Ni élevée et la valorisation de la biomasse par des procédés pyro- ou hydrométallurgiques. De manière à évaluer les contenus en Ni de différentes plantes, nous avons analysé les organes de 14 taxons issus de trois genres différents : *Alyssum*, *Leptoplax* et *Bornmuellera*. La concentration la plus élevée a été enregistrée dans les feuilles de *Leptoplax* ( $34,3 \pm 0,7 \text{ mg g}^{-1} \text{ MS}$ ). De plus, nous avons étudié la combustion de la biomasse récoltée, qui est la première étape du procédé que nous avons breveté pour obtenir des sels de nickel. Nous avons montré que la température et la durée d'incinération étaient des paramètres essentiels pour assurer la qualité des cendres produites. A l'échelle du laboratoire, les conditions optimales étaient de  $550^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. De cette manière, nous obtenons des cendres qui contiennent jusqu'à 20 % en masse de nickel. Les cendres issues de la biomasse peuvent être considérées comme un bio-minerai pour la récupération de métaux de valeur.

La démarche d'optimisation du procédé de production d'ANSH (Ammonium nickel sulfate hexahydrate) nous a permis de proposer un certain nombre d'améliorations (réduction des quantités d'intrants et de l'énergie nécessaire) :

- Des voies de recyclage sont proposées pour l'étape de lavage des cendres dans le but de réduire les consommations d'eau.
- La durée de la lixiviation à l'acide a été réduite d'un facteur deux.
- L'hydroxide de soude a été remplacé par de l'hydroxide de calcium, ce qui diminue les coûts et permet d'éviter la formation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De plus, presque tout le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en excès a été précipité sous la forme de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ce qui a conduit à l'élimination de pratiquement tout le fer.
- Le magnésium a été éliminé avant l'étape de cristallisation d'ANSH. Le volume de lixiviat a été réduit par évaporation, ce qui a concentré le Ni, ce qui signifie que seulement une étape d'addition de sulfate d'ammonium est nécessaire maintenant pour la cristallisation.

- Après la deuxième étape de cristallisation, les cristaux d'ANSH ont été caractérisés par des techniques combinées et la pureté atteinte a été de  $99,1 \pm 0,2 \%$ , un niveau supérieur à ce qui avait été atteint antérieurement.

- Le bilan de masse réalisé sur le procédé dans sa totalité a montré que  $\sim 91\%$  du Ni présent dans les cendres a été récupéré.

Barbaroux, R; Plasari, E; Mercier, G; Simonnot, MO; Morel, JL; Blais, JF (2012); A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Science Of The Total Environment*, 423, 111- 119. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.01.063

Zhang, X, Houzelot, V., Bani, A., Morel, J.L., Echevarria, G., Simonnot, M.O. (2014). Selection And Combustion Of Ni-Hyperaccumulators For The Phytomining Process. *Int. J. Phytoremediat.* 16, 1058–1072 (2014).

Zhang, X, Laubie, B., Houzelot, V., Plasari, E., Echevarria, G., Simonnot, M.O. (2016). Increasing purity of Ammonium Nickel Sulfate Hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process. *Chemical Engineering Research and Design*, in press.

Ce sujet a été traité lors de la thèse de doctorat de Xin ZHANG, soutenue le 5 décembre 2014 (co-dirigée entre le LSE et le LRGP)

### d. Transfert vers la biosphère - L. Giamberini, E. Montarges, G. Echevarria

La contamination par le Ni et les métaux associés peut être exacerbée par les procédés miniers et par l'activité industrielle associée aux opérations minières. L'objectif est de développer et de proposer des outils indicateurs pour évaluer la contamination métallique des eaux de manière à améliorer notre compréhension des transferts de masse des sols vers les systèmes aquatiques.

Le bassin ultramafique cible a été choisi en Albanie dans la région du lac d'Ohrid et est représentatif des régions minières (Ni-Cr) des Balkans. Des mines de chromite sont toujours en activité sous la forme de mines souterraines, tandis que les mines de Ni (latérites fossiles) sont toutes arrêtées. Ces mines de Ni ont exploité des paléo-latérites près de la surface (minerai à plus de 1% de Ni) et les

stériles miniers sont composés de matériaux latéritiques.

Une première visite de l'équipe impliquée dans cette étude environnementale a été organisée en Octobre 2015. Le bassin versant du lac côté Albanais a été choisi pour l'évaluation de l'impact environnemental de l'activité minière pour le Cr et pour le Ni. Le sous-bassin versant retenu est celui de Pojska, celui où des parcelles d'Agromine ont été installées depuis 2005.

#### **e. Ressources humaines pour le projet**

##### Post-doctorants:

- Marc Ulrich (2012-2013)
- Yoram Teitler (2015-2017) co-financement CNRT Nickel (Nouvelle-Calédonie)
- Saeed Farokpay(2015-2017)
- Nicolas Estrade (2012-2013)
- Antony van der Ent (2014-2018) co-financement ARC DECRA (Australie)
- Isabella Zelano (2015-2017) co-financement ANR Agromine
- Celestino Quintela-Sabaris (2015-2017)

##### Doctorants:

- Andrey MYAGKYI (GeoRessources)- Modeling of Ni transfer in laterites and saprolite from New Caledonia (commencé en 2014)
- Tenghaobo DENG (LSE/CRPG – Sun-Yat Sen University, Guangzhou) on the study of Ni homeostasis in hyperaccumulator species from Europe with stable Ni isotope geochemistry. (soutenue le 24 mai 2016).
- Ali KANSO (LSE/Liban University) on phytoextraction of metals in contaminated soils from Lorraine and phosphate-rich soils from Liban. (soutenue le 21 juin 2016).
- Marie RUE, (LSE/LRGP) on the processes of metal extraction or fixation in biomass (Lorraine LORVER project, supported by AME-Région Lorraine; undertaken in collaboration with INRS-ETE (Québec, Canada), Université Agricole Tirana (Albania), and the TEIKAV Technological Institute of Kavala (Drama, Greece)). (commencé en 2013).
- Philip NKRUMAH (LSE/University of Queensland) on the agronomy of tropical Ni-hyperaccumulators from South-East Asia. (co-supervised by LSE, Centre for Mined Land Rehabilitation, University of Queensland) (commencé en 2014).
- Séverine LOPEZ (LSE) on Selection of PGPR bacteria in the rhizosphere of tropical and temperate hyperaccumulators for the improvement of agromining. (commencé en 2015)

**Introduction**

**1- Rappels - justification économique**

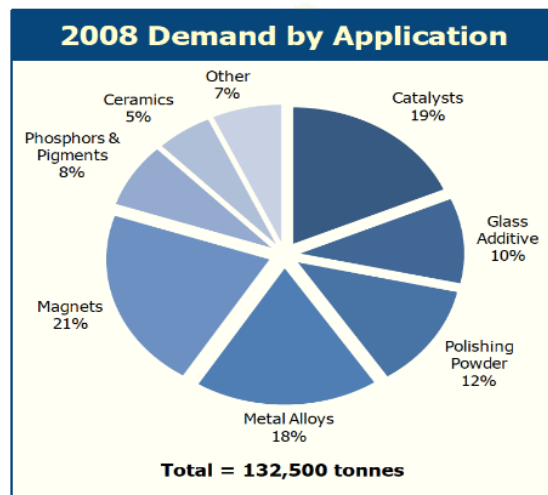
**Contexte socio-économique- Utilisation des terres rares et problèmes potentiels d'approvisionnement pour l'industrie européenne**

La transition énergétique, et le développement des technologies de communication et informatique a généralisé l'emploi des terres rares dans de nombreux objets indispensables dans la société du XXI<sup>ème</sup> siècle. Ainsi, d'après Christmann, 2013, les principales utilisations des terres rares sont :

- « les poudres luminophores qui permettent de fabriquer des écrans vidéo, des ampoules basse consommation,
- les voitures hybrides : les voitures modernes abritent des cellules catalytiques réduisant les émissions de CO2, d'oxydes d'azote (NOx) et de particules. Elles comportent du cérium. En 2013, une voiture d'entrée de gamme à combustion thermique nécessite huit éléments du groupe des terres rares pour sa production. Pour un véhicule électrique de haute technologie, la quantité de certaines terres rares nécessaire pourrait croître sensiblement en raison des alliages utilisés pour l'anode des batteries nickel hydrure métallique (NiMH) : la batterie d'une voiture hybride comme la Toyota Prius contient plus de 10 kg de lanthane.
- les aimants permanents au néodyme-fer-bore des éoliennes, auxquels on rajoute parfois du dysprosium. Les aimants permanents frittés à base d'alliage néodyme/fer/bore sont particulièrement importants pour leur utilisation dans les éoliennes. L'alliage Nd(Dy)Fe-B permet de créer des aimants plus puissants à point de Curie plus élevé. Le département américain de l'Énergie estimait fin 2011 qu'il existait un vrai risque pour la production des éoliennes à moteur synchrone basé sur des aimants permanents à terres rares dopés au dysprosium. Ces moteurs sont très demandés car ils sont nettement plus efficaces que les moteurs à induction au cuivre. Il y a donc une vraie tension sur le dysprosium : la demande augmente de 10 % par an et le déficit en dysprosium va rester un problème aigu jusqu'en 2020, au moins ».

La fabrication de ces produits nécessite des technologies très pointues pour séparer et purifier les terres rares contenues en mélange dans les minerais, puis pour fabriquer l'alliage magnétique ou les poudres luminophores en fonction des spécifications des utilisateurs industriels.

Pour beaucoup de matières premières sensibles, l'étape de criticité, dans la chaîne qui court de la connaissance géologique en amont à l'exploitation minière puis à la métallurgie et à la science des matériaux en aval, se situe dans les **phases d'extraction des métaux**, de purification et de production de semi produits (Christmann, 2013, Les enjeux industriels des terres rares, Review ParisTech, 2013, on line).



Application	Growth rate % p.a.	2015 demand tonnes
Catalysts	6-8%	32-36,000
Glass Additive	1%	14,000
Polishing Powder	6-8%	21-25,000
Metal Alloys	15-20%	50-55,000
Magnets	10-13%	45-50,000
Phosphors & Pigments	7-9%	14-15,000
Ceramics	7-9%	10-11,000
Other	7-9%	13-14,000
<b>Total</b>	<b>8-11%</b>	<b>205-215,000</b>

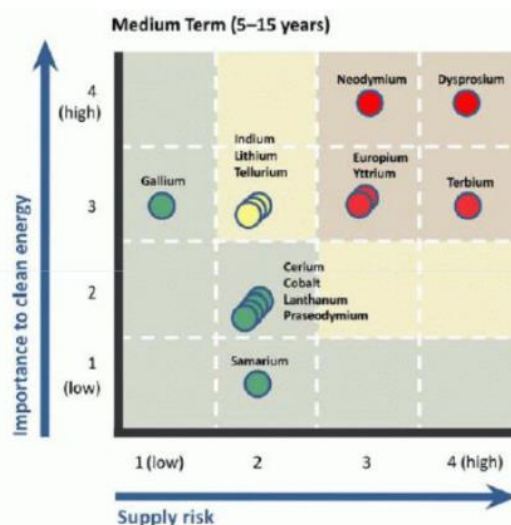
Principales demandes en terres rares en fonction de leur utilisation dans l'industrie (en % de la masse totale utilisée en terres rares en 2008).

Du point de vue de la prospection, les problèmes concernent la recherche de minerais sans pénalisants (U, Th), si possible sous des formes qui demandent le moins d'énergie quant à l'exploitation (minerais en zone supergène par exemple plutôt que dans des roches magmatiques). Les enjeux importants pour le développement de tout projet minier sont:

- la recherche de concentrations en terres rares les plus utiles à l'industrie (schéma ci joint sur les risques d'approvisionnement en Dy, Eu, ...)
- la recherche de concentrations faciles à exploiter (superficielles, roches déconsolidées) d'où l'intérêt pour les regolithes développés sur intrusions alcaline ou carbonatites en milieu tropical
- la recherche de minerais dépourvus de pénalisants (U, Th) et peu réfractaires à la lixiviation
- l'établissement d'un état 0 la connaissance sur les fonds géochimiques, les effets des

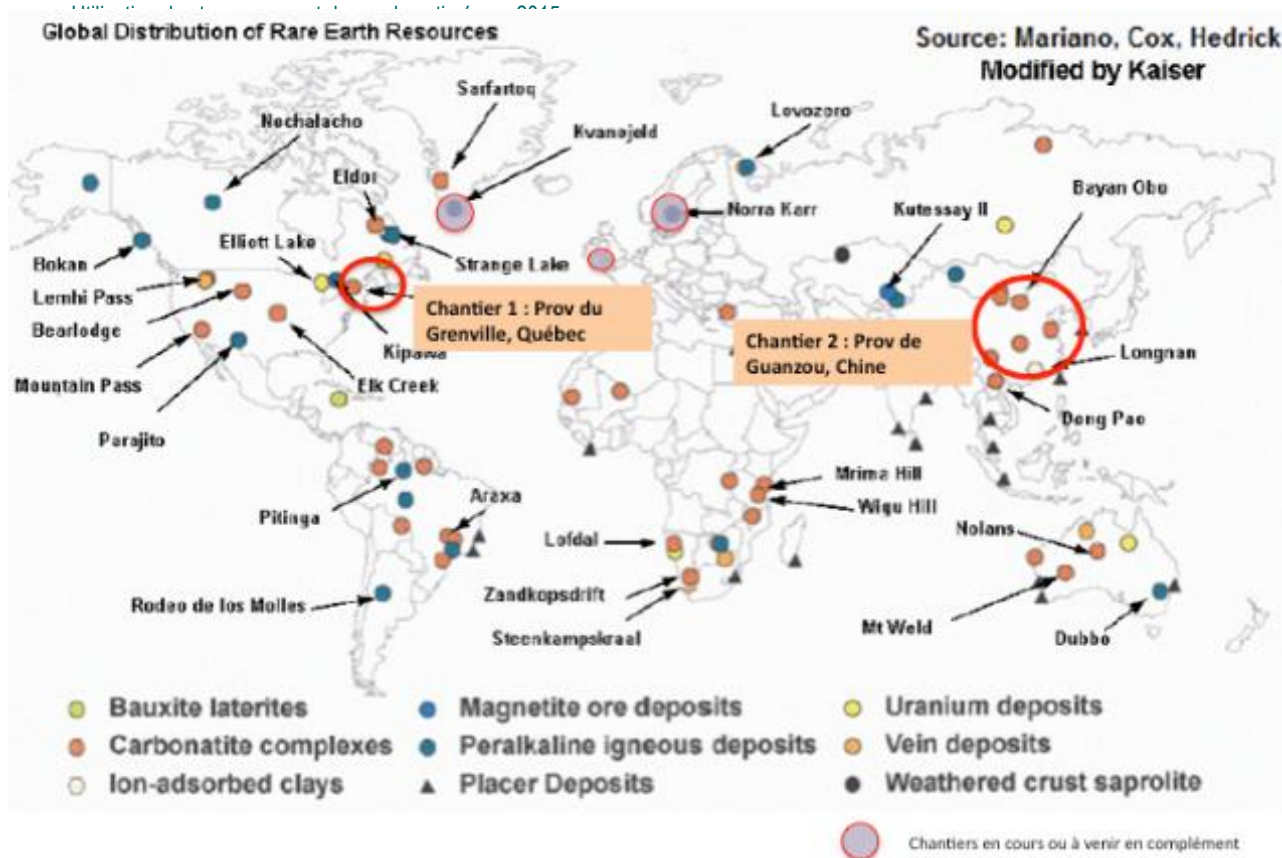
concentrations naturellement bio-disponibles sur la flore et la faune.

- L'aptitude à restituer des environnements propres après exploitation



Risques d'approvisionnement en terres rares, et plus particulièrement en Dy, Nd, Eu, Tb, et Y

## 2- Rappels sur les terres rares dans la lithosphère : principaux processus de concentration



Distribution mondiale des gisements de terres rares, avec indication des deux grands chantiers choisis pour le programme du Labex RESSOURCES21

On distingue 5 grands groupes de gisements de terres rares dont:

- trois grands types magmatiques, avec des minéralogies spécifiques:
- les carbonatites à carbonate de TR (bastnaesite)
- les magmas alcalins à silicates de TR (eudyalite, catapléite, et de nombreux autres silicates à Zr, TR)
- les pegmatites et magmas felsiques à monazite (TRPO<sub>4</sub>)
- les gisements de phosphates générés sous différentes conditions
- les gisements supergènes issus de la redistribution en subsurface à partir des concentrations magmatiques (latérites et régolithes sl).

La distribution des gisements au niveau mondial est particulièrement hétérogène. Si l'on prend l'Europe, les seules concentrations reconnues sont les suivantes : i) une intrusion alcaline, Norra Karr en Suède : des travaux préliminaires ont été réalisés à GeoRessources (Master de P. Martz, dir. MC Boiron) ce qui devrait permettre au moins des points de comparaison avec d'autres intrusions du même type, ii) les intrusions alcalines du Groenland (Illimausacq, Kvanefield) dont il existe un échantillonnage historique au CREGU. En France et en Belgique, il existe des concentrations faible teneur (monazites grises de Bretagne et Belgique) sur lesquelles travaillent déjà le BRGM et les équipes belges.

Beaucoup de domaines sont en prospection à l'échelle mondiale, mais on peut déplorer la relativement faible implication des industriels européens. Pour la France, on signalera le prospect Nb-Ta-U (TR) de Mabounie (Gabon, Société Eramet).

A l'échelle mondiale une grande partie des travaux portent sur des carbonatites affleurantes, soit en conditions d'altération supergène (Madagascar, Gabon, Australie), soit sous conditions beaucoup moins hydrolysantes pour les porteurs de TR, soit des concentrations relativement préservées (Prospection dans le Grenville, Québec, par exemple).

#### **Mobilité des terres rares dans la lithosphère – Etat de l'art**

Les TR, du La au Lu, ont des propriétés chimiques

très voisines. Dans les conditions naturelles, elles se comportent comme un groupe cohérent d'éléments lorsqu'elles sont trivalentes. Cependant deux exceptions existent: (1) en conditions réductrices, l'Eu<sup>3+</sup> peut acquérir l'état d'oxydation 2+ et, (2) en conditions oxydantes, le Ce<sup>3+</sup> peut acquérir l'état d'oxydation 4+. Ce comportement particulier induit des anomalies dans la distribution de ces deux éléments dans différents milieux naturels. Dans les roches ignées et métamorphiques, la distribution de ces métaux de transition interne est essentiellement contrôlée par les minéraux accessoires dont la proportion est souvent inférieure au pour-cent (Fourcade et Allegre, 1981 ; Schaltegger et Krahenbuhl, 1990). Ceux-ci peuvent contenir de 60 à 90% du stock total des lanthanides et des actinides de la roche. Les minéraux accessoires porteurs de TR les plus courants sont la monazite, le xénotime, l'allanite, l'apatite, le sphène, l'uraninite, la thorite et le zircon mais d'autres espèces peuvent être rencontrées, en particulier dans les roches alcalines.

Dans ces minéraux accessoires, les TR sont fractionnées différemment (Fleischer et Altschuler, 1969). La monazite, l'apatite et l'allanite concentrent préférentiellement les TR légères tandis que le xénotime et le zircon concentrent les TR lourdes. Les TR sont généralement sous forme trivalente dans les minéraux des roches ignées et métamorphiques. Cependant les feldspaths peuvent accueillir dans leur structure l'Eu<sup>2+</sup> en substitution du Sr<sup>2+</sup>. Dans le reste des minéraux majeurs, les teneurs en TR sont très faibles.

#### **Altération des stocks magmatiques primaires**

Le stock initial en terres rares dans les trois faciès magmatiques principaux est le suivant: illustre le stock initial magmatique (ou métamorphique) en terres rares portés dans les trois faciès magmatiques les plus riches en terres rares:

- Les roches felsiques ou leurs dérivés (sédiments contenant des accessoires détritiques, et tous les équivalents métamorphiques), avec la monazite comme principal porteur,
- Les roches alcalines siliceuses où les zirconsilicates sont les principaux porteurs,
- Les carbonatites, où les carbonates sont les porteurs de TR

Les roches alcalines (magmas silicatés ou carbonatites) ne constituent qu'une faible partie du volume de la lithosphère et leur stock élémentaire contribue assez peu aux transferts globaux. Par contre, elles constituent des anomalies géochimiques localisées, voire des concentrations magmatiques de TR, qui restent difficiles à valoriser lorsque les roches sont saines (énergie à mettre en oeuvre pour le broyage, faible contenu en bastnaesite ou en eudyalite - sauf cas exceptionnel, lié soit au volume minéralisé, soit à la concentration en TR). Par contre leur altération notamment dans les processus supergènes est à l'origine de réexpression minéralogique voire d'enrichissement en terres rares dans les régolithes (latérites en particulier), ce qui constitue une cible privilégiée pour l'exploration.

A partir de ces roches magmatiques, deux grands types de transferts de terres rares semblent être d'intérêt mais restent assez peu connus du point de vue des bilans de masse, et de l'aptitude des terres rares à être reconcentrées ou transportées en fonction de la chimie des eaux percolantes (ligands):

a - les altérations des porteurs primaires dans les conditions de moyenne température (diagenèse à métamorphisme schistes verts)

b - Transferts des terres rares en conditions d'altérations superficielles (régolithes)

### 3- Projet triennal Terre rares

De très nombreux travaux portent sur les gisements de terres rares sous plusieurs angles :

- L'inventaire minéralogique et l'évaluation des réserves,

- La géoméallurgie, point clé pour les choix de traitement

On peut déplorer cependant l'absence de vision globale du cycle géochimique global des terres rares, depuis les concentrations jusqu'à leur redistribution parfois avec reconcentration en milieu hydrothermal ou superficiel, et à leur dissémination en milieu naturel ou anthropisé.

C'est typiquement le point d'attaque choisi par le labEx qui à la fois souhaite encourager une recherche transverse, pluri-disciplinaire et originale et pas nécessairement centrée sur un gisement en particulier.

L'objectif de ce projet est de

- Développer une série complémentaire de projets multidisciplinaires si possible transverses sur les axes méthodologiques, qui cerne le cycle des terres rares dans et à la surface de la lithosphère
- Résoudre des problèmes soit importants scientifiquement soit de fort intérêt pour le monde industriel, encore non résolus
- Faire émerger une communauté « Terres rares » sur Oteho qui soit pleinement reconnue dans quelques années.

Ceci justifie le plan général transverse basé sur :

- L'étude de deux grands chantiers géographiques, caractérisés par deux types de minéralisations Terres Rares, deux climats, deux stades contrastés dans l'exploitation (pre- et post- exploitation).
- Plusieurs chantiers expérimentaux, analytiques ou méthodologiques

## Sommaire du projet

### **Chantier 1 : Le transfert des REE du Manteau au Bouleau: Exemple de la province protérozoïque de Grenville (Québec)**

*(de l'exploration de nouveaux gisements à l'analyse environnementale pre-exploitation)*

- Un segment de croûte continentale inférieure à intermédiaire permettant de discuter des processus de fractionnement primaire des ETRs manteau/croûte,
- De nombreuses anomalies en ETRs exprimées dans des roches magmatiques, à la fois sous formes de silicates et de carbonates, dans des roches alcalines à peralumineuses,
- De nombreux prospectifs d'exploration minière permettant d'accéder en 3D à ces objets magmatiques anormaux en ETRs.
- Un climat nordique permettant de discuter des mécanismes d'altération des porteurs primaires : solubilité, mécanisme(s) d'altération critiques (hydrolyse, etc...) pour la libération des ETRs dans le sol, etc...
- Des sols développés sur ces roches anormales avant toute exploitation minière permettant d'identifier le niveau zéro de répartition des ETRs dans la zone critique,

Porteurs : A.S André-Mayer/ L. Giamberini

### **Chantier 2 : Comportement des TR dans les altérations hydrothermales, diagénétiques et superficielles sur roches felsiques- de la redistribution des terres rares dans les altérations, à la géoméallurgie et la remédiation**

#### **a- Volet Mobilité hydrothermale à supergène des terres rares: comportement de la monazite et des produits d'altération**

- amélioration, calibration de l'analyse localisée des TR dans les différents porteurs de TR aux faibles concentrations (calibration, application)
- Influence de la solubilisation des porteurs primaires de TR sur le spectre des fluides crustaux et la précipitation des minéraux
- Solubilité des phosphates de TR et fractionnements dans la précipitation des porteurs de TR: approche expérimentale-

Porteurs : L.Truche/ J. Mercadier/ MC Boiron

#### **b- Volet Géoméallurgie : Améliorer les procédés de séparation des TR portées par les particules fines : application aux monazites dans les granites altérés**

Porteur : L. Filippov

#### **c- Volet Remédiation des sites pollués par les terres rares en milieu tropical sur granite**

- 1- Système roche source-argiles ioniques- transferts superficiels sur roches felsiques
- 2- Transferts sol-plante suivant spéciation solide et solution : les TR dans le système sol-plante ; quelles possibilités de phytoremédiation, phytomining, biosensing,

**chantier géographique n°2** : altération en milieu chaud et humide, de la formation des concentrations superficielles, à leur comportement en cours d'exploitation jusqu'à la (phyto)remédiation : Chine du sud

## Chantier n°1 : Le transfert des REE du Manteau au Bouleau: Exemple de la province protérozoïque de Grenville (Québec)

Ce programme de recherche se propose d'étudier sur des sites communs les Eléments Terres Rares (ETRs) sur une grande partie de leur cycle de vie, depuis l'exploration de nouveaux gisements à l'analyse environnementale pré-exploitation.

C'est un projet qui se veut multidisciplinaire mais aussi interdisciplinaire abordant les disciplines de géologie structurale, traçage isotopiques, géochimie, pétrologie, pédologie, écologie, écotoxicologie, biologie moléculaire, traitement de base de données, biostatistiques. Cette approche holistique permettra d'étudier les ETRs depuis leur fractionnement primaire manteau/croûte continentale, l'altération des minéraux porteurs des ETRs (carbonates et silicates), leur mise en disponibilité dans les sols, leur présence dans les systèmes aquatiques associée à l'étude de leurs phases porteuses.

La cible envisagée est la province du Grenville qui présente :

- Un segment de croûte continentale inférieure à intermédiaire permettant de discuter des

processus de fractionnement primaire des ETRs manteau/croûte,

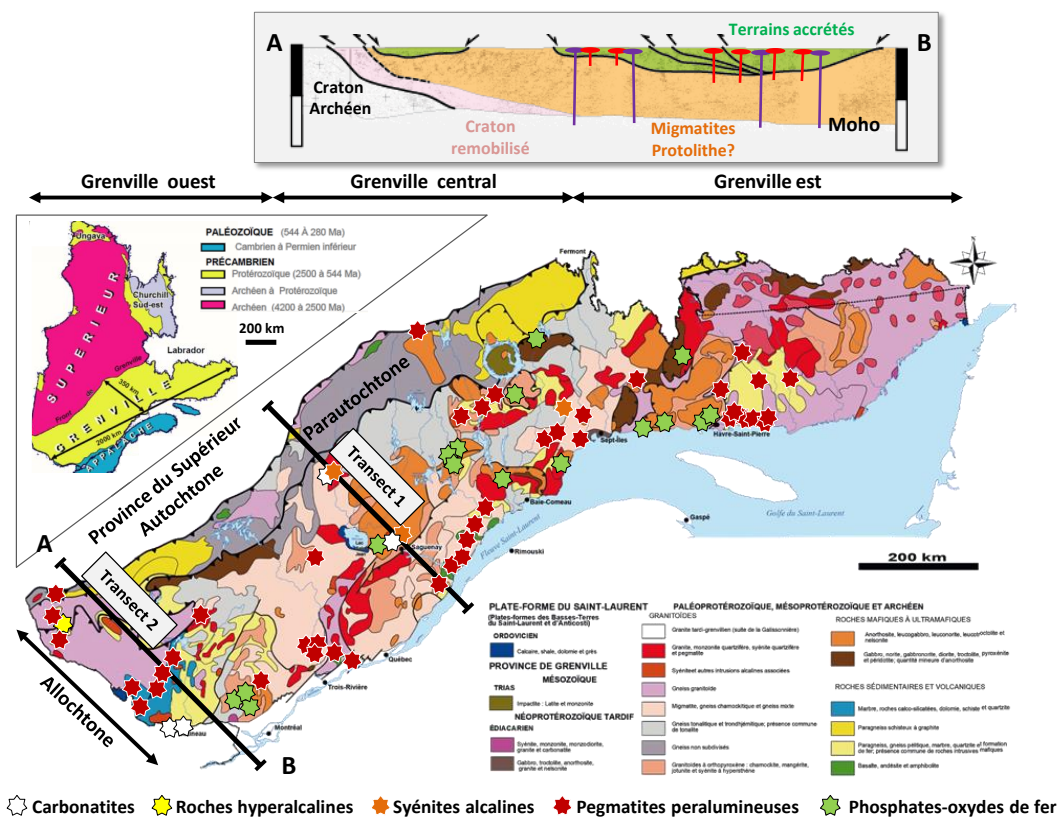
- De nombreuses anomalies en ETRs exprimées dans des roches magmatiques, à la fois sous formes de silicates et de carbonates, dans des roches alcalines à peralumineuses,

- De nombreux prospectifs d'exploration minière permettant d'accéder en 3D à ces objets magmatiques anomalies en ETRs.

- Un climat nordique permettant de discuter des mécanismes d'altération des porteurs primaires : solubilité, mécanisme(s) d'altération critiques (hydrolyse, etc...) pour la libération des ETRs dans le sol, etc...

- Des sols développés sur ces roches anomalies avant toute exploitation minière permettant d'identifier le niveau zéro de répartition des ETRs dans la zone critique,

Au niveau des compartiments manteau/croûte, une comparaison sera effectuée avec un segment de croûte continentale supérieure exprimant des anomalies magmatiques en ETRs (même si considérée comme stérile d'un point de vue économique) et permettant de tracer les processus de fractionnement extrême : l'Oldoinyo Lengai en Tanzanie.

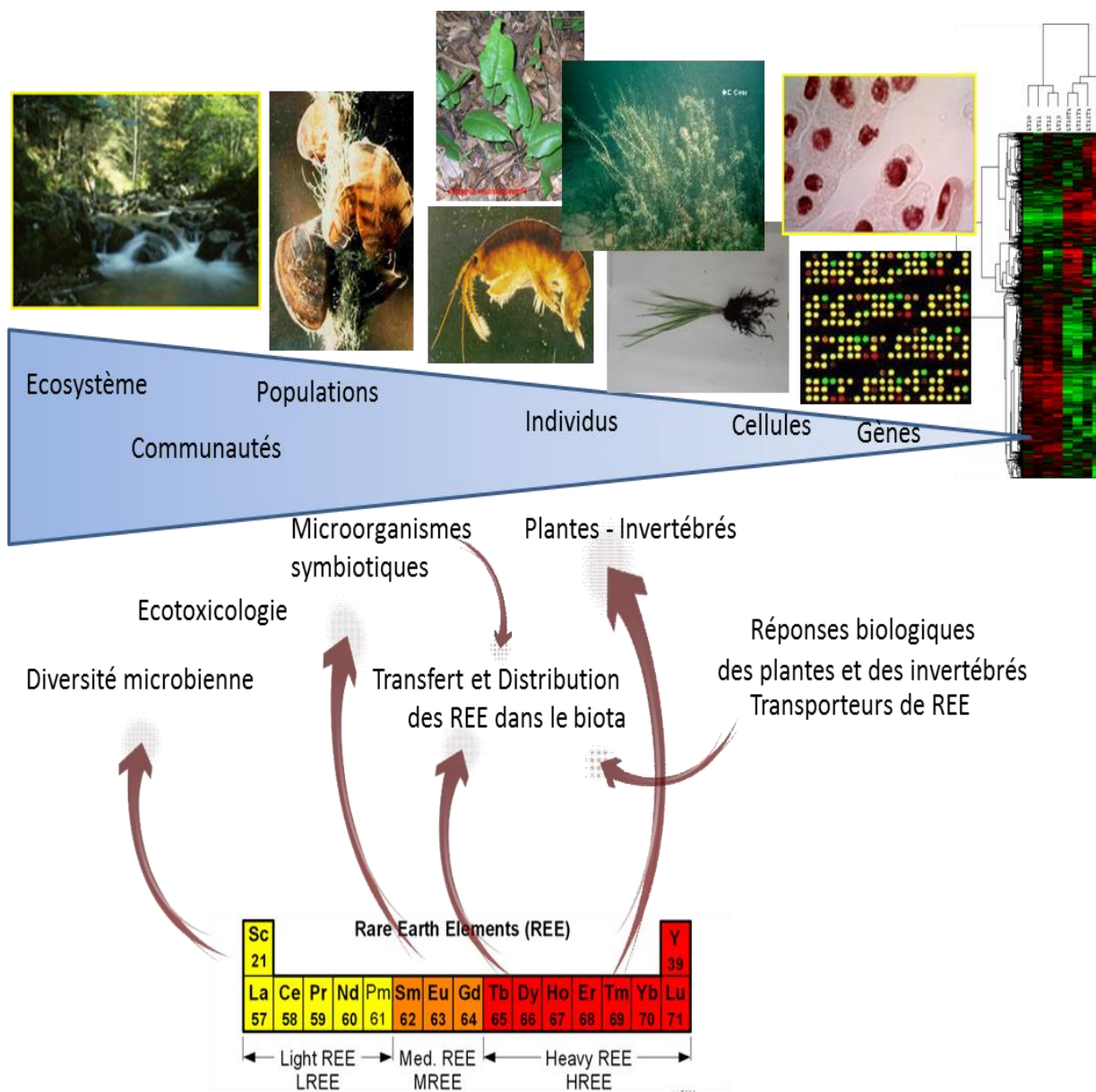


Carte de la province du Grenville avec localisation des principales anomalies en REE

Aux niveaux des compartiments terrestres et aquatiques leurs niveaux écotoxiques seront évalués sur les diversités microbiennes et végétales et certaines espèces d'invertébrés aquatiques sélectionnées selon les sites d'étude naturels retenus au Québec. Des approches innovantes de biologie cellulaire et moléculaire seront utilisées afin de déterminer d'une manière intégrée leur effets environnementaux depuis les niveaux moléculaires jusqu'aux niveaux écosystémiques. A ces études géologiques et écotoxicologiques sera associée une

phase de développement et d'expérimentation de capteurs permettant de mesurer la spéciation des ETRs par la Donnan Membrane Technique (DMT) couplée à des détections électro-analytiques dans les systèmes étudiés au laboratoire et *in situ*.

Les collaborations sur ce projet se font avec le réseau de recherche DIVEX qui a également débuté un projet REE pour 2015-2018 avec comme partenaire Polytechnique Montreal, UQAT, UQAM, le Ministère des Ressources Naturelles, GeoMega et Matamec.



Différentes échelles d'étude des impacts environnementaux des terres rares.

**Animatrices du projet: Anne-Sylvie ANDRE-MAYER et Laure GIAMBERINI**

**Avec la participation de:**

**Transfert manteau-croûte et recyclage intracroûte** : François Turlin (*doctorant*, GeoRessources, UL) - Olivier Vanderheaghe (GET, Toulouse) - Félix Gervais (Polytechnique Montréal, Canada), Abdelali Moukhsil, Fabien Solgadi (MRN, Canada), Armin Zeh (Francfort, Allemagne), Lydéric France et Gaele Mollex (CRPG, UL), Alain Cayer, Mia Pelletier (GeoMega, Canada), André Gauthier (Matamec)

**Ecosystèmes terrestres** : Blaudez Damien, Beguiristain Thierry, Billard Patrick, Cebron Aurélie, Cotelle Sylvie, Grosjean Nicolas (*doctorant*) Gross Elizabeth, Le Jean Marie, Leyval Corinne, Masfarau Jean-François (LIEC) - Aigle Bertrand, Bontemps Cyril, Leblond Pierre (DYNAMIC, UL) - Guittonny-Larchevêque Marie (UQAT, Canada)

**Les effets aux Interfaces Eau-Sédiment** : Vignati DA, Brulé Nelly, Bojic Clément, Devin Simon, Gross Elisabeth, Guérold François, Pain-Devin Sandrine, Pauly Danièle (LIEC, UL) - Pons Marie Noelle, (LRGP, UL) - Plante Benoit, Benzaazoua Mostafa (UQAT, Canada) - Hissler Christophe (LIST, Luxembourg)

**Capteurs** : Pinheiro José P, Bauer Allan, Gley Renaud, Janot Noémie, Montarges-Pelletier Emmanuelle, Rotureau Elise (LIEC, UL)

**Chantier 2- Mobilité hydrothermale et supergène des terres rares**

**PARTIE A-MOBILITE HYDROTHERMALE ET SURPERGENE DES TERRRES RARES : APPROCHE ANALYTIQUE ET EXPERIMENTALE L.TRUCHE, J.MERCADIER, M-C. BOIRON ET MICHEL CATHELIN**

Les minéraux primaires d'origine principalement magmatiques à métamorphiques sont réputés comme insolubles dans les conditions hydrothermales (300-100°C), alors que de nombreuses études pétrographiques démontrent leur altération dans ces conditions, allant jusqu'à la totale dissolution. Toutefois, ces phases, considérées comme habituellement résistantes, peuvent subir une altération poussée suite à la

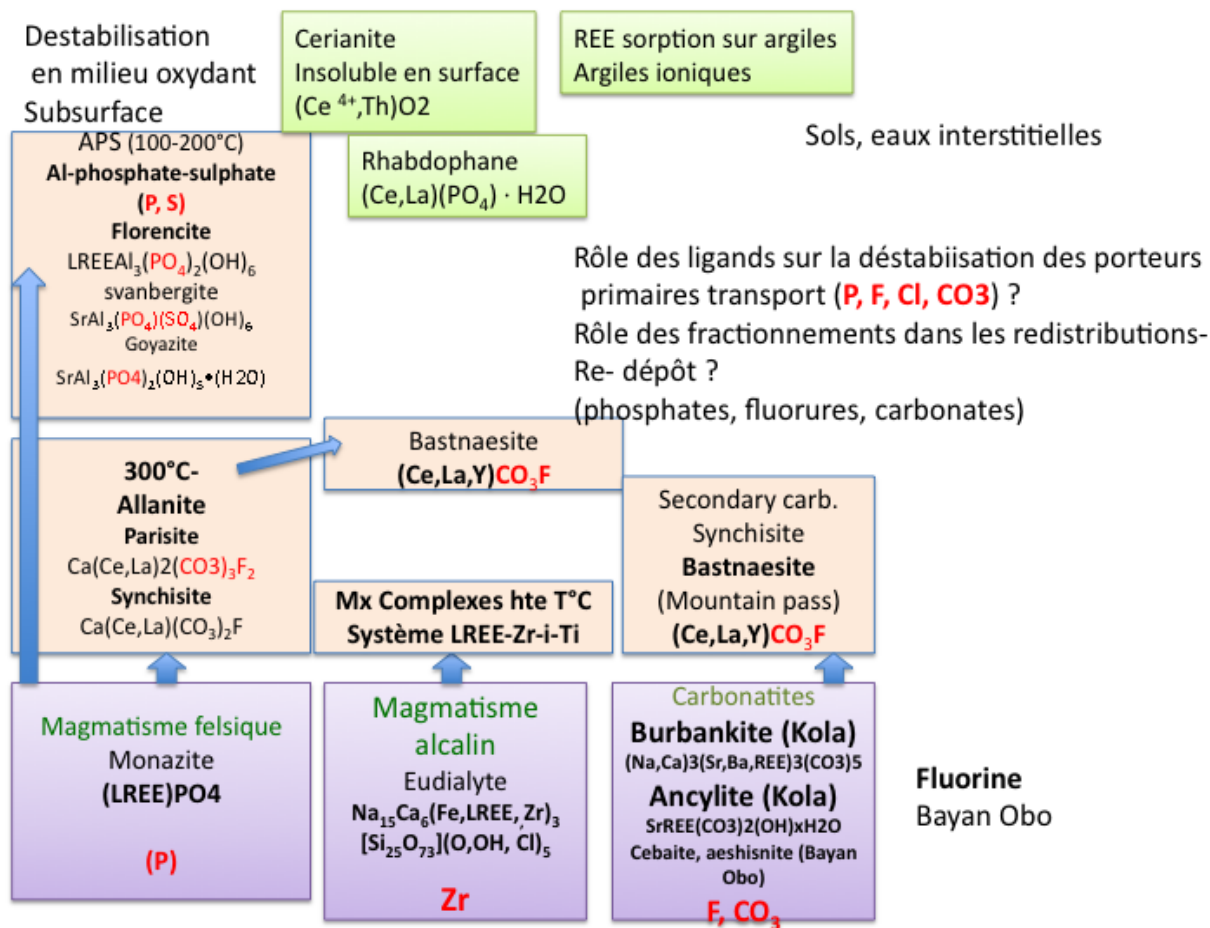
fragilisation du réseau cristallin favorisé par les processus de métamictisation. L'intensité de la destruction du réseau par les phénomènes de métamictisation augmente en fonction de la teneur en U-Th et du temps. Ceci est valable aussi pour les altérations en conditions superficielles.

Deux grands types de transferts de terres rares à partir de ces roches magmatiques, sont d'intérêt mais restent assez peu connus du point de vue des bilans de masse, et de l'aptitude des terres rares à être reconcentrées ou transportées en fonction de la chimie des eaux percolantes (ligands):

- les altérations des porteurs primaires dans les conditions de moyennes températures (diagenèse à métamorphisme schistes verts) : Une partie des transferts des terres rares sont favorisés par des fluides provoquant des transformations métasomatiques (altérations magnésiennes, sodiques, ..) et l'altération des porteurs primaires, principalement la monazite dans les roches les plus communes (granitoides, gneiss métadérivés)..

- les transferts des terres rares en conditions d'altérations superficielles (régolites)

Dans son étude pionnière, Braun démontre que le fractionnement des terres rares dans un sol développé sur une roche mère cristalline est conditionné en grande partie par l'altérabilité relative des phases accessoires (Braun et al., 1990). En effet, si les minéraux primaires contrôlant le stock de TR sont tous détruits dès les premiers stades de l'altération, il est permis de penser que les TR auront un comportement directement influencé par les conditions pédogénétiques. Les données bibliographiques sur le comportement géochimique des TR en milieu continental démontrent l'itinéraire complexe de ces éléments dans les sols. Il est reconnu que les TR sont mobiles lors de la pédogénèse, toutefois, les TR ne migrent pas en solution sur de grandes distances, elles sont le plus souvent redistribuées au niveau du profil.



*Cycle des terres rares dans la lithosphère, en contexte de métamorphisme retrograde, de diagenèse ou d'hydrothermalisme, puis de mise à l'affleurement*

## Plusieurs volets sont prévus dans ce projet

### a. Analyse localisée des terres rares – développements méthodologiques

L'analyse des concentrations en terres rares dans les minéraux, les inclusions solides qu'ils contiennent et dans les fluides géologiques est actuellement un passage obligé pour mieux comprendre les processus d'interactions fluide – roche afin répondre aux questionnements scientifiques autour de leurs transferts dans la lithosphère.

Sur la base d'observations pétrographiques et d'images des phases minérales qui présentent très fréquemment des figures de croissance, d'altération, dissolution et recristallisation à petite échelle (pluri-micrométrique), l'analyse localisée à l'échelle de la dizaine de microns et de haute précision des éléments traces apparaît nécessaire. Une telle analyse permettra d'obtenir des données quantifiées des concentrations en terres rares dans

les différentes phases porteuses en tenant compte des variabilités à petite échelle. Le développement de techniques couplant ablation laser et ICP-MS est une des possibilités les plus prometteuses.

Les travaux réalisés au laboratoire GeoRessources (Lach 2012, Lach et al, 2013, Mercadier et al., 2011, Martz, 2014, Humbert, 2015) ont porté essentiellement sur la détermination du contenu en éléments de terres rares dans les oxydes d'uranium, les carbonates, fluorures et minéraux de terres rares associés à des complexes alcalins. Ces travaux ont montré que certaines terres rares sont souvent en faibles teneurs (<10 ppm), et qu'il est nécessaire d'être performant si des spectres complets de terres rares doivent être obtenus.

**L'objectif est donc d'abaisser les limites de détection au delà du ppm, sur la plupart des matrices solides d'intérêt en milieu géologique d'étendre** aux matrices végétales (végétaux lyophilisés) pour approcher les mécanismes de

transferts minéraux-plantes. Pour ce faire, la première étape consistera en la recherche de standards et de méthodes de préparation des échantillons à analyser ainsi que la mise en place d'un protocole analytique spécifique aux différentes matrices.

**b. Etude expérimentale des conditions de solubilisation des porteurs primaires, le transport et dépôt des terres rares via une simulation expérimentale**

Le comportement des lanthanides et des actinides naturels reste encore mal connu notamment ce qui concerne les modalités de leur libération lors de la dissolution des phases accessoires et de leur redistribution dans les roches. Ce volet est donc dédié à la détermination des processus d'altération des minéraux primaires porteurs des terres rares lors des circulations de fluides hydrothermaux ou diagénétiques dans la croûte superficielle, et en milieu superficiel. Les minéraux primaires d'origine principalement magmatiques à métamorphiques sont réputés comme insolubles dans les conditions hydrothermales (300-100°C), alors que de nombreuses études pétrographiques démontrent leur altération dans ces conditions, allant jusqu'à la totale dissolution. Ces phénomènes favorisent des mobilités hydrothermales de très fortes ampleurs jusqu'ici sous étudiées. Le but est donc de mieux comprendre les mécanismes de dissolution des minéraux primaires puis de la mobilité des terres rares, par l'étude des trois types d'altération ubiquistes dans la croûte qui mobilisent fortement les terres rares : les métasomatismes magnésiens (gisements de talc, gisements d'uranium de type discordance), sodiques (albitites) et potassiques.

L'approche expérimentale cherchera à : i) reproduire et comprendre les mécanismes de dissolution de minéraux réputés relativement stables comme la monazite. L'instabilité des minéraux accessoires dans les niveaux supérieurs de la lithosphère provoquée par la circulation des fluides diagénétiques-hydrothermaux est à l'origine du transport des terres rares dans ces fluides. ii) à étudier le rôle des ligands (Cl, F, S...) et des paramètres physico-chimiques (composition du fluide, T, P, pH,..) sur la solubilisation et le transport des terres rares ainsi que sur leur incorporation dans les minéraux secondaires (carbonates, fluorite, oxyde d'uranium,...). Le transport des terres rares peut être observé à plus ou moins longue distance ( $\mu\text{m}$  à km) des minéraux sources. Les

terres rares sont réincorporées dans les différentes phases minérales secondaires en général en relation avec nature des différents principaux ligands complexant les terres rares en solution (carbonates fluorures, phosphates ou chlorures). L'approche expérimentale sera complétée par une modélisation thermodynamique (PHREEQC) des processus sera calée sur les données expérimentales (données solides/ solutions) et appliquée ensuite aux cas d'études en tenant compte des contraintes issues des sites naturels.

**c. Transferts des terres rares en conditions d'altérations superficielles (régolites)**

*(en coll. JL Morel, cf partie B)*

L'objectif est de faire un bilan de masse complet des altérations de subsurface amenant à la sorption des terres rares sur la kaolinite  $\pm$  boehmite dans les régolites suite à la mise en solution de la monazite et du rhabdophane en condition pédogénétique.

La monazite est instable en présence de fluides de surface ( $\pm$  riche en acides organiques?, rôle de l'Al et Fe dans la complexation ?, ...) suivant cette série de réactions : monazite > rhabdophane+ cerianite > argile ionique. L'objectif est de réaliser :

- des bilans minéralogiques et géochimiques des redistributions de terres rares dans l'altération par des fluides de surface : étude du terme en source des pollutions des zones exploitées dans la province de Guandong (cf action JL Morel)

- une simulation expérimentale de ces altérations et une modélisation thermodynamique (PHREEQC)

Les gisements chinois de terres rares (**cible 2**) liés à l'altération superficielle des monazites en rhabdophane et la formation d'argiles ioniques sont ceux étudiés pour la réhabilitation et la remédiation décrits dans la partie 3 de ce projet (JL Morel, G. Echevarria et S. Leguédou). L'étude minéralogique et géochimique sera menée en complémentarité en fonction des contraintes issues de la visite sur site, et en collaboration avec l'Université de Sun Yat Sen, et les travaux du LSE.

**PARTIE B- VOLET GEOMETALLURGIE :  
AMELIORER LES PROCEDES DE SEPARATION  
DES TERRES RARES PORTEES PAR LES  
PARTICULES FINES NOTAMMENT LES  
ARGILES ET LES RESIDUS MICACES (  
APPLICATION AU MONAZITES DANS LES  
GRANITES ALTERES. PORTEUR : L. FILIPPOV**

**RARE EARTH RECOVERY FROM FINE KAOLIN  
RESIDUE USING GRAVITY/FLOTATION  
PROCESSING ROUTE**

L. Filippov, Q. Dehaine, I. Filippova.

**OBJECTIVES**

Despite the increasing developments and efforts in metal recycling, Rare Earth (RE) elements have still low recycling rates and very few effective substitutes. For these strategic metals, future metal supplies will likely be dependent, in addition to classical ore deposits, to numerous unconventional resource among which low grade ores represent the next logical step for the mining industry (Laznicka, 2006). Industrial process residues often contain low RE concentrations, but volumes are large (Binnemans et al., 2015). A recent study have shown that Light Rare-Earth Elements (LREE) are pre-concentrated in the micaceous residue from the primary processing plant of St Austell kaolin deposits (Dehaine & Filippov, 2015). The main LREE in terms of grades are in decreasing order Ce, La, Nd, (Pr, Sm), with overall grades around 170 ppm LREE. Mineralogical observations suggest that monazite is only LREE-bearing mineral which is found free, sometimes associated with rutile or biotite (Dehaine & Filippov, 2015). Typical processing flowsheets of monazite start by physical beneficiation consisting mainly of high-capacity gravity separation steps, to take advantage of the high specific gravity (SG) of monazite, between 4.98-5.43 (Jordens, et al., 2013; Kumari, et al., 2015). This step is followed by additional gravity, magnetic and occasionally flotation steps (Ferron et al., 1991; Houot, 1982).

The most common gravity concentration technique used for fine particles processing are centrifugal separators, such as Knelson and Falcon concentrators (Laplante, 1997, Falconer, 2003).

Flotation of monazite has been investigated with

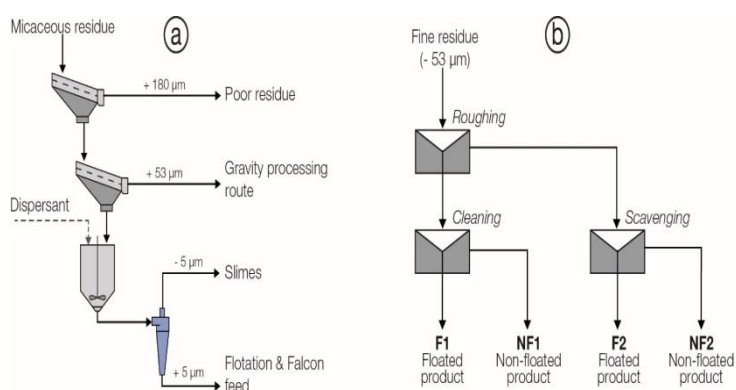
many collectors such as sodium oleate (Cheng et al.1993; Pavez et al., 1996; Sorensen & Lundgaard, 1966), fatty acids (Ferron et al., 1991; Wen Qi, 1993), hydroxamate (Pavez & Peres, 1994) and phosphoric acid esters (Ferron et al., 1991). For more information about monazite flotation, the interested reader is directed to recent review articles (Chelgani et al., 2015; Kumari et al., 2015)

The critical effect of phyllosilicate minerals in mineral processing and in particular in flotation performance is a well-known fact (Farrokhpay & Bradshaw, 2012; Ndlovu et al., 2013). Phyllosilicate minerals are responsible for slimes coatings (Tao et al. 2010), increasing reagent consumption and poorer selectivity, slimes entrainment into the concentrate during the roughing and scavenging stages (Jorjani et al., 2011), flocculation phenomenon which affect froth stability (Farrokhpay & Bradshaw, 2012) and increasing pulp viscosity (Arnold & Aplan, 1986; Genc et al., 2012). In addition, the efficiency of fine gravity concentration is also impacted by the clay content, due to high viscosity at low pH and greater negative potential at high pH which could cause greater mobility of all the particles keeping them in the upper part of the flowing film (Sivamohan & Forsberg, 1985).

In this rapport we investigate the applicability and relative efficiency of centrifugal gravity concentration and flotation for the recovery of LREE from the fine fraction (-53  $\mu\text{m}$ ) of a kaolin residue.

**SAMPLE COLLECTION AND PREPARATION**

All the samples used in this work were collected with the support of Imerys Ltd., UK in the framework of European FP7 STOICISM project. A large pulp sample (~ 4 tons) of micaceous residus have been collected and aggregated from the secondary hydrocyclones underflow during the processing of



*Sample treatment flowsheets. (a) Screening of the raw micaceous residue, the 53-180  $\mu\text{m}$  fraction was considered in Dehaine et al. (2015) whereas the de-slimed -53  $\mu\text{m}$  correspond to the feed material of this study. (b) Flowsheet of the flotation experiments applied to the fine micaceous residue*

highly kaolinised ore. The pulp samples were screened into 4 size fractions namely +180  $\mu\text{m}$ , 53-180  $\mu\text{m}$  and -53 $\mu\text{m}$  to follow distinct processing routes (Figure above a).

The low grade +180  $\mu\text{m}$  fraction was not considered for metal recovery, the 53-180  $\mu\text{m}$  fraction was treated following a gravity processing route

(Dehaine, Filippov, & Joussemet, 2015) and the -53  $\mu\text{m}$  constitute the feed material for the flotation and Falcon tests presented in this study. The -53  $\mu\text{m}$  fraction have been de-slimes using a 5-mm hydrocyclone with and without dispersant to test the influence of dispersion on flotation performance.

Mineral	Formula	Estimated proportion (%)
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	9.89
K-Feldspar	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	7.04
Quartz	$\text{SiO}_2$	32.85
Micas	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	28.48
Tourmaline	$\text{NaMg}_{3-z}\text{Fe}^{2+}_z\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$	18.49
Topaz	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$	1.40
Rutile	$\text{TiO}_2$	1.33
Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	<0.20
Zircon	$\text{ZrSiO}_4$	<0.10
Cassiterite	$\text{SnO}_2$	<0.10
Wolframite	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	<0.10

*Mineralogical composition of the -53  $\mu\text{m}$  fraction of the micaceous residue*

## RECOVERY OF MONAZITE BY FLOTATION AND GRAVITY PROCESSING

### Flotation of monazite using preliminary dispersion.

Figure b, page 45 presents the flotation flowsheet investigated in this paper comprising one roughing stage followed by cleaning of the floated product and scavenging of the non-floated product. Aliphatic alcohol (MIBC) was used as a frother and sodium silicate (VWR BDH Prolabo, 3.33 ratio) was used as depressant of silicate minerals. The frother dosage was 5 g/t in all experiments and sodium silicate dosage was 1000 g/t and 100 g/t for the roughing and cleaning stage respectively. Several collectors have been investigated in this study, including 98%-purity sodium oleate (Arcos Organics, France), hydroxamate (AC-3) purchased from Cytec (Solvay group, France), and non-ionic reagent iso-tridecanol (PX4826) supplied by CECA (Arkema group, France). The flotation tests were carried out with de-slimes -53  $\mu\text{m}$  samples using a conventional Agitair LA-500 flotation cell (1.5 L). For each experiment, a pulp sample of ~500 g dry micaceous residue was

mixed into the cell with water at 1100 rpm for 10 min to obtain a 10 wt.% solid density. Sodium hydroxide (NaOH) was added to adjust the pH of the slurry to 9.8-10 during the conditioning step, followed by frother, collector and depressant addition. The pulp was aerated and the froth product was collected for a total time of 7 to 13 mins.

Five types of dispersant have been tested including sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), two Cyquest dispersants (CQ4000, CQ3223) supplied by Cytec, sodium polyacrylate solution Antiprex D (BASF, France) and 42%-purity Coatex GX TP supplied by Coatex (Arkema group, France). Three dispersant dosages have been tested, i.e. 10, 20 and 30 mg/L corresponding to a dosage of 90, 180 and 270 g/t of solid respectively. For each test a beaker containing only pulp with no dispersant was used as a reference.

### Gravity separation using Falcon

The Falcon separator used in this work was a Falcon L40 laboratory model (Sepro Mineral Systems, Canada) available at pilot plant STEVAL. Tests on the raw micaceous residue product were conducted with the fluidised SB bowl and correspond to the experiments described in Dehaine & Filippov (2015). For the processing of the -53  $\mu\text{m}$  fraction the UF smooth-walled bowl were used with no fluidisation water. Falcon UF tests were operated with a pulp density of 10 wt.% solid and a pulp flow rate of 1 kg/min. Three rotary speeds were tested, i.e. 45, 50 and 65 Hz corresponding to centrifugal field around 100, 175 and 275 G's respectively. During operation, the Falcon Concentrator was stopped every 4 min to remove the accumulated concentrate.

### Selection of the dispersing agent

Sedimentation curves of the selected dispersing agents for the 3 selected dosages show that at low dosage (10 mg/L), the dispersion is limited for all dispersing agents and after 20 mins no difference with the reference test was observed. When dispersant dosage is increased to 20 mg/L, significant increase of dispersion is observed for Coatex and Antiprex which remains almost constant until the end of the test whereas other dispersant display only minor (CQ4000) to almost no difference (CQ3223,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) from the previous test. Higher dispersant dosage (30 mg/L) does not change significantly the dispersion for most dispersant except for CQ3223 which is still below the

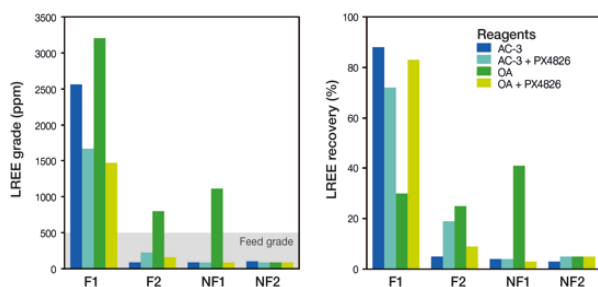
dispersion observed with Coatex and Antiprex. Indeed, even after 22 h testing the standardized interface height with Coatex and Antiprex were still at 0.78 and 0.83 respectively. Hence, these two dispersant seems to be the most effective, especially from 20 mg/L dosage.

Based on these results, Antiprex have been selected for the dispersion of the -53 $\mu$ m micaceous residue fraction prior to de-sliming operation which shows un significant effect of dispersant addition on the partition curve of the hydrocyclone used to de-slime the -53  $\mu$ m fraction.. Dispersion increase the amount of fine particles rejected in the overflow therefore enhancing the de-sliming.

## FLOTATION RESULTS

### Comparing flotation performance of sodium oleate and hydroxamate with or without non-ionic reagent

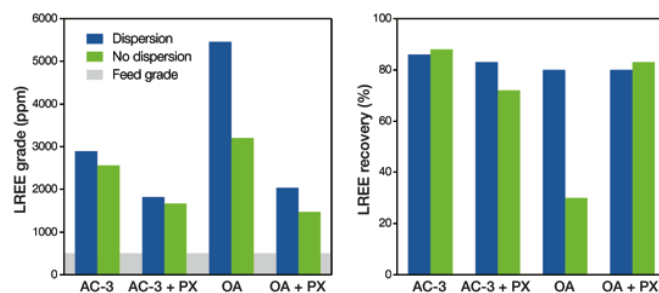
Figure below “LREE grade and recovery” shows the LREE grade and recovery in the flotation products for different reagent types in the presence or absence of non-ionic reagent (PX4826). The highest LREE grades are obtained with sodium oleate and hydroxamate alone in the cleaned product with around 3370 ppm and 2500 ppm LREE respectively. In terms of recovery the best results are obtained with hydroxamate alone and with the mixture of sodium oleate and PX4826 rising 88% and 83% LREE recovery respectively. In the case of sodium oleate the addition of non-ionic reagent allow to increase the LREE recovery from 30% to 83% but at the expense of selectivity since the LREE grade in the obtained F1 product is twice lower. However the low LREE recovery in the cleaned product is accounted to the cleaning operation as 41% LREE are lost in the non-floated product at this stage which means that 74% LREE where recovered at the roughing stage. Non-ionic reagent mixing with hydroxamate did not improve the LREE flotation performance.



*LREE grade and recovery in the flotation products using sodium oleate (OA) and hydroxamate (AC-3) in the presence or absence of non-ionic reagent (PX4826)*

### Enhancing flotation performance with dispersion

Replicate tests with the same operating conditions than the previous flotation experiments were carried out on a des-limed material with previous dispersion prior to hydrocycloning. Given the low LREE grades and recoveries in the scavenging products, the comparison of flotation performance with or without dispersion focused on the cleaned floated product (F1) only. Figure below “Comparison of LREE flotation performance” shows the comparison of LREE grade and recovery in the concentrate in the presence or absence of dispersant. In all flotation experiments, dispersant addition results in a higher LREE grade in the floated product, especially when sodium oleate is used alone.



*Comparison of LREE flotation performance with and without dispersion using sodium oleate (OA), hydroxamate (AC-3) in the presence or absence of non-ionic reagent (PX)*

Indeed LREE grade in the floated product obtained with sodium oleate increase from 3370 ppm LREE to 5350 ppm LREE in the presence of dispersant. The effect of dispersion on LREE recovery is also more pronounced for sodium oleate than for most reagents with an improvement of LREE recovery from 30% to 80% in the presence of dispersant. LREE recovery is also improved by dispersion for the mixture of hydroxamate and non-ionic reagent (from 72% to 83%) whereas it slightly lowers the recovery for the two other experiments.

The overall superiority of sodium oleate observed in this study for the recovery of monazite, is mainly due to its higher selectivity in comparison with hydroxamate. Indeed, despite the low LREE grades on the floated products when hydroxamate were used as a reagent, the LREE recoveries were relatively high due to the yield of the flotation concentrate (between 18-28 wt.%). This could be explained by the high affinity of hydroxamate for some cationic sites, especially for those formed with transition metals such as Fe<sup>3+</sup> or Al<sup>3+</sup> as illustrated by the stability constant (K) of metal hydroxamates (See table below). *Stability constants for metal hydroxamates at 20 °C (Miller, Wang, & Li, 2002)*

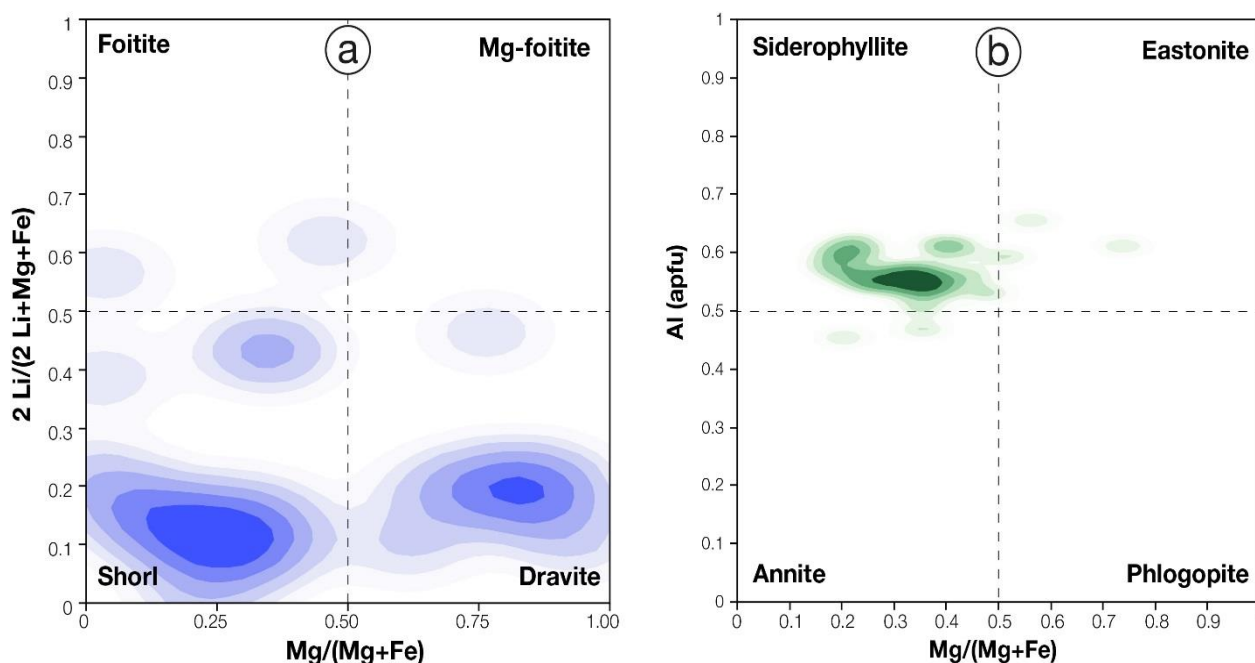
This is of primary importance for iron oxide mineral flotation for which hydroxamate have proven to be

really effective (Fuerstenau et al., 1967, 1970). Microprobe analyses on tourmaline and micas minerals show that both belong to the Fe-rich rich group of their particular classification (*Figure below*).

In addition, high proportion of tourmalines (~19%), mainly schorl, and micas (~30%), mainly siderophyllite, are present in the -53 µm fraction of the micaceous residue (See table page 47). Thus, it is highly probable that hydroxamate preferentially form stable complex with cationic sites of tourmaline and micas, and in this regard, the selective flotation of monazite with hydroxamate is not feasible in the micaceous residue.

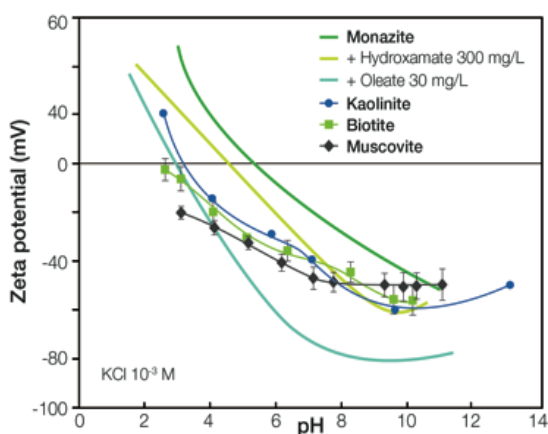
Cation	H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<u>LogK</u>	9.35	2.4	4.8	5.16	5.45	5.96	6.1	6.52	6.61	7.95	11.42

*Stability constants for metal hydroxamates at 20 °C (Miller, Wang, & Li, 2002)*



*Classification of tourmalines (a) and micas (b) within the micaceous residue based on microprobe analysis on 30 minerals each*

The high contrast between flotation performance of sodium oleate with and without dispersion suggests that slimes coating is in part responsible for the low performance of sodium oleate observed in *Figure "LREE grade and recovery", page 48*. Indeed, if lower flotation efficiency was only accounted to the action of clays on bubble coating, entrainment, pulp viscosity or even froth stability, these issues would have been removed by the de-sliming. The slimes coating is mainly attributed to electrostatic attractive forces between coarse minerals and fine clay particles of opposite surface charges (Del Giudice, 1934; Jorjani et al., 2011; Tao et al., 2010). Basal planes of clay minerals tend to be negatively charged, while the edges carry a charge that alters from positive to negative as a function of pH (Van Olphen, 1951). However, at neutral pH condition, in which the experiments were conducted, both monazite and kaolinite are negatively charged, as illustrated by their zeta potential in *Figure below*. In these conditions, clay coating cannot be attributed to pure electrostatic attraction since the electrical double-layer forces are repulsive. According to Lagaly (1989), kaolinite particles are linked at basic pH in banded structure through face/face contacts. These contacts are sensible to the presence of soluble cations such as Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> or Fe<sup>3+</sup>. In particular, calcium ions promote the formation of a central layer of counterions in face/face contacts and stabilize band-like structures. Hence sodium as counterion is repulsive at NaCl concentrations <0.1 M but is attractive for calcium counterions at all calcium concentration from 10<sup>-5</sup> to 1 M (Lagaly, 1989).



*Zeta potential of monazite from Cheng et al., (1993) completed of with zeta potential of kaolinite, biotite and muscovite*

Table below shows the cationic composition of the process water from the micaceous residue pulp samples. The Ca<sup>2+</sup> content is largely above the required concentration to aggregate kaolin particles.

Table below shows the cationic composition of the process water from the micaceous residue pulp samples. The Ca<sup>2+</sup> content is largely above the required concentration to aggregate kaolin particles.

Cation	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Content (mg/L)	16.8	4.2	50.6	5.6	<0.01	<0.1

#### *Chemical analysis of flotation process water*

Therefore it could be hypothesized that calcium counterion adsorption on kaolinite surface is likely to be the driving phenomenon that induces monazite coating. The addition of dispersant increases particles charge through the adsorption of multivalent cations such as Ca<sup>2+</sup> (He et al., 2004). This could also explain the differential response to dispersion of the sodium oleate and hydroxamate, illustrated by the important decrease of flotation efficiency with sodium oleate without dispersion whereas no significant changes are observable with hydroxamate. Indeed, whereas sodium oleate is very sensitive to the presence of cation such as Ca<sup>2+</sup> (Filippova et al., 2014), the calcium complex is the least stable complex for hydroxamate (Table 2). Thus it is likely that both liberation of monazite surface from clays coatings and complexation of calcium by the dispersing agent are responsible for the higher performance of sodium oleate flotation with dispersion.

Comparison of flotation and Falcon separation efficiency

Apart from the classical graphical grade-recovery curve, the best known definition of efficiency is that proposed by Hancock and Luyken defining the ratio between the "amount separated" and the amount separable" (Barsky & Barsky, 2006):

$$E = (\epsilon - \gamma) / (\epsilon_{\max} - \gamma_{\max}) \quad (1)$$

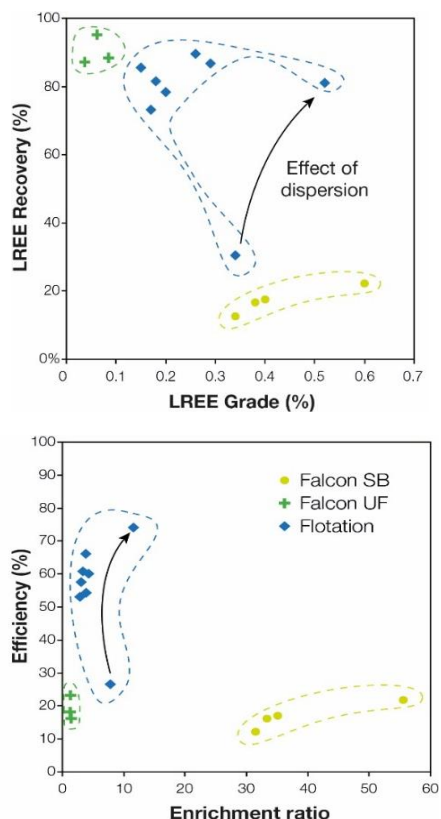
where  $\epsilon$  and  $\gamma$  are the metal recovery and the concentrate yield respectively. However, the theoretical maximum recovery is equal to 1 and the maximum yield in the conditions of ideal separation is equal to the initial feed grade ( $\alpha$ ). Consequently, equation (1) may be written as follows:

$$E = (\epsilon - \gamma) / (1 - \alpha) \quad (2)$$

Figure below compares the performance of flotation and Falcon UF concentration of monazite from the - 53  $\mu\text{m}$  micaceous residue to previous results obtained with Falcon SB on the unsized raw micaceous residue (Dehaine & Filippov, 2015). It is clear that the Falcon UF performance is low in terms of enrichment and separation efficiency. Similar conclusion have been expressed by Jordens et co-workers (2014) for RE minerals concentration with a Falcon UF which suggest that the Falcon UF is ineffective at concentrating fine medium SG minerals. However the high yields of Falcon UF concentrates (between 62-72 wt.%) are also an indication that the Falcon UF bowl became saturated too quickly. Comparison of flotation performance to the Falcon SB in terms of grade and recovery shows that flotation allows obtaining significantly higher LREE recoveries with concentrates LREE grades similar to those obtained with the Falcon SB (for sodium oleate with dispersion). In terms of separation efficiency flotation is clearly superior with efficiencies up to 74 % whereas direct concentration of unsized micaceous residue with Falcon SB only yields efficiencies below 20%. However the enrichment ratios obtained with flotation (2.8-12) are much lower than those obtained with Falcon SB (32-56). Note that the positive effect of dispersion on separation efficiency for flotation with sodium oleate is also clearly illustrated in *Figure below*.

## CONCLUSION

Recovery of monazite from kaolin micaceous residue using Falcon centrifugal separation and froth flotation as well as the effect of dispersion on separation efficiency has been investigated. Results show that an effective dispersion of clay minerals is obtained with very low dosage (20 mg/L) using sodium polyacrylate dispersant (Antiprex D). The use of sodium oleate and hydroxamate in the presence of or absence of non-ionic reagent (PX4826) has been investigated on material delimed with or without dispersant. In the absence of dispersant the best results are obtained with sodium oleate and hydroxamate alone in the cleaned product with around 3370 ppm and 2500 ppm LREE respectively. LREE recovery with sodium oleate is very low (30%) but could be increased to 83% with the addition of non-ionic reagent at the expense of LREE grade which is divided by 2. The addition of dispersant allows improving significantly flotation efficiency. The grade in the floated product obtained with sodium oleate increase from 3370 ppm LREE to 5350 ppm LREE and LREE recovery from 30% to 80%. Comparison of flotation performance and Falcon UF concentration of monazite to previous results obtained with Falcon SB on the unsized raw residue clearly shows that flotation of the fine residue is most efficient than Falcon UF and Falcon SB. Direct treatment of the unsized material by Falcon SB gives very high enrichment ratios (32-56) but the obtained LREE grades are comparable to the best flotation results.



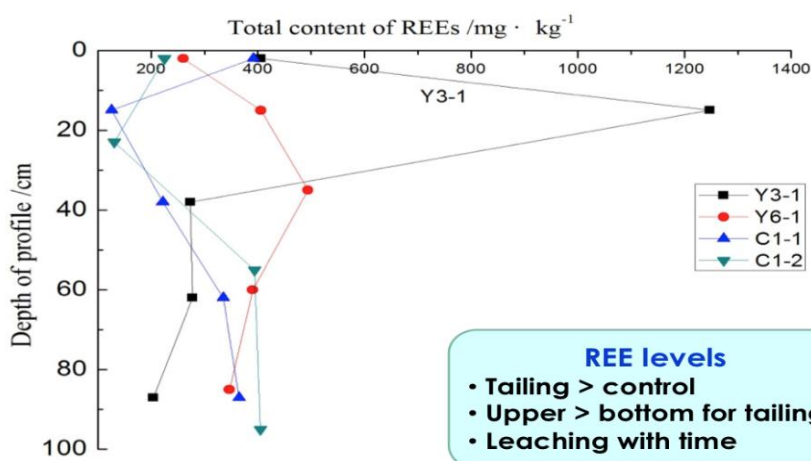
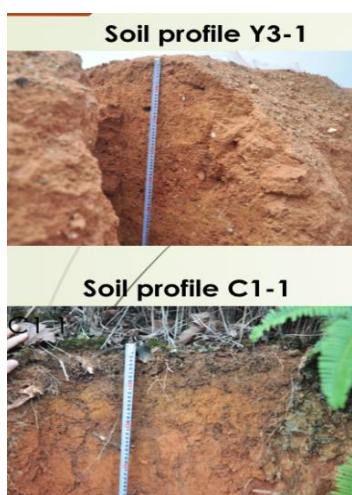
*Comparison of the performance of flotation vs. centrifugal separation*

**PARTIE C- CHANTIER GEOGRAPHIQUE N°2 : ALTERATION EN MILIEU CHAUD ET HUMIDE, DE LA FORMATION DES CONCENTRATIONS SURFACIQUES, A LEUR COMPORTEMENT EN COURS D'EXPLOITATION JUSQU'A LA PHYTOREMEDIATION : CHINE DU SUD**

**J.L. MOREL et S. LEGUEDOIS**

Les sites miniers de terres rares (TR) concernent de vastes surfaces qui peuvent engendrer des problèmes environnementaux importants. C'est notamment le cas de la Chine du Sud, pays qui dispose de la majeure partie des ressources mondiales en terres rares identifiées à ce jour. La restauration de ces sites implique à la fois la réhabilitation des sols et l'établissement d'un couvert végétal permanent à des fins de phytostabilisation, phytoextraction ou agromine. Il s'agit de concevoir des agroécosystèmes durables qui permettent de limiter les impacts sur les cibles aquatiques et les populations voir d'extraire, récupérer et transformer, pour un usage industriel, des éléments stratégiques contenus dans les sols.

décomposition et incorporation de la matière organique) du fait de leur toxicité. Au niveau du compartiment plante, il s'agira de caractériser les mécanismes associés à l'absorption, la translocation, et la détoxification pour les plantes accumulatrices de TR déjà identifiées. Ces connaissances nous permettront de proposer des stratégies de réhabilitation et des procédés d'agromine afin de valoriser les stériles à grande échelle en tant que ressources secondaires en extrayant les éléments d'intérêt et en assurant leur transformation pour un usage industriel. Le développement d'un modèle d'évolution des Technosols miniers sur TR incorporant, dans un premier temps, les processus géochimiques puis, dans un second temps, les processus biologiques permettra de synthétiser les connaissances acquises.



**REE levels**

- Tailing > control
- Upper > bottom for tailings
- Leaching with time

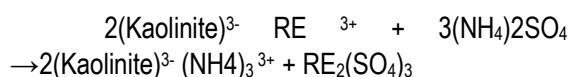
Caractériser la dynamique des TR dans ces milieux est indispensable à la fois pour limiter la dispersion de polluants et optimiser les agrosystèmes conçus. Au-delà de ces objectifs appliqués, il s'agit de mieux comprendre le cycle biogéochimique des TR dans le système sol-plante et comment les légères différences de propriétés chimiques de ces éléments entraînent des variations dans les processus biogéochimiques impliqués. Au niveau du compartiment sol, il s'agira de définir les interactions entre processus pédogénétiques et comportement des TR. En effet, les TR semblent être à la fois traceurs des mécanismes physico-chimiques (p. ex. oxydo-réduction, argilluviation) et actifs sur les mécanismes biologiques (p. ex.

*Exemples de profils de concentrations en terres rares sur le site de Ganzhou (Liu et al., 2014) (Y3-1, Y6-1: terrils abandonnés depuis 3 et 6 ans, C1-1, C1-2: zones témoins).*

## Site d'étude : Ganzhou, Chine

Les mines de terres rares ioniques sont principalement situées à Ganzhou, Province du Jiangxi (*figure ci-dessous*). Il existe aussi des réserves importantes dans les provinces du Fujian, du Guangdong du Guangxi et du Hunan mais Ganzhou est la principale zone d'exploitation minière des terres rares ioniques en Chine.

Depuis les années 1970, la technologie minière est la lixiviation in situ. La lixiviation en tas au sulfate d'ammonium suivant la réaction



engendre des problèmes environnementaux sérieux. Les stériles miniers des mines de Ganzhou représentent plus de 100 km<sup>2</sup>. Le plus souvent nus, ils sont soumis à l'érosion et à la lixiviation secondaire (sulfate d'ammonium et terres rares) entraînant des contaminations des terres agricoles et de l'eau potable (Li et al., 2013).

Les travaux menés par le LEPCRT montrent que la teneur totale en terres rares dans les sols atteint 450 mg.kg<sup>-1</sup> dans les horizons supérieurs du sol (0 ~ 50 cm) de résidus abandonnés depuis 3 ans et 300 mg.kg<sup>-1</sup> après 6 ans (Liu et al., 2014). Ces teneurs sont beaucoup plus élevées que dans les sols environnant les zones de dépôt. Le couvert végétal rare et le régime des précipitations favorisent l'érosion des sols qui entraîne, en aval, des contaminations de l'eau potable et des terres agricoles (Li et al., 2013). Dans les zones où les teneurs des terres rares s'accumulent se posent ainsi des problèmes à court et long terme (Zhang et al., 2010 ; Thomas et al., 2014). Pour cette raison, les terres rares sont classées depuis les années 1990 comme l'un des principaux polluants de l'environnement en Chine (FNSNC 1996), avec les terres rares lourdes (HREEs, de Gd à Lu) considérées comme plus dangereuses que les terres rares légères (LREEs, de La à Eu) (Zhang et al, 2009; Wang et al, 2010).

Le LSE et le LEPCRT ont engagé depuis plus d'une dizaine d'années des collaborations dans le domaine de la pollution des sols et de la remédiation, avec un intérêt tout particulier pour les procédés de phytoremédiation. Ces derniers sont étudiés dans un contexte de vastes zones contaminées par des polluants issus de l'exploitation des mines de métaux, pour lesquelles

aucune autre solution économiquement viable n'est disponible. La phytostabilisation et la phytoextraction constituent les voies de recherche privilégiées avec une attention pour les relations sol-plante-métaux, la physiologie des plantes hyperaccumulatrices et la restauration des sites dégradés et pollués. Elles débouchent sur des applications technologiques pour la restauration des sites dégradés ([www.gisfi.fr](http://www.gisfi.fr)) et l'agromine.

Le LSE et le LEPCRT sont associés dans un projet de Laboratoire International Joint entre l'Université Sun Yat-sen de Canton, d'une part, et l'Université de Lorraine et l'INRA, d'autre part.

Le LEPCRT a débuté depuis deux années des travaux sur le site de Ganzhou en collaboration avec les partenaires miniers dans un objectif de comprendre le fonctionnement des stériles d'un point de vue des sols et des relations sol-plante afin de promouvoir des solutions technologiques pour réduire les impacts des résidus sur l'environnement. Dans le cadre des relations établies avec le LSE (JL Morel, Professeur invité au LEPCRT, projet de LIA), l'accès au site de Ganzhou est désormais possible. Les problématiques de ce site concernent non seulement l'étude du fonctionnement des sols et des relations sol-plante qui sont menées conjointement, mais aussi l'étude des processus d'altération superficielle comme, par exemple, celle des monazites en rhabdophane et en argiles ioniques.

L'ensemble des travaux du volet C du chantier géographique 2 du projet « terres rares » du LabEx « Ressources21 » prendra ancrage sur le site de Ganzhou. Il comprendra les aspects de fonctionnement et d'évolution des sols, de restauration des sols, de phytoremédiation et d'agromine, de minéralogie et de géochimie. Ce projet sera mené en complémentarité avec l'Université Sun Yat-sen dans le cadre du LIA mais ne sera pas limité aux membres du LIA ; il associera ainsi les autres laboratoires participant au LabEx. Ces travaux seront sous la dépendance des contraintes matérielles et stratégiques qu'imposent des recherches sur un site dont les enjeux économiques sont considérables.



*Exploitation délaissée de terres rares, et fougères susceptibles d'être de bons hyperaccumulateurs de terres rares.*

*Le projet comporte les volets suivants :*

- *L'étude du fonctionnement et de l'évolution pédogénétique des Technosols construits pour la réhabilitation de stériles miniers issus de l'extraction de terres rares*
- *La recherche de plantes accumultrices et hyperaccumultrices de terres rares*
- *La définition de procédure visant à l'agromine des terres rares*
- *La recherche de procédés de récupération des éléments stratégiques et élaboration de composés d'intérêt*

## I. EVENEMENTS SCIENTIFIQUES

## A. SGA2015, 13TH SGA BIENNIAL MEETING

The 13<sup>th</sup> biennial meeting of the SGA was organized by the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) and a consortium of Universities, including the Université de Lorraine in Nancy, the KU Leuven, the Université de Liege and RWTH Aachen University representing the regions of Lorraine, Flandres, Wallonie and North-Rhine-Westphalia along the borders of France, Belgium and Germany, regions that retain a strong historical heritage of both coal and iron mining activities.

The first biennial meeting of the Society for Geology applied to Mineral Deposits took place in Nancy in 1991, and some of the SGA2015 participants were among the main actors of this 1<sup>st</sup> meeting, which was centered on the basics of metallogeny: **“Source, Transport and Metal deposits”**.

This year, the 13<sup>th</sup> SGA-meeting was again held in Nancy to celebrate the 50<sup>th</sup> anniversary of the society. Economic growth results in a global increase in demand for mineral raw materials, which have to be supplied in a reliable but also responsible way to meet the requirements of a sustainable world. Thus the 2015 meeting focussed on: **“Mineral Resources in a Sustainable World”**.

## VENUE

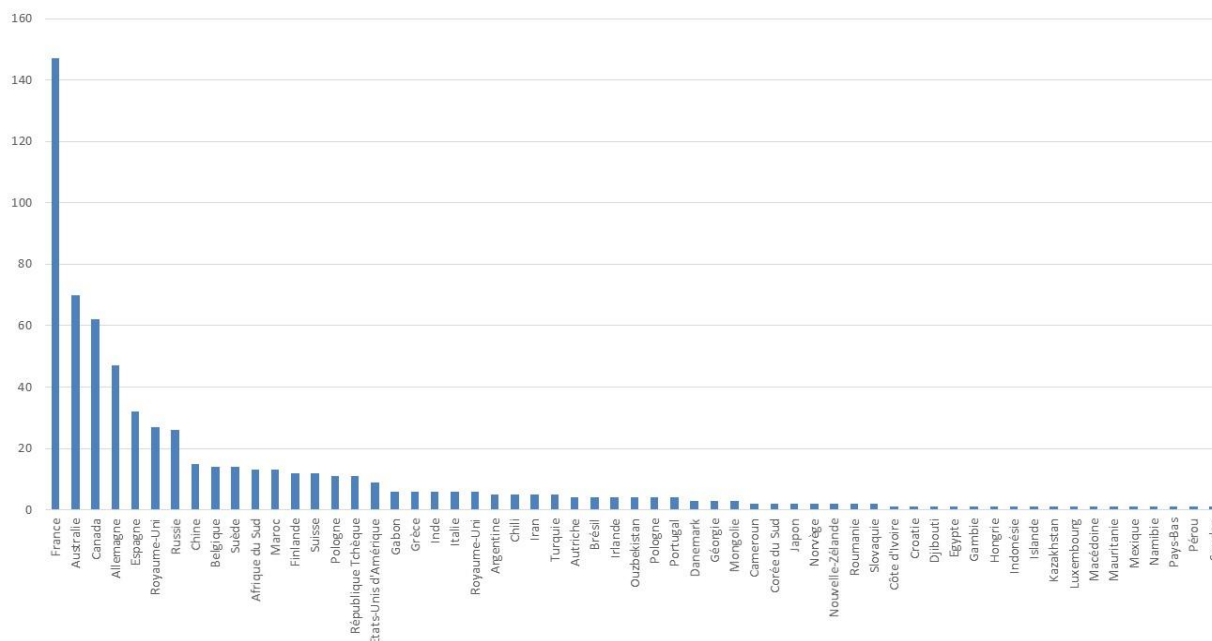
Nancy was the former capital of the dukes of Lorraine and has a rich historical and cultural heritage. SGA2015 delegates and accompanying persons were able to discover the eighteenth-century heart of the city, a UNESCO World Heritage site that includes the famous Place Stanislas, one of the most beautiful squares in the world. Nancy is also one of the birthplaces of Art Nouveau.

The main conference took place in the Centre Prouvé, located in the heart of Nancy and which was inaugurated in 2014. The 20,000m<sup>2</sup> congress center provided SGA2015 delegates highly adaptable and functional conference space, facilities and equipment.

## PARTICIPATION

The 712 conference attendees included:

- ✓ 603 registered delegates of 60 nationalities,
- ✓ 8 plenary speakers,
- ✓ 32 accompanying persons
- ✓ 19 exhibitors,
- ✓ 50 volunteers



*Repartition per country of the SGA2015 delegates. Australia and Canada were the two foreign country after France.*

## MAIN CONFERENCE PROGRAM

International research on mineral deposits and related topics was presented and discussed within 16 scientific sessions, 5 symposia and 8 plenary talks.

### Symposia

The symposia honored four scientific researchers known for their contributions to economic geology:

- ✓ Jan Pasava, Sediment-hosted deposits
- ✓ Michel Cuney, Uranium deposits
- ✓ James Franklin, Volcanogenic Massive Sulfide ore deposits
- ✓ Jean-Laurent Mallet, 3D Modeling



### Plenary sessions

The plenary sessions widened the vision around minerals resources to include both exploration needs and environmental and social challenges:

- ✓ Pär Weihed, the human need of metallic raw materials - Why exploration matters!
- ✓ Sven Petersen, News from the seabed: the current ups and downs in marine mineral resources.
- ✓ Julie Hunt, Geometallurgy: bridging gaps and breaking down silos.
- ✓ Michel Bouchard, Social licence to operate and the environmental and social challenges of the mining industry.



### Scientific sessions

During the scientific sessions, both convenors and delegates created a dynamic scientific atmosphere, through 212 high-quality oral presentations and 300 posters. All of this scientific content is presented in the five volumes of the SGA2015 proceedings, which include 518 extended abstracts over 2134 pages, e.g. the state of the art covering the entire spectrum of scientific topics from economic geology to mine environment and geometallurgy. These abstract volumes testify to the high scientific quality of the 13<sup>th</sup> SGA-meeting.



SGA2015 Proceedings numeric files available now at <http://www.e-sga.org/home/>

This conference created inter-generational links between established researchers, including many well-known leaders in the field of metallogeny, and numerous Masters and Doctoral students. Fifty of these young scientists, from nearby schools and Universities (ENSG, ERASMUS Mundus Emerald et Département des Sciences de la Terre de l'Université de Lorraine et de Liège) served as dynamic and friendly volunteers.

### EXHIBITORS

Throughout the week, the main 1600 m<sup>2</sup> hall of the conference was shared by both poster sessions and exhibitors, offering the nineteen exhibitors plenty of opportunity for exchange with the delegates.

### SOCIAL EVENTS

Several social events were offered to the delegates during the week, allowing more informal scientific exchange and memorable and enjoyable moments.

**Ice breaker, at Nancy Town Hall, Place Stanislas**

**Wine and Cheese and Beer-Charcuterie parties during the poster sessions**

### Gala dinner

300 delegates and volunteers enjoyed a typical French meal accompanied by French music. This dinner provided the occasion to thank Sabine Lange for her contribution to the SGA, to celebrate the birthday of Jan Pasava and of course the 50<sup>th</sup> anniversary of the SGA, created in 1965.

### WORKSHOPS

Six workshops were proposed to the delegates and were enjoyed by 123 participants.

**Workshop 4. Spectroscopies for field work.** J. Cauzid (GeoRessources) © P. Lagrange/CREGU

**Workshop 5. Fluids and metals.** J. Dubessy (GeoRessources) © P. Lagrange/CREGU

**Workshop n°7. Latest advances in our understanding of the genesis of Ni-Cu-Pge mineral systems and associated review of exploration targeting.** J. Barnes, M. Le Vaillant (CSIRO), Marco Fiorentini (CET, UWA). © P. Lagrange/CREGU

**Workshop n°8.** SEG. Geology and Geochemistry of gold deposits. R. Goldbfard (USGS) and S. Simmons (EGI-University of Utah). © P. Lagrange/CREGU

**Workshop n°3.** Agromining: from soils to refined metal products. Guillaume Echevarria (LSE) and Marie-Odile Simonnot (LRGP)

### FIELD TRIPS

Four of the twelve originally proposed SGA2015 fieldtrips took place in the days just after the conference.

#### **Morocco**

Ten delegates visited a selection of precious and base metal deposits of the Anti-Atlas and Jebilet Precambrian and Variscan belts, Morocco.

*Trip organizers. M. Bouabdellah (University of Oujda), Jean Cauzid (Université de Lorraine-GeoRessources), with the collaboration of L. Maacha, A. Saquaque, and M. Zouhir, geologists at Managemgroup, the mining company owner of the mines.*

#### **French Massif Central**

This field trip allowed 15 participants to discover the most typical rare metal granite, pegmatite, and subvolcanic rare metal occurrences of the NW French Massif Central, a ferberite stockwork and their relationships with the two mica peraluminous granite complexes.



**SGA2015 Field trip Massif Central.** © N. Mohammadi/UNB

*Trip organizers. M. Cuney and Ch. Maignac (GeoRessources, CNRS and Ecole des Mines)*

#### **Vosges Mountains**

Twenty two delegates participated in this field trip centered on Cu-Pb-Ag-As Polymetallic Deposits of Sainte-Marie-aux-Mines, Vosges, France, and had the opportunity to discover both geological and archeological features of this old mining district.

*Trip organizers. M. Ohnenstetter and S. Bourlange (GeoRessources, Université de Lorraine), P. Fluck (Mulhouse).*

#### **Kupferschiefer in Poland**

Ten SGA2015 delegates enjoyed the geology of the European Kupferschiefer, Lubin, Poland.

**SGA2015 Field trip Kupferschiefer.** © T. Cwiernia/AGH-UST

*Trip organizers. A. Piestrzynski, W. Zygo, T. Cwiernia (AGH-UST, Krakow, Poland).*

### STUDENT AWARDS

Awards were given for the best student oral and poster presentations, selected by the Conference Scientific Student Committee based on the quality and scientific merit of the student's presentations (the award consists of a certificate and 300 euros). The awards were announced at the SGA2015 closing ceremony. The evaluation committee was composed of A. Cheilletz, J. Relvas, R. Taylor, J. Kolb, P. Acosta-Gongora and A. Vymazalová.

#### **The best student oral presentations**

- ✓ Rebecca Strachan: Gold mineralization during progressive deformation along the Ashanti Belt: Wassa Mine, Ghana.
- ✓ Maria Teresa Bellver Baca: High Sr/Y magmas and porphyry-type deposits: what is the role of timescales of magmatic processes?
- ✓ Vikraman Selvaraja: Sulfur sources in the Glenburg Orogenic gold deposit

#### **The best student poster presentations**

- ✓ Didac Navarro-Ciurana: Geochemical evidences and heat-transport simulations for warm fluid involvement in the formation of Riopar MVT deposit (Prebetic Basin, SE Spain).
- ✓ Matthew Brzozowski: Variation in vein mineralogy and mineral chemistry around the Marathon Cu-PGE deposit, Ontario: insights into the development of an exploration tool.

### STUDENT MINING INDUSTRY NETWORKING

The SGA Nancy student chapter organized this event, in a bar to provide an opportunity for students to make valuable contacts with industry professionals and peers. Thank you to the few industry professionals that attended this event.

## B. SÉMINAIRE BIOCHAR AND MINING SOILS



Le séminaire sur le biochar et les sols miniers s'est tenu à Vandoeuvre-lès-Nancy le jeudi 17 septembre 2015 dans la salle Gallé du bâtiment de la Présidence de l'Université C. de Lorraine.

Le but de ce séminaire est de faire connaître au public les derniers développements en matière d'utilisation du biochar (le produit solide issu de la pyrolyse de tout type de biomasse) sur les sites miniers. Les biochars pourraient en effet être utilisés dans ce contexte spécifique comme des amendements respectueux de l'environnement permettant le stockage de carbone dans le sol, la revégétalisation des stériles miniers et des zones

dégradées, ainsi que la diminution des risques de dispersion de contaminants inorganiques dans l'environnement (e.g. métaux). Les biochars pourraient aussi être employés pour extraire des éléments spécifiques à l'aide de plantes et promouvoir des stratégies d'agromine.

Grâce à l'aide du Labex Ressources 21 et du Laboratoire Sols et Environnement, ce séminaire s'est articulé autour de présentations orales données par plusieurs experts internationaux :

- Dr. Luke Beesley (Royaume-Uni), l'un des pionniers dans l'utilisation du biochar et d'autres amendements organiques pour la remédiation des sols contaminés par des métaux ou des HAP,
- Dr. David Houben (France), reconnu pour son expertise dans les effets des biochars sur la mobilité des métaux et leurs interactions avec la plante,
- Pr. Sean Thomas (Canada), un expert en écologie forestière et en flux de gaz à effet de serre qui s'est récemment orienté vers l'utilisation des biochars sur les sites miniers au Canada.

## A venir en 2016

GESRIM 2016 2ème Congrès International sur la Gestion des Rejets Miniers et l'Agri-Mine

ACCUEIL THÈMES PROGRAMME COMITÉS CONFÉRENCIERS SPONSORS WORKSHOP LIEU CONTACT

Marrakech 11-13, Avril 2016 Vers une mine durable

INSCRIPTION SOUSSION DES RÉSUMÉS

DATES IMPORTANTES 15 novembre 2015

LIEU Marrakech, Maroc

CONFÉRENCIERS 12 principaux conférenciers

VERSION PRÉCÉDENTE GESRIM 2012

## C. RESSOURCES MINÉRALES ET DÉVELOPPEMENT DURABLE : DES MUTATIONS POUR PRÉPARER L'AVENIR

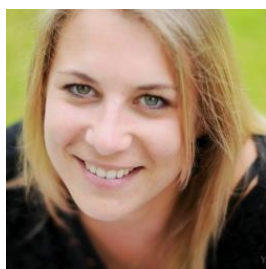
Jean-Marc MONTEL et Frédéric VILLIERAS sont intervenus dans le cadre du colloque « Ressources minérales et développement durable : des mutations pour préparer l'avenir ».

Ce colloque était organisé les 4 et 5 juin 2015, par Georges Calas, titulaire de la Chaire annuelle

Développement durable – Environnement, Énergie et Société au Collège de France.

*Frédéric Villieras : Ingénierie des matériaux et minéraux et durabilité de la ressource*

*Jean-Marc Montel : Le géologue du futur, chef d'orchestre de l'industrie minière*



Laurie Wolff, responsable du développement du Laboratoire d'Excellence RESSOURCES21 est allée séjourner deux semaines au Center for Exploration Targeting-CET, à Perth, en

Australie, où elle rejoignait Anne-Sylvie André Mayer, Directrice adjointe de GeoRessources qui s'est vu attribuer une bourse de séjour de deux mois (Gledden Visiting Fellowship de l'University of Western Australia). L'Australie étant l'un des grands acteurs du domaine minier au niveau économique, industriel et académique, ce séjour a été l'occasion pour elles de découvrir et de se familiariser avec de nouveaux modèles économiques et scientifiques qui a permis un échange de bonnes pratiques. Ce séjour a également permis la génération de nouvelles collaborations et partenariats tel que la mise en route d'une demande de création d'un Laboratoire International Associé-LIA auprès du CNRS et le lancement de deux réponses à des projets Européens Horizon 2020. Anne-Sylvie André-Mayer et Laurie Wolff ont aussi travaillé au renforcement de la visibilité française et Lorraine auprès des partenaires locaux qu'elles ont rencontrées. (Universités, ambassades, services consulaires, chambre de commerce Franco-Australienne, réseaux industriels, CSIRO ...). De belles perspectives de développement en sont ressorties.



**Anne-Sylvie ANDRÉ-MAYER** Gledden Visiting Fellowship de l'University of Western Australia

Cette bourse de séjour attribuée pour une durée de deux mois est l'une des plus prestigieuses distinctions de l'UWA.

Cette reconnaissance est en lien avec le partenariat fort existant entre GeoRessources et le Centre for Exploration Targeting (CET), notamment à travers le projet international WAXI (West African eXploration

Initiative) initié en 2006 et qui entre dans sa phase 3 (2014-2018). Anne-Sylvie ANDRÉ-MAYER est Directrice adjointe du laboratoire GeoRessources et

Professeur en métallurgie à l'ENSG - Université de Lorraine.

### Famille CAUMON aux USA

Guillaume CAUMON, Responsable de l'équipe RING de GeoRessources et Professeur à l'École Nationale Supérieure de Géologie à l'Université de Lorraine, sa femme Marie-Camille CAUMON, Ingénieure de recherche à GeoRessources, Responsable technique du service de Spectroscopies moléculaires (Raman) et leur deux filles ont passé trois mois aux États-Unis. Le congé pour Recherche ou Conversion Thématique a permis à Guillaume, lors de sa visite au Center for Wave Phenomena (CWP) à la Colorado School of Mines, de bénéficier d'un cadre propice à la réflexion sereine, la lecture et l'écriture. Dans l'ensemble, il a beaucoup apprécié l'ambiance, à la fois décontractée et organisée, sérieuse et humoristique au CWP. Le séjour de trois mois en famille a profité à tous puisque leurs deux filles ont fréquenté l'école élémentaire américaine et Marie-Camille a passé un mois au Center for Hydrate Research.

### Recrutement :



- Irvine ANNESLEY a été recruté en Septembre 2015 en tant que Professeur à l'Université de Lorraine. Il assurera son enseignement à l'École Nationale Supérieure de

Géologie et sa recherche au laboratoire GeoRessources. Son recrutement vise à (i) pérenniser une activité de recherche sur la géologie de l'uranium, (ii) accentuer l'application des outils de géomodélisation dans les projets métallogéniques, (iii) innover la formation initiale des ingénieurs de l'ENSG et du parcours exploration du Master GPRE par des outils d'exploration, et (IV) renforcer les liens avec l'industrie anglo-saxonne

- Saeed FARROKHPAI, enseignant chercheur de l'Université de Queensland en Australie a été recruté en juin 2015, pour deux ans, dans le cadre d'une chaire LabEx.

- Eswaraiah Chinthapudi, chercheur senior du Minerals and Materials Technology Institutes of Bhubaneswar, Odisha, INDIA, quant à lui, a rejoint l'équipe en septembre 2015.

### III. PROJETS EUROPEENS ET INTERNATIONAUX

#### A. APPLICATION IN 2015

##### PROJET INTERREG

Impacts environnementaux potentiels des anciens sites et activités minières :

A ce jour, on ne connaît mal l'impact environnemental des gisements et des anciennes exploitations minières sur les eaux et les sols vosgiens. En effet, aucune étude n'a été spécifiquement menée dans ce sens. Toutefois, plusieurs indices montrent que les métaux peuvent être mobilisés par les eaux de surface et d'infiltration, et l'objectif de ce projet INTERREG est d'évaluer l'impact environnemental de contaminations métalliques contrastées issues des anciennes activités minières d'une part au niveau des écosystèmes aquatiques à différents niveaux trophiques, et, d'autre part, par des analyses anthracologique permettant de définir l'âge d'évènements de perturbations locales d'écosystèmes forestiers ainsi que l'utilisation locale des ressources ligneuses.

Porteur : Laure Giamberini (UL, LIEC)

#### B. AWARDED IN 2015 :

Le projet ANR « VARPEG » porte sur les pegmatites varisques désormais considérées comme des cibles pour l'exploration minière et pour l'approvisionnement en matières premières minérales des pays européens. En effet, les pegmatites granitiques sont des sources potentielles pour une large gamme d'éléments critiques tels que Be, Cs, Li, Nb, Sb, Sn, Ta, W et elles produisent également du quartz, des feldspaths et des micas de grand intérêt pour l'industrie minérale et céramique. Le renouveau des programmes d'exploration devant nécessairement s'accompagner d'une mise à jour scientifique, un programme de recherche intégré et coordonné à l'échelle nationale est proposé sur les pegmatites varisques. Ce projet comprend trois parties :

- l'origine des magmas pegmatitiques, sur la base d'études de terrain sur les champs de pegmatites du Limousin, de la Galicie, de la Catalogne et de la Montagne Noire ;
- l'origine des pegmatites testée expérimentalement par de petits taux de fusion partielle ;
- la différenciation et l'évolution interne des pegmatites à éléments rares impliquent des

processus, comme l'immiscibilité de liquides et des phénomènes de couche-limite.

Coordinateur du projet : Michel Pichavant de l'ISTO de l'Université d'Orléans.

Partenaires : ISTO et BRGM d'Orléans, GeoRessources de l'Université de Lorraine, GET de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et ISTEP de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris.

Responsable scientifique pour GeoRessources : Karine DEVINEAU.

##### **FACCE SURPLUS – AGRONICKEL - Developing Ni agromining on ultramafic land in Europe (Agronickel)**

Le projet européen Agronickel a été sélectionné. Il permet d'officialiser le réseau européen construit en quelques années. C'est aussi un succès que le LabEx a permis et qui rentrera dans le bilan de RESSOURCES21. Trois entreprises dont une start-up en cours de création sont rattachées à ce projet.

Serpentine (ultramafic) outcrops in Europe cover over 10,000 km<sup>2</sup> and have a low-fertility and low-productivity, making them unattractive for traditional agriculture. Many of these areas are slowly abandoned by farmers, with rural exodus and landscape closure. However, ultramafic landscapes have potential to provide multiple ecosystem services and contribute to Europe's goals towards insuring food security, production of renewable raw materials and renewable energy. The idea of phytomining metals emerged in the 90s and the goal was to cultivate plants able to accumulate trace metals from metal-rich soils and transport them to the shoots (>1%), which could then be harvested as a bio-ore to recover highly valuable metals, e.g. nickel (Ni). More recently, the concept has evolved as an integrated chain from soil management to production of bio-sourced refined metal products. Nickel agromining can offer an eco-efficient alternative to classical pyro- or hydrometallurgical processes, as well as providing biomass for local energy production.

AGRONICKEL aims to implement agroecosystems which can lead to better soil resource efficiency and to offer a fully integrated, new agromining agriculture that could cover thousands of km<sup>2</sup> in Europe and benefit local communities with sustainable rural development. AGRONICKEL has identified the bottlenecks that need to be solved before agromining fully develops in Europe. Traditional agronomy has already been developed for the Ni-hyperaccumulator *Alyssum murale* but a

move towards a more resource-friendly agriculture is needed. Work Package (WP) 1 aims to design a new agroecological agronomy for hyperaccumulator plants in combination with agronomic practices (such as co-cropping/rotations, organic amendments, or biotechnological tools). The use of the plant biomass has to be thought of in terms of an integrated cycle. Thus, three uses have to be designed in WP2: potential use of these crops for energy purposes, the design of a wide array of nickel products to avoid dependence upon a specific niche market, and the production of Ca- and K-rich by-products which can be safely recycled in agromining fields (according to regulations). The full array of ecosystem services will be determined and optimised in WP3 and 4 (Life cycle assessment) so that the agromining chain can bring full value to local economies (bioeconomy) and provide green sources of energy and strategic metals, as well as maintaining or ameliorating the fertility of ultramafic regions (lowering Ni toxicity, enhancing fertility). Possible impacts concerning the use of local biodiversity, the exchange of gene pools, and pollination activities will be given full attention. The consortium associates the leaders of phytomining research in Europe and also includes one SME which has already started activity in this new promising field. Additionally, one SME and a start-up are ready to implement agromining using the technologies developed in AGRONICKEL.

### **KIC project Network of Infrastructure: NetFlot-Modelling the Flotation Process**

- Project duration: 36 month
- Requested total KAVA budget : 229 k€

The network of infrastructure on Modelling the Flotation process (Net-Flot) is aiming at boosting competence, infrastructure and modelling capacities by collecting a significant number of partners from across the knowledge triangle (research labs, higher education institutions, and companies) and across Europe. In the course of the preparatory phase a web-page is established that lobbies the European modelling capacity of the flotation processes and the related infrastructure. In the operating phase the services of Net-Flot are offered to a targeted audience: business, research and for educational purposes. The establishing of the European Net-Flot shall balance with an existing Australian-African-American network and modelling project (Amira P9). The impact of the project shall be monitored by means of web-robots, number of successful EIT labelling, and overall partner

increase. Additional funds for mutual exchange among partners shall be provided by means of matchmaking events. The management of the project shall be monitored by a steering committee. Financial sustainability at the end of KAVA funding is to be achieved by lobbying of the network towards the CLC's suggesting a future EIT RawMATters call on "Enhanced Models for Flotation" and by a respective proposal submission.

### **C. ACTUALITE DES PROJETS OBTENUS PRECEDEMMENT**

#### **Présentation du projet NewOreS au colloque final d'ERA-MIN**

Le projet ERAMIN- Newores, accepté en décembre 2014 a débuté en 2015, et a été présenté successivement oralement à Berlin en Mars, puis au colloque final à l'observatoire de Paris le 15 Octobre.



#### **L'Université de Lorraine, membre fondateur de la communauté de la connaissance et de l'innovation (KIC) EIT Raw Materials**

L'Université de Lorraine est membre fondateur de l'entité légale EIT Raw Materials. Financée par l'Europe pour au moins 7 années, ce consortium doit renforcer l'innovation sur toute la chaîne de valeur des matières premières (exploration, extraction, traitement, recyclage et substitution) afin de rendre l'Europe moins dépendante des importations (les métaux stratégiques sont produits à 90% par la Chine, l'Australie et l'Afrique du Sud). Pour tendre vers cet objectif, les membres de l'EIT Raw Materials sont composés d'une centaine de partenaires académiques, industriels et de

recherche appliquée issus de 20 États Membres. Ils devront tout mettre en œuvre pour renforcer les synergies entre les parties prenantes de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation afin de soutenir la création de valeur par l'accompagnement de l'innovation, l'aide à la création de startups, et le développement de formations en phase avec les besoins des industriels du secteur.

Actuellement, l'un des six centres névralgiques de ce réseau européen est basé à Metz, dans les locaux de l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), à proximité d'un écosystème favorable regroupant notamment les laboratoires et UFR de l'Université de Lorraine, l'IRT M2P, le CEA Tech, le Pôle Materialia ou encore l'Institut Lafayette – Georgia Tech-Lorraine.

Depuis que le consortium a remporté l'appel à projet en décembre 2014, les équipes se structurent. Depuis mai 2015, le centre messin est géré par Didier Zimmermann, manager par intérim. Le recrutement des managers permanents des 6 centres est en cours et sera effectif en novembre prochain. L'entité légale de l'EIT Raw Materials a été mise en place (dépôt des statuts en juin 2015) et le CEO a été nommé à la tête du consortium en août dernier : Dr Ernest LUTZ. A partir de 2016, l'Université de Lorraine se positionnera sur différents appels à projet lancés par l'EIT Raw Materials (volets formation et innovation).

# factu

l'info de l'université de lorraine

NOTRE ÉTABLISSEMENT

NOS FORMATIONS

NOS LABORATOIRES

NOS

DOSSIERS

Lorraine Université d'Excellence

Développement durable

Entrepreneuriat

Portraits

Associations étudiante

NOS LABORATOIRES |

## Une stratégie vertueuse pour le pôle lorrain des Bio-géosciences

Publié le 17/06/2015

J'aime 3

Tweet

Share



Cette année, les laboratoires du [Pôle de recherches OTELo](#) ont décroché des financements européens pour cinq projets. « Je ne m'attendais pas à autant de réponses positives » avoue Lev Filippov, professeur ENSG, responsable de l'équipe GeoRessources « Valorisation des ressources » impliquée dans quatre de ces projets. Il faut maintenant assurer la gestion de cette réussite. « Ce qui manque en ce moment c'est un ingénieur de projet » constate Lev Filippov qui doit sacrifier une part de son travail scientifique pour des tâches de gestion administrative et financière. Mais, il en est convaincu, le jeu en vaut la chandelle.

Les différents projets visent à extraire des métaux rares, des métaux critiques ou des terres rares à fort potentiel économique en veillant à minimiser l'impact environnemental et à optimiser l'impact social. Pour y parvenir, les porteurs de projets sollicitent des compétences variées. L'existence d'un pôle scientifique consacré aux sciences de la terre leur offre un espace d'échange et de rencontre pour initier leurs collaborations. « Ce qui est important pour les institutions européennes ce ne sont pas de connaître nos laboratoires d'appartenance mais le contexte du pôle Géosciences lorrain et les compétences de ses équipes de recherche » explique Lev Filippov.

« Jusqu'à présent, nous étions soit invités dans un projet par des collègues européens, soit nous étions à l'initiative. Désormais, notre volonté est de constituer une équipe lorraine aux compétences complémentaires pour répondre aux appels » poursuit Lev Filippov, conscient que « le danger serait de ne chercher à répondre qu'à des critères techniques ». Bien que les appels européens soient très exigeants en matière d'impacts socio-économiques, Lev Filippov assure qu'ils n'interdisent pas de poursuivre l'indispensable travail disciplinaire de production de nouveaux savoirs, « par exemple en associant des doctorants ».

« Au début d'un projet, nous ne nous connaissons pas bien les uns et les autres. Mais années après années, nous devenons une communauté. A tel point qu'à la fin d'un projet, on est déçu que cela s'arrête. »

Progressivement, les chercheurs apprennent à travailler au croisement de multiples compétences et disciplines. Il se révèle alors plus facile de convaincre de financer de nouveaux projets, y compris pour financer des recherches plus exploratoires.

Laure Giamberini, professeur au LIEC « fonctionnement des écosystèmes perturbés », juge que l'appartenance au pôle Bio-Géosciences « favorise le partage de vocabulaire entre les disciplines et le travail avec d'autres réseaux ». « Il y a 25 ans, les gens d'écotoxicologie et de géosciences se bagarraient » se souvient-elle, « aujourd'hui nous travaillons main dans la main ». Pour Guillaume Echevarria, professeur en Génie de l'environnement, « on sent parfois une certaine inertie, mais il y a des gens qui ont déjà intégré cette transversalité, notamment autour de certains outils que l'on partage ». Selon lui, ceux qui acceptent de s'engager dans le travail intensif qu'exigent les appels européens sont sources d'idées neuves :

« L'objectif est d'acquérir une expérience collective, ça nous transforme tous. Un des facteurs de réussite c'est l'arrivée de personnes qui n'avaient pas encore cette vision large d'une recherche pluridisciplinaire. »

## NOS LABORATOIRES |

## Les projets Européens, incontournables pour le financement de la recherche

Publié le 23/04/2015



2



Cette année, les laboratoires du [Pôle de recherches OTELo](#) ont décroché des financements européens pour cinq projets. Nous avons demandé à Jacques Pironon, directeur du [laboratoire GeoRessources](#), de nous expliquer les enjeux de cette stratégie de réponse aux appels à projets européens. Bien que la concurrence sur les appels européens soit moins rude que sur les appels de l'agence nationale pour la recherche (ANR), le financement n'est pas la seule motivation des chercheurs qui décident d'y répondre.

### Les appels à projets sont surtout tournés vers des applications industrielles

« Le message que nous adresse le gouvernement français est clair : l'Europe centralisera de plus en plus le financement de la recherche ». Pour Jacques Pironon, « c'est une vraie révolution ». Les dirigeants européens veulent disposer d'un réseau cohérent pour peser face aux blocs asiatique et nord-américain.

En matière de géosciences, l'Europe est préoccupée par sa dépendance en ressources minérales. D'autant que « faute d'industrie forte, terrain local d'expérimentation, la recherche comme la formation risquent de perdre pied ». C'est pourquoi les appels à projets sont surtout tournés vers des applications industrielles, « c'est compliqué car en France, traditionnellement, la recherche intervient beaucoup plus en amont » souligne Jacques Pironon.

De par leur histoire, les géosciences lorraines sont familières du monde industriel : « elles sont nées pour répondre aux besoins de l'industrie minière ». Pour la Lorraine, un des premiers centres européens en matière de formations aux géosciences (du BTS au doctorat), maintenir un lien fort avec l'industrie malgré la désindustrialisation de la région est une priorité. Dans ce contexte, les projets européens sont « un moyen pour disposer de points de chute pour nos étudiants ». Les collaborations avec l'industrie poussent également à perfectionner outils et méthodes afin de rester compétitifs. Pour Jacques Pironon, « avec les drones, l'imagerie numérique ou encore la miniaturisation des capteurs, nous sommes entrés dans le XXI<sup>ème</sup> siècle : le géologue a bien d'autres outils que le marteau et la boussole ».

### Un facteur d'enrichissement culturel et intellectuel

« Les chercheurs sont à l'initiative des réponses aux appels à projets » insiste Jacques Pironon : « c'est important pour la reconnaissance de leurs travaux mais aussi pour la constitution de leur réseau à l'international ». Les réseaux de recherche européens constitués pour répondre aux appels à projets permettent l'échange de personnels entre laboratoires et l'accès à un vivier de post-doctorants. C'est aussi un facteur d'enrichissement culturel et intellectuel : « les chercheurs travaillent avec des collaborateurs d'autres pays et d'autres disciplines, ils se confrontent à d'autres points de vue autour de la préoccupation commune de la transition énergétique ».

Les projets doivent souvent prendre en considération des dimensions économiques et sociétales qui nécessitent l'intervention de chercheurs issus de disciplines variées. « Le travail accompli à l'Université de Lorraine a permis la collaboration entre des disciplines très différentes, très peu d'universités y parviennent » constate Jacques Pironon qui y voit une des raisons de la réussite du laboratoire dans ses candidatures aux appels européens. Pour l'avenir, le directeur de GeoRessources plaide pour le recrutement et une montée en compétence des personnels administratifs intégrés aux laboratoires : « piloter un ou deux projets européens est une mission plus gratifiante que suivre des dizaines de petits projets ».

### Servir de levier pour de futurs projets

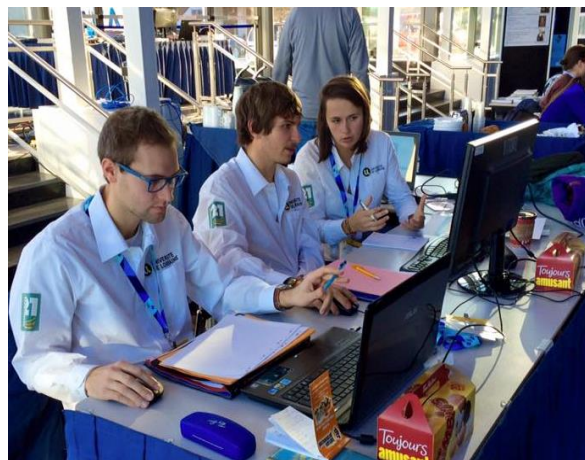
S'inscrire dans un projet européen, c'est non seulement accéder à des collaborations au sein de l'Union Européenne, mais aussi s'ouvrir les portes de l'international. « Nous travaillons avec la Russie, la Chine, l'Australie, le Canada, les USA, le Brésil... » égrène Jacques Pironon, « mais aussi de plus en plus avec les pays d'Afrique où l'on intervient en appui au développement scientifique ». En devenant incontournable à l'international, les chercheurs s'assurent de futurs succès dans leurs futures candidatures aux appels européens.

I. FORMATION

A. VISIBILITE DE L'OFFRE DE FORMATION A L'INTERNATIONAL

PDAC : Toronto, Mars 2015

Cette année encore, une délégation lorraine a représenté l'université au plus grand salon minier qui se déroule à Toronto, au Canada. Anne-Sylvie André Mayer, Directrice adjointe de GeoRessources, Jean-Marc Montel, Directeur de l'Ecole Nationale de Géologie, Laurie Wolff, Chargée de développement du LabEx RESSOURCES21, François Bonneau, Ingénieur de recherche en modélisation et Antoine Heude, étudiant en Master Minéral processing ont fait appel à leur compétences et connaissances pour mettre en avant les forces en recherche et en formation de l'université de Lorraine



UNIVERSITÉ DE LORRAINE March 1-4, 2015 International trade show, Metro Toronto Convention Center, Toronto, Canada PDAC 2015

A pool of education and research in geological resources

UNIVERSITÉ DE LORRAINE France

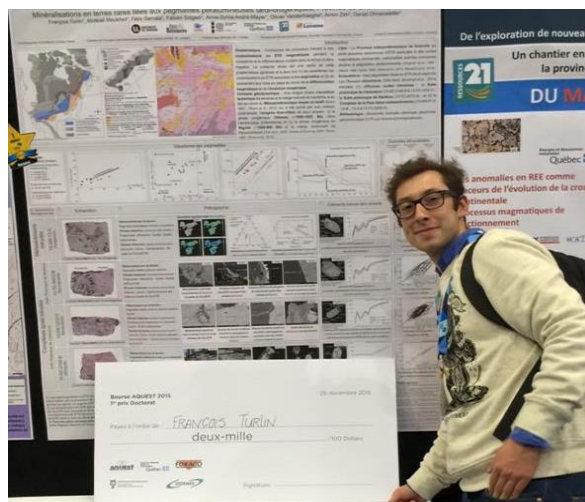
UNIVERSITÉ DE LORRAINE

21 RESSOURCES

This year again, the Université de Lorraine is proud to be an exhibitor at the PDAC 2015. Our dynamic community is engaged in research, education and innovation on cutting-edge issues in the field of geoscience. Meet our team and find out more about our research programs and training opportunities

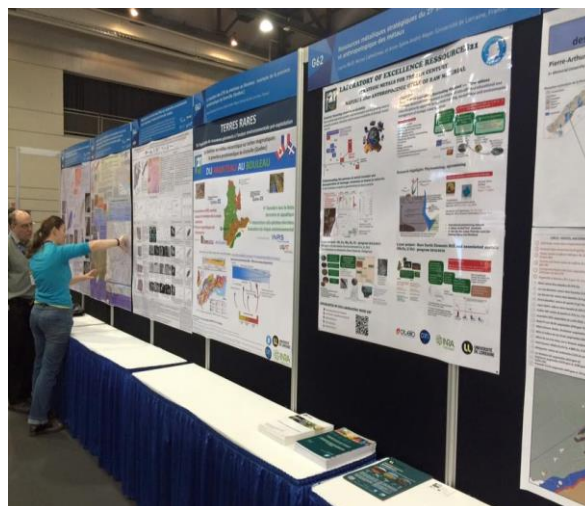
Booth #1339

<b>Anne-Sylvie André-Mayer</b> Deputy Director, GeoRessources Laboratory, Professor in Economic Geology ENSG	<b>Jean-Marc Montel</b> Director of the national school of geology	<b>Laurie Wolff</b> RESSOURCES21 subject manager	<b>François Bonneau</b> Research Engineer in sub-surface geomodeling	<b>Antoine Heude</b> Master student in Mineral Processing



Québec Mines - Carrefour des géosciences et des ressources minérales 23 au 26 novembre 2015

Comme chaque année depuis 4 ans, une délégation de 5 personnes ont répondu présent cette année. Trois étudiants de l'Université de Lorraine (Julien Boulliung, Valentin Kremer et Marion Grosjean) ont sélectionnés à participer au Défi Explo ! 12 heures de travail dont l'objectif est de proposer le meilleur projet d'exploration. François Turlin, quant à lui, s'est vu remettre le 1er prix AQUEST pour son poster de doctorat! Laure Giamberini et Laurie Wolff avaient également chacune un poster pour présenter le labex ainsi que son programme intégré Terres-Rares.



## B. OFFRE DE FORMATION

### EMerald graduation - August 2015

The very first students were graduated from the EMerald program. The ceremony was held at the University of Liège in the presence of the academic and administrative staff of the four partner Universities, the graduates' families and the new students.



### EMerald Winter School on Entrepreneurship

CEO and founder of [G-TEC](#) Company share their experience with EMerald Georesources Engineering Master students during the first edition of the Winter School on Entrepreneurship ([HEC ULiege](#)) organized with support of [EITRawMaterials](#).



*Winter School in Entrepreneurship*

### Nouveaux doctorants 2015

- François TURLIN: Programme REE

Ses travaux à GEORESSOURCES, sous la direction d'Anne Sylvie André-Mayer, Olivier Vanderhaeghe et Félix Gervais sont centrés sur « Les gisements de REE magmatiques, traceurs des processus de croissance et de différenciation de la croûte continentale : Exemple de la province orogénique

protérozoïque du Grenville, Québec ». Après un Master de l'école de Géologie, il intègre le LabEx dans le cadre du programme Terres Rares pour la promotion 2015-2018.

- Nicolas Grosjean : Programme REE

Nicolas Grosjean - Titulaire d'un Master en BioMANE de l'université de Lorraine, ses travaux, dirigés par Elisabeth Gross, Marie Le Jean et Damien Blaudez, sont axés sur l' « Etude des gènes de réponse aux terres rares chez des organismes modèles » Il a intégré le LabEx pour la promotion 2015-2018 dans le cadre du programme Terres Rares et est localisé au LIEC BRIDOUX.

### Nouveaux Post-doctorants en 2015 :

- Yoram TEITLER, en provenance du Centre for Exploration Targeting, à Perth en Australie a pris ses fonctions en tant que Postdoc en octobre, pour travailler sur les concentrations en Sc dans les latérites de Nouvelle Calédonie.
- Celestino Quintela-Sabaris (2015-2017), sur les reconstructions écologiques des technosols miniers.



### DISTINCTION, OCTOBER 2015 - SIM

La Société de l'Industrie Minérale a attribué à Lev FILIPPOV, chercheur au laboratoire GeoRessources, Professeur à l'ENSG, la médaille de la SIM pour sa contribution significative aux activités de la SIM en matière de recherche en Valorisation des minerais, et à la formation des étudiants pour l'industrie minérale. La remise de la médaille a été effectuée lors de la cérémonie d'ouverture du congrès de la SIM à Mons le 21 octobre 2015.

## C. CREATION DE NOUVEAUX CURSUS

### KIC project

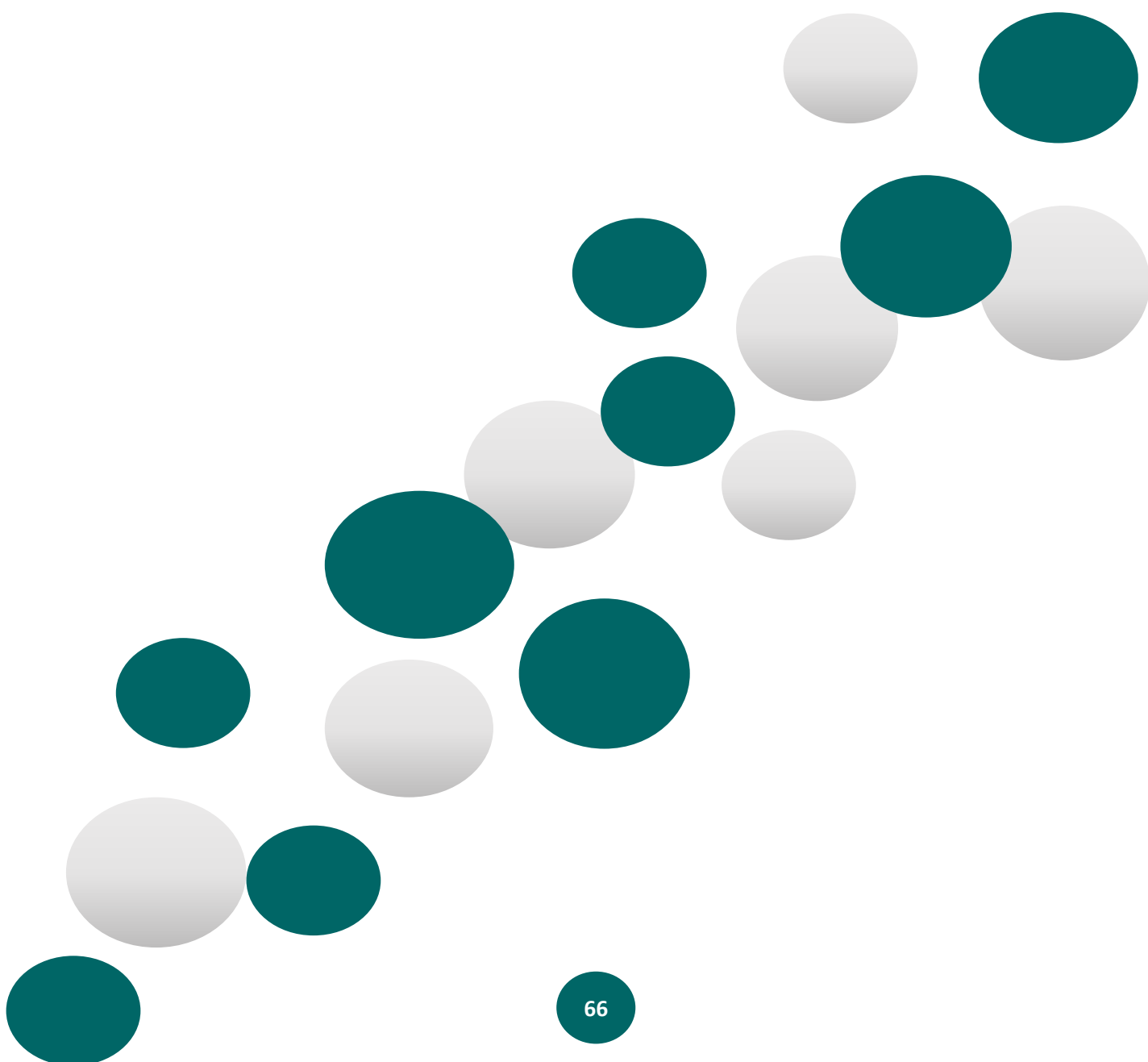
- Master program : Georesources Engineers in the Knowledge Triangle
- **Project duration (months):** 12 months (2016)
- **Requested total KAVA budget (k€):** 159.875€

The main objective of the project is to build on the existing EMerald master program in Georesources Engineering and increase students' exposure to the European raw materials industrial sector and its challenges. The current program already gives the students the opportunity to get an insight of the industrial world through professional seminars and technical visits. But, more than an insight, we aim to raise their awareness and understanding of the whole raw materials value chain rather

than having them focus on georesources only. In other words, this KAVA project will improve the training of Emeralds' students as T-shaped engineers.

Corporate social responsibility, environmental sustainability and circular economy are three of the main themes that will be addressed through a series of activities involving industrial partners: the winter business school, the seminars given by European scholars, the technical field trips and the professional job days (see more details on 5.1).

Thanks to the KIC EIT Raw Materials community, several KIC core and associate partners will be invited to participate to our different activities which will enable EMerald to gain more visibility around Europe and, in consequence, lead to the enrolment of more excellent European students in our program.





**B. REPRESENTANTS POLITIQUES**

**Rassemblement des acteurs français de la thématique des matières premières minérales (25-09-2015)**

Suite à l'initiative du labEx RESSOURCES21 de relancer les rencontres nationale depuis 2014, nous avons été sollicités par le ministère de l'enseignement supérieur pour élargir notre rayon d'actions et organiser en collaboration avec ERA-MIN et les trois ministères (MENESR, MEIN et MEDDE) le rassemblement des acteurs français de la thématique des matières premières minérales. Cette initiative a réuni pour la première fois les membres les membres de différents groupes miroirs français: ERA-MIN, PEI-MP, CSF, KIC,... Cette journée qui s'est déroulée le vendredi, 25 septembre dans les locaux du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, à Paris et a permis de faire un point sur l'évolution du paysage et des structures existantes, les relations avec les instances européennes, les financements européens, mais surtout d'échanger sur la stratégie et la politique de recherche dans notre communauté.

**Audition publique de Michel Cathelineau à l'office parlementaire des choix techniques et scientifiques (OPCST): «La mise en place d'une politique des terres rares et des matières premières stratégiques et critiques»**

Y a-t-il un risque de pénurie de terres rares et de matières premières critiques ? Comment s'en prémunir ? Comment tirer parti des solutions trouvées pour les matières premières stratégiques, notamment en termes de recyclage ? Est-il nécessaire d'envisager en France la constitution de stocks stratégiques, comme d'autres pays le font déjà ? Quels rôles reviennent respectivement à l'État et aux industriels ? Telles sont quelques-unes des questions auxquelles Michel Cathelineau a été invité pour permettre d'y répondre.



**C. TRANSFER DE RESULTATS**

**Est Republicain, 08-12-2015, L'entreprise Lorraine Microhumus valorise les déchets stériles**

Les entreprises Lorraines Econick et Microhumus font parler d'elles dans la presse:

[Est Republicain, 08-12-2015, Les entreprises lorraines Econick et Microhumus citées en exemple - COP21](#)

[Est Republicain, 08-12-2015, L'entreprise Lorraine Econick: Des plantes pour extraire le Nickel](#)

L'EST REPUBLICAIN, 8 décembre 2015 (édition Nancy et agglom.) (1/3)

**Des plantes pour extraire le nickel**



**Micro.** Des chercheurs nantais, en collaboration avec l'entreprise Econick, ont développé un procédé de récupération du nickel à partir des plantes. Ce procédé est basé sur la culture de plantes dites hyperaccumulatrices. Les plantes absorbent le nickel à partir de la solution nutritive. Les plantes hyperaccumulatrices sont des plantes qui ont la capacité d'absorber et de stocker de grandes quantités de métaux lourds dans leurs parties aériennes. Elles sont utilisées pour la phytoremédiation et la phytoextraction. Les plantes hyperaccumulatrices sont des plantes qui ont la capacité d'absorber et de stocker de grandes quantités de métaux lourds dans leurs parties aériennes. Elles sont utilisées pour la phytoremédiation et la phytoextraction.

L'EST REPUBLICAIN, 8 décembre 2015 (édition Nancy et agglom.) (1/3)

**Billet**  
**Leur COP 21**  
 Alors que la COP 21 a entamé sa deuxième semaine de débats, nous avons choisi de vous livrer, dans notre dernière page « Economie Lorraine » de 2015, plusieurs initiatives d'acteurs de terrain s'impliquant au quotidien dans un démarche responsable et durable. Avec Econick et Microhumus, c'est la voie de l'innovation qui est mise en avant. Les deux entreprises lorraines sont issues de la recherche de l'Université de Lorraine. Econick a développé un procédé de récupération du nickel à l'aide de l'analyseur mural, une plante dite hyperaccumulatrice. Microhumus a développé une technique de fabrication de terre de substitution à partir des matériaux non exploitables des carrières, afin de préserver les terres agricoles.

L'EST REPUBLICAIN, 8 décembre 2015 (édition Nancy et agglom.) (3/3)

**Microhumus valorise les stériles de carrière**

**Microhumus** développe une technique de fabrication de terre de substitution à partir des matériaux non exploitables des carrières, afin de préserver les terres agricoles. Cette technique permet de valoriser les stériles de carrière, qui sont des déchets de l'industrie minière. Les stériles de carrière sont des déchets de l'industrie minière qui sont des déchets de l'industrie minière. Les stériles de carrière sont des déchets de l'industrie minière qui sont des déchets de l'industrie minière.

## 1. Noteworthy productions

### 1.1. Outstanding progress regarding research

The RESSOURCES21 LABEX consortium is a powerful assembly of the national French expertise in the broad fields of mineral resources in general and high-tech metals specifically. The creation of the consortium has enhanced the complementarity and proximity of all elements of the metal cycle from prospection through production to mitigation. This is a very welcome development. The proximity to industry can be seen as a strong infrastructural advantage and timing and timescale of the selection of scientific priorities has allowed a flexible and timely structure for advancing high impact research to arise within the consortium. With that significant advances are being made in a wide range of fields including mineral prospection, ore genesis models, phytomining and ecotoxicology.

### 1.2 Striking progress in other “Labex” fields

#### a. Formation

The RESSOURCES21 consortium is succeeding in generating a competence at a global level that is world class in the current mineral resource strengths of the French territory (Fe and Au) and which is gearing up to be ready for further fields of potential including Ge, Sc, W, REES, and much more.

#### b. Valorization

The valorization of this work is very clear and direct. The training being provided and the models being developed are a very significant contribution to France’s capability at the forefront of metals mining.

#### c. International (outreach, attraction, networking...)

The internationality of the region (Nancy) and the University of Lorraine is significantly positively impacted by the presence of this interdisciplinary consortium and it places the competitiveness of attracting international students at a global level.

## 2. Added-value resulting from labelling and funding as a “Laboratoire d’Excellence”

The added value attached to the labelling and funding as a LABEX is perhaps best expressed in terms of the completeness and comprehensiveness with which the individual metal or metal groups are being successively analysed throughout the whole cycle of development, use and mitigation. This makes the RESSOURCES21 model superior to many competitors worldwide and able to complete globally.

## 3. Main weaknesses

### 3.1. Main weaknesses that might require corrective actions regarding the research performed in the “Labex”

There are no main weaknesses in the RESSOURCES21 consortium.

### 3.2 Main weaknesses that might require corrective actions regarding other fields of the “Labex”

#### a. Formation

The offering of studies programs in English could help with international participation.

#### b. Valorization

There are no main weaknesses here.

#### c. International (outreach, attraction, networking...)

The creation of RESSOURCES21 has served as a springboard for other major European initiatives. The same should be pursued globally at greater intensity with the major metal-producing nations of the globe.

#### 4. “Labex” contribution to structuring the gathered scientific strengths (governance, synergy, common scientific programming, visibility...)

The RESSOURCES21 consortium has an elaborate but well-justified and admirably explained governance structure which ensures its smooth and optimal operation. The participants openly participate in competitive strategic discussions of research priorities that nevertheless maintain a sensible balance of risk versus continuity.

#### 5. Beyond scientific results specifically obtained by the “Labex”, give an assessment on its contribution to the development, outreach and overall visibility of the concerned institutions and of the corresponding site.

RESSOURCES21 has clearly positioned the participant institutions admirably in the European and international context. The string of European successes in funding and international participation is particularly impressive. Perhaps the greatest highlight, but only one of several, is the generations of a role in the KIC Raw MatTERS of Horizon2020.

#### 6. Overall opinion and recommendations

RESSOURCES21 appears to be an excellent optimization of existing strengths in the Lorraine region centered around the metals cycle. It appears to have generated a healthy and easy working relation between government, University and industries of national importance. It also appears to have paved the way for a constructive integrated approach to the search for new metals resources in the proper and measured context of the responsible stewardship of the environmental impact of raw material exploitation. RESSOURCES21 clearly lifts the international profile of the mineral resources expertise of the Lorraine region to an even higher international level and enhances the visibility and competitiveness of France’s intellectual offerings in this timely area significantly.



## PUBLICATIONS PRA1

## En bleu publications LabEx

2015

- Ballouard, C., Boulvais, P., Poujol, M., Gapais, D., Yamato, P., Tartèse, R., Cuney, M., 2015. Tectonic record, magmatic history and hydrothermal alteration in the Hercynian Guérande leucogranite, Armorican Massif, France. *Lithos* 220–223, 1–22.
- Bonnetti, C. Cuney, M., Malartre, F., Michels, R., Liu, X., Peng, Y. 2015. The Nuheting Deposit, Erlian Basin, China: Synsedimentary vs Diagenetic Uranium Mineralization. *Ore Geology Review*, 69 (2015) 118–139
- Bonnetti, C. Cuney, M., Michels, R., Truche, L., Malartre, F., Liu, X., Yang, J. 2015. The multiple roles of sulphate-reducing bacteria and Fe-Ti oxides in the genesis of the Bayinwula roll front-type uranium deposit, Erlian Basin, NE China. *ECONOMIC GEOLOGY*, 110, 1059–1081.
- Cathelineau, M., Quesnel B., Gautier P., Boulvais P., Couteau C., Drouillet M. (2015) Nickel dispersion and enrichment at the bottom of the regolith: formation of pimelite target-like ores in rock block joints (Koniambo Ni deposit, New Caledonia) *Mineralium Deposita* 07/2015; DOI:10.1007/s00126-015-0607-y
- Cathelineau, M., Caumon, M.-C., Massei, F., Brie, D., Harlaux, M., 2015. Raman spectra of Ni–Mg kerolite: effect of Ni–Mg substitution on O–H stretching vibrations. *J. Raman Spectrosc.* 46, 933–940. doi:10.1002/jrs.4746
- Caumon, M.-C., Tarantola, A., Mosser-Ruck, R., 2015. Raman spectra of water in fluid inclusions: I. Effect of host mineral birefringence on salinity measurement. *J. Raman Spectrosc.* 46, 969–976. doi:10.1002/jrs.4708
- Chicharro E., Boiron M.C., Lopez-Garcia J.A., Barfod D.N., Vilaseca C., 2015, Origin, ore forming fluid and timing of the Logrosan Sn (W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain). *Ore Geology Review*, DOI 10.1016/j.oregeorev.2015.09.020
- Clauer, N., Mercadier, J., Patrier, P., Laverret, E., Bruneton, P. (2015). Relating unconformity-type uranium mineralization of the Alligator Rivers uranium Fields (Northern Territory, Australia) to the regional Proterozoic tectono-thermal activity : an illite K-Ar dating approach. *Precambrian Research*, 269, 107-121
- Dargent, M., Truche, L., Dubessy, J., Bessaque, G., Marmier, H. (2015). Reduction kinetics of aqueous U(VI) in acidic chloride brine to uraninite by methane, hydrogen or C-graphite under hydrothermal condition: implications for unconformity-related uranium ore deposits genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 167, 11-26
- Diamond L.W., Tarantola A. (2015) Interpretation of fluid inclusions in quartz deformed by weak ductile shearing: Reconstruction of differential stress magnitude and pre-deformation fluid properties. *Earth and Planetary Science Letters* 417, 107-119.
- Dyja, V., Hibsich, C., Tarantola A., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Marignac, C., Bartier, D., Carillo-Rosua, J., Morales Ruano, S., Boulvais, P. (2015) From deep to shallow fluid reservoirs : evolution of fluid sources during the exhumation of the Sierra Almagrera (Betics, Spain), *Geofluids*, DOI: 10.1111/gfl.12139.
- Giuliani, G., J. Dubessy, D. Banks, T. Lhomme, D. Ohnenstetter (2015). Raman spectrometry and crush-leach applied to the characterization of fluid inclusions in ruby from marble deposits in central and south-east Asia: genetic implications. *European Journal of Mineralogy*, 27(3). 393 – 404.
- Harlaux, M., Borovinskaya, O., Frick D.A., Tabersky, D., Gschwind, S., Richard, A., Günther, D., Mercadier, J. (2015). Capabilities of sequential and quasi-simultaneous LA-ICPMS for the multi-element analysis of small quantity of liquids (pl to nl): insights from the fluid inclusion analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 1945-1969
- Margoum D., Bouabdellaha, M., Klügel, A., Castorina, F., Cuney, M., Jebrak, M. 2015. Pangean rifting and onward pre-Central Atlantic opening as the main ore-forming processes for the genesis of the Aouli REE-rich fluorite-barite vein system, Upper Moulouya District, Morocco. *Journal Of African Earth Sciences*, on line.
- Muchez Ph., André-Mayer A.S., El Desouky H.A. and Reisberg L. Diagenetic origin of the world-class Cu-Co deposit at Kamoto in the Central African Copperbelt. *Mineralium Deposita*. 50:437-447
- Pokrovski G., Kokh M., Guillaume D., Borisova A.Y., Gisquet P., Hazemann J. L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., V Haigis V., Jonchière R., Seitsonen A.P., Ferlat G., Vuilleumier R. , Saitta A.M., Boiron M.C., Dubessy J. 2015, Sulfur radical species form gold deposits on Earth. *PNAS*, vol. 112 no. 44, 13484–13489, doi: 10.1073/pnas.1506378112
- Richard, A., Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Mercadier, J., Banks, D.A., Cuney, M. (2015). Metal-rich fluid inclusions provide new insights into unconformity-related U deposits (Athabasca Basin and Basement, Canada). *Mineralium Deposita*, *Mineralium Deposita*, 1-22
- Richard, A., Montel, J. M., Leborgne, R., Peiffert, C., Cuney, M., & Cathelineau, M. (2015). Monazite Alteration in H<sub>2</sub>O±HCl±NaCl±CaCl<sub>2</sub> Fluids at 150 °C and psat: Implications for Uranium Deposits. *Minerals*, 5(4), 693-706
- Tarantola, A., Caumon, M.-C., 2015. Raman spectra of water in fluid inclusions: II. Effect of negative pressure on salinity measurement. *J. Raman Spectrosc.* 46, 977–982. doi:10.1002/jrs.4668
- Scheffer C., Vanderhaeghe O., Lanari P., Tarantola A., Ponthus L., Photiades A. and France L. Syn- to post-orogenic exhumation of high-grade nappes: Structure and thermobarometry of the western Attic-Cycladic metamorphic complex (Lavrión, Greece). *Journal of Geodynamics*. doi:10.1016/j.jog.2015.08.005.

- Thiéry, V., Rolin, P., Dubois, M., Caumon, M.-C., 2015. Discovery of metamorphic microdiamonds from the parautochthonous units of the Variscan French Massif Central. *Gondwana Research* 28, 954–960. doi:10.1016/j.gr.2015.05.009
- Villaro A., Marignac C., Montel J.M. (2015). - Multiphase melting, magma emplacement and P-T-time path in late-collisional context : the Velay example (Massif Central, France). *Bull. Soc. géol. France*, **186**, (2-3), 93-116.
- Zeh A., Ph., Durand C., Deloule E. 2015, Tectono-metamorphic evolution of the internal zone of the Pan-African Lufilian orogenic belt (Zambia): Implications for crustal reworking and syn-orogenic uranium mineralizations. *Lithos*, in press

## 2016

### En ligne, sous presse ou acceptés,

- Blaise T., Clauer N., Cathelineau M., Boiron M.C., Techer I., Boulvais P., Reconstructing fluid-flow events in Lower-Triassic sandstones of the eastern Paris Basin by elemental tracing and isotopic dating of nanometric illite crystals. *Geochimica, Cosmochimica Acta*, en ligne.
- Belissant R., Munoz M., Boiron M.C., Luais B., Mathon O., Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by m-XRF and K-edge m-XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochimica, Cosmochimica Acta*, doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.01.
- Eglinger A., Vanderhaeghe O., André-Mayer A.-S., Goncalvez P., Zeh A., Durand C., Deloule E., 2016 : Tectono-metamorphic evolution of the internal zone of the Pan-African Lufilian orogenic belt (Zambia): Implications for crustal reworking and syn-orogenic uranium mineralizations, *Lithos*, in press.
- Harlaux, M., Marignac, C., Cuney, M., Magott, R., Mercadier, J. (2015). Nb-Ti-Y-HREE-W-U oxides with uncommon composition associated with the tungsten mineralization in the Puy-les-Vignes deposit (Massif Central, France): evidence for rare-metal mobilization by late hydrothermal fluids with a peralkaline signature. *Canadian Mineralogist*, accepted
- Hulsbosch N., Boiron M.C., Dewaele S., Muchez P., 2015, Fluid fractionation of tungsten during granite-pegmatite differentiation reveals the metal source of peribatholithic W quartz veins: evidence from the granite-associated ore province of the Karagwe-Ankole Belt (Rwanda). *Geochimica, Cosmochimica Acta*, 175, 299-318.
- Le Mignot E., Siebenaller L., Béziat D., André-Mayer A.S., Reisberg L., Salvi S., Velasquez G., Zimmermann C., Naré A. The Paleoproterozoic copper-gold deposit of Gaoua, Burkina Faso: Superimposition of a porphyry copper with an orogenic gold deposit? *Economic Geology*, accepted
- Le Mignot E., Siebenaller L., Béziat D., André-Mayer A.S., Reisberg L., Salvi S., Velasquez G., Zimmermann C. The Gaoua copper deposit in Burkina Faso, West Africa: A Birimian porphyry deposit? *Economic Geology*, accepted
- McCuaig T.C., Fougereuse D., Salvi S., Siebenaller L., Parra-Avila L., Seed R., Béziat D., André-Mayer A.S. The Inata Deposit, Belahouro District, northern Burkina Faso. *Ore Geology Reviews*, in press
- Pascal M., Boiron M. C., Ansdell K., Annesley I., Kotzer T., Jirika D., Cuney M., Fluids preserved in variably altered graphitic pelitic schists in the Dufferin Lake zone, south-central Athabasca Basin, Canada: Implications for graphite loss and uranium deposition. *Mineralium deposita*, DOI 10.1007/s00126-015-0628-6
- Perrouy S, Jessell M.W., Bourassa Y, Miller J., Apau D., Parra-Avila L.A., Le Mignot E., Velásquez G., Ganne J., Siebenaller L., Baratoux L., Aillères L., André-Mayer A.S., Béziat D., Salvi S. Geological Setting of the Wassa Gold Deposit, SW Ghana. *Ore Geology Reviews*, doi:10.1016/j.oregeorev.2015.09.024
- Shumlyansky, L., Mitrokhin O., Tsybal, S., Billström, K., Vishnevskaya, E., Cuney, M., Soesoo, A. The ca. 1.8 Ga mantle plume related magmatism of the central part of the Ukrainian shield. *GFF (Geological Society of Sweden)*, accepté
- Siebenaller L., Béziat D., Le Mignot E., Naba S., Salvi S., Baratoux L., André-Mayer A.S., Naré A., Franceschi G. The Gaoua porphyry Cu-Au deposit, SW Burkina Faso. *Ore Geology Reviews*, in press, doi:10.1016/j.oregeorev.2015.10.031
- Skirrow, R.G., Mercadier, J., Armstrong, R., Kuske T., Deloule, E. (2015). The Ranger uranium deposit, northern Australia: timing constraints, regional and ore-related alteration, and genetic implications for unconformity-related mineralisation. *Ore Geology Reviews*, in press
- Turlin F., Eglinger A., Vanderhaeghe O., André-Mayer A.S., Poujol M., Mercadier J., Bartlette R. Synmetamorphic Cu remobilization during the Pan-African orogeny: microstructural, petrological and geochronological data on the kyanite-micaschists hosting the Cu(-U) Lumwana deposit in the Western Zambian Copperbelt of the Lufilian belt. *Ore Geology Reviews*, doi:10.1016/j.oregeorev.2015.11.022

### En cours de revision:

- El Kohr A., Luais B, Boiron M.C., Deloule E., Tracing fluid-related HP metamorphism in subduction zones using Ge and Ga trace elements and Ge isotopes: implications for the fore-arc mantle wedge composition. En revision pour *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Truche, L., Bazarkina, E., Bessaque, G., Berger, G., Caumon M.-C., Dubessy, J., Direct measurement of CO<sub>2</sub> solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280°C and 150 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* (en revision).

## Ouvrages

Cuney, M., Kyser, K., 2015. Geology and geochemistry of uranium and thorium deposits. Mineralogical Association Of Canada, Short Course Series 46, \*\*\* pages.

Royer J.J., Mejia P., Caumon G., and Collon P. (2015) - *3&4D Geomodeling Applied to Mineral Resources Exploration – An Introduction*. Ch 4 - In P. Weihed (ed.) "3D, 4D and predictive modelling of major mineral belts in Europe, Mineral Resource Reviews, DOI 10.1007/978-3-319-17428-0\_4, Springer Int. Pub. Switzerland, 73-89.

Mejia P., Royer J.J., Fraboulet J.G. and Zielińska A. (2015) – *4D Geomodeling: a Tool for Exploration – the Kupferschiefer in the Lubin Region, Poland*. Ch 8. in P. Weihed (ed.), "3D, 4D and predictive modelling of major mineral belts in Europe" Mineral Resource Reviews, DOI 10.1007/978-3-319-17428-0\_8, Springer Int. Pub. Switzerland, 163-187

## PUBLICATIONS PRA2 (Ore processing)

2015

Dehaine Q., Filippov L. (2015). - Rare Earth (La, Ce, Nd) and rare-metal (Sn, Nb, W) recovery from wastes of a kaolin production plant, Cornwall : Definition and characterisation of the most valuable waste stream. *Minerals Engineering*, **76**, 141-153.

Otsuki A., Bryant G. (2015). - Characterisation of the interactions within fine particle mixture in highly concentrated suspensions for advanced particle processing. *Advances in Colloid and Interface Science*, DOI 10.1016/j.cis.2015.07.005.

Quast K., Otsuki A., Fornasiero D., Robinson D.J., Addai-Mensah J. (2015). Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores part 3: flotation testing, *Minerals Engineering*, **79**, 279-286.

## BREVET

Menad N., Bru K., Save M., Panneton C., Braconier J.J., Filippova I., Filippov L. (2015). - Procédé de recyclage de poudres luminescentes.

Demande de brevet national n°1456670 , priorité le 10 juillet 2014.

## PUBLICATIONS PRA2 (Agromining and recycling metals)

Bani, A., G. Echevarria, S. Sulçe and J. L. Morel (2015). "Improving the Agronomy of *Alyssum murale* for Extensive Phytomining: A Five-Year Field Study." *International Journal of Phytoremediation* 17(2): 117-127.

Bani, A., G. Echevarria, X. Zhang, B. Laubie, E. Benizri, J. L. Morel and M.-O. Simonnot (2015). "The effect of plant density in nickel phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania." *Australian Journal of Botany* 63: 72-77.

Estrade, N., C. Cloquet, G. Echevarria, T. Sterckeman, T. Deng, Y. Tang and J.-L. Morel (2015). "Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania)." *Earth and Planetary Science Letters* 423(0): 24-35

Jiang, C. A., Q. T. Wu, G. Echevarria, R. Goudon and J. L. Morel (2015). "Biomass and metal yield of co-cropped *Alyssum murale* and *Lupinus albus*." *Australian Journal of Botany* 63: 159-166.

Groeber, S., W. Przybyłowicz, G. Echevarria, E. Montarges-Pelletier, A. Barnabas and J. Mesjasz-Przybyłowicz (2015). "Fate of nickel and calcium in seedlings of the hyperaccumulator *Berkheya coddii* during germination." *Biologia Plantarum* 59(4): 560-569.

Mocellin, J., G. Mercier, J. L. Morel, J. F. Blais and M. O. Simonnot (2015). "Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry." *Journal of Environmental Management* 158(0): 48-54.

Mesjasz-Przybyłowicz, J., W. Przybyłowicz, A. Barnabas and A. van der Ent (2015). "Extreme nickel hyperaccumulation in the vascular tracts of the tree *Phyllanthus balgooyi* from Borneo." *New Phytologist*: n/a-n/a.

Nehls, T., C. Schwartz, K.-H. Kim, M. Kaupenjohann, G. Wessolek and J.-L. Morel (2015). "Letter to the editors: Phyto-P-mining of secondary urban green recycles phosphorus from soils constructed of urban wastes." *Journal of Soils and Sediments* 15(8): 1667-1674.

Rees, F., C. Germain, T. Sterckeman and J.-L. Morel (2015). "Plant growth and metal uptake by a non-hyperaccumulating species (*Lolium perenne*) and a Cd-Zn hyperaccumulator (*Noccaea caerulescens*) in contaminated soils amended with biochar." *Plant and Soil* 395(1): 57-73.

Rue, M., J. Vallance, G. Echevarria, P. Rey and E. Benizri (2015). "Phytoextraction of nickel and rhizosphere microbial communities under mono- or multispecies hyperaccumulator plant cover in a serpentine soil." *Australian Journal of Botany* 63: 92-102.

Sterckeman, T., M. Goderniaux, C. Sirguy, J.-Y. Cornu and C. Nguyen (2015). "Do roots or shoots control cadmium accumulation in the hyperaccumulator *Noccaea caerulescens*?" *Plant and Soil* 392(1-2): 87-99.

van der Ent, A., A. J. M. Baker, R. D. Reeves, R. L. Chaney, C. W. N. Anderson, J. A. Meech, P. D. Erskine, M.-O. Simonnot, J. Vaughan, J. L. Morel, G. Echevarria, B. Fogliani, Q. Rongliang and D. R. Mulligan (2015). "Agromining: Farming for Metals in the Future?" *Environmental Science & Technology* 49(8): 4773-4780.

van der Ent, A., A. J. M. Baker, R. D. Reeves, A. J. Pollard and H. Schat (2015). "A Commentary on "Toward a more physiologically and evolutionarily relevant definition of metal hyperaccumulation in plants." *Frontiers in Plant Science* 6.

van der Ent, A., N. Rajakaruna, R. Boyd, G. Echevarria, R. Repin and D. Williams (2015). "Global research on ultramafic (serpentine) ecosystems (8th International Conference on Serpentine Ecology in Sabah, Malaysia): A summary and synthesis." *Australian Journal of Botany* 63(1-2): 1-16.

### PUBLICATIONS PRA3 (Environmental impact of mining activities)

- Burghardt, W., J. L. Morel and G.-L. Zhang (2015). "Development of the soil research about urban, industrial, traffic, mining and military areas (SUITMA)." *Soil Science and Plant Nutrition* 61(sup1): 3-21.
- El Hamiani, O., H. El Khalil, C. Sirguy, A. Ouhammou, G. Bitton, C. Schwartz and A. Boularbah (2015). "Metal Concentrations in Plants from Mining Areas in South Morocco: Health Risks Assessment of Consumption of Edible and Aromatic Plants." *CLEAN – Soil, Air, Water* 43(3): 399-407.
- Huot, H., G. Séré, P. Charbonnier, M.-O. Simonnot and J. L. Morel (2015). "Lysimeter monitoring as assessment of the potential for revegetation to manage former iron industry settling ponds." *Science of The Total Environment* 526(0): 29-40.
- Laporte, M.-A., T. Sterckeman, S. Dauguet, L. Denaix and C. Nguyen (2015). "Variability in cadmium and zinc shoot concentration in 14 cultivars of sunflower (*Helianthus annuus* L.) as related to metal uptake and partitioning." *Environmental and Experimental Botany* 109(0): 45-53.
- Morel, J. L. (2015). "SUITMAs: soils of anthropized environments." *Soil Science and Plant Nutrition* 61(sup1): 1-1.
- Morel, J. L., C. Chenu and K. Lorenz (2015). "Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs)." *Journal of Soils and Sediments* 15(8): 1659-1666.

### PUBLICATIONS PRA3

- Andréï J., Pain-Devin S., Felten V., Devin S., Giambérini L., Mehennaoui K., Cambier S., Gutleb A.-C., Guéroid F. (2015) Silver nanoparticles impact the functional role of *Gammarus roeseli* (Crustacea Amphipoda). *ENVIRONMENTAL POLLUTION*. 1-11. 10.1016/j.envpol.2015.10.036
- Bellanger X., Billard P., Schneider R., Balan L., Merlin C. (2015) Stability and toxicity of ZnO quantum dots: Interplay between nanoparticles and bacteria. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* . 283, 110-116. 10.1016/j.jhazmat.2014.09.017
- Bour A., Mouchet F., Cadarsi S., Silvestre J., Verneuil L., Baqué D., Chauvet E., Bonzom J.-M., Pagnout C., Clivot H., Fourquaux I., Tella M., Auffan M., Gauthier L., Pinelli E. (2015) Toxicity of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on a freshwater experimental trophic chain: a study in environmentally relevant conditions through the use of mesocosms. *NANOTOXICOLOGY* . 10.3109/17435390.2015.1053422
- Cordi A., Pagnout C., Devin S., Poirel J., Billard P., Dollard M.-A., Bauda P. (2015) Determination of physiological, taxonomic, and molecular characteristics of a cultivable arsenic-resistant bacterial community. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*. 22, 13753-13763. 10.1007/s11356-014-3840-5
- Duval J.-F.-L., Paquet N., Lavoie M., Fortin C. (2015) Dynamics of Metal Partitioning at the Cell-Solution Interface: Implications for Toxicity Assessment under Growth-Inhibiting Conditions. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. 49, 6625-6636. 10.1021/acs.est.5b00594
- Garaud M., Trapp J., Devin S., Cossu-Leguille C., Pain-Devin S., Felten V., Giambérini L. (2015) Multibiomarker assessment of cerium dioxide nanoparticle (nCeO<sub>2</sub>) sublethal effects on two freshwater invertebrates, *Dreissena polymorpha* and *Gammarus roeseli*. *AQUATIC TOXICOLOGY*. 158, 63-74. 10.1016/j.aquatox.2014.11.004
- Gonzalez V., Vignati D.-A.-L., Pons M.-N., Montargès-Pelletier E., Bojic C., Giambérini L. (2015) Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*. 199, 139-147. 10.1016/j.envpol.2015.01.020
- Groeber S., Przybyłowicz W., Echevarria G., Montargès-Pelletier E., Barnabas A., Mesjasz-Przybyłowicz J. (2015) Fate of nickel and calcium in seedlings of the hyperaccumulator *Berkheya coddii* during germination. *BIOLOGIA PLANTARUM*. 59, 560-569. 10.1007/s10535-015-0527-9
- Guedron S., Devin S., Vignati D.-A.-L. (2015) Partitioning of total mercury and methylmercury between colloids and true solution in sediment pore waters and overlying waters. *ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY*. --. 10.1002/etc.3190
- Guerra F.-P., Reyes L., Vergara-Jaque A., Campos-Hernandez C., Gutierrez A., Perez-Diaz J., Perez-Diaz R., Blaudez D., Ruiz-Lara S. (2015) *Populus deltoides* Kunitz trypsin inhibitor 3 confers metal tolerance and binds copper, revealing a new defensive role against heavy metal stress. *ENVIRONMENTAL AND EXPERIMENTAL BOTANY*. 115, 28-37. 10.1016/j.envexpbot.2015.02.005
- Jean J., Sirot V., Vasseur P., Narbonne J.-F., Leblanc J.-C., Volatier J.-L., Riviere G. (2015) Impact of a modification of food regulation on cadmium exposure. *REGULATORY TOXICOLOGY AND PHARMACOLOGY*. 73, 478-483. 10.1016/j.yrtph.2015.07.027
- Jomini S., Clivot H., Bauda P., Pagnout C. (2015) Impact of manufactured TiO<sub>2</sub> nanoparticles on planktonic and sessile bacterial communities. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*. 202, 196-204. 10.1016/j.envpol.2015.03.022
- Kassir M., Roques-Carmes T., Hamieh T., Toufaily J., Akil M., Barrès O., Villiéras F. (2015) Improvement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> induced by organic pollutant enrichment at the surface of the organografted catalyst.

- COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICO-CHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS. 485, 73-83. 10.1016/j.colsurfa.2015.09.022
- Le Pape P., Rivard C., Pelletier M., Bihannic I., Gley R., Mathieu S., Salsi L., Migot S., Barrès O., Villieras F., Michau N. (2015) Action of a clay suspension on an Fe(0) surface under anoxic conditions: Characterization of neoformed minerals at the Fe(0)/solution and Fe(0)/atmosphere interfaces. *APPLIED GEOCHEMISTRY*. 61, 62-71. 10.1016/j.apgeochem.2015.05.008
- Leflaive J., Felten V., Ferriol J., Lamy A., Ten-Hage L., Bec A., Danger M. (2015) Community structure and nutrient level control the tolerance of autotrophic biofilm to silver contamination. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*. 22, 13739-13752. 10.1007/s11356-014-3860-1
- Lucisine P., Lecerf A., Danger M., Felten V., Aran D., Auclerc A., Gross E.-M., Huot H., Morel J.-L., Muller S., Nahmani J., Maunoury-Danger F. (2015) Litter chemistry prevails over litter consumers in mediating effects of past steel industry activities on leaf litter decomposition. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*. 537, 213-224. 10.1016/j.scitotenv.2015.07.112
- Martin J.-R.-S., Bihannic I., Santos C., Farinha J.-P.-S., Demé B., Leermakers F.-A.-M., Pinheiro J.-P., Rotureau E., Duval J.-F.-L. (2015) Structure of Multiresponsive Brush-Decorated Nanoparticles: A Combined Electrokinetic, DLS, and SANS Study. *LANGMUIR*. 31, 4779-4790. 10.1021/acs.langmuir.5b00530
- Paquet N., Lavoie M., Maloney F., Duval J.-F.-L., Campbell P.-G.-C., Fortin C. (2015) Cadmium accumulation and toxicity in the unicellular alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: Influence of metal-binding exudates and exposure time. *ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY*. 34, 1524-1532. 10.1002/etc.2927
- Parat C., Pinheiro J.-P. (2015) ISIDORE a probe for in situ trace metal speciation based on Donnan membrane technique with related electrochemical detection part 1: Equilibrium measurements. *ANALYTICA CHIMICA ACTA*. 896, 1-10. 10.1016/j.aca.2015.07.016
- Parrello D., Mustin C., Brie D., Miron S., Billard P. (2015) Multicolor Whole-Cell Bacterial Sensing Using a Synchronous Fluorescence Spectroscopy-Based Approach. *PLOS ONE*. 10, 10.1371/journal.pone.0122848
- Perez A., Rossano S., Trcera N., Verney-Carron A., Huguenot D., van Hullebusch E.-D., Catillon G., Razafitianamaharavo A., Guyot F. (2015) Impact of iron chelators on short-term dissolution of basaltic glass. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*. 162, 83-98. 10.1016/j.gca.2015.04.025
- Ratie G., Jouvin D., Garnier J., Rouxel O., Miska S., Guimaraes E., Vieira L.-C., Sivry Y., Zelano I., Montargès-Pelletier E., Thil F., Quantin C. (2015) Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. *CHEMICAL GEOLOGY*. 402, 68-76. 10.1016/j.chemgeo.2015.02.039
- Rocha L.-S., Galceran J., Puy ., Pinheiro J.-P. (2015) Determination of the Free Metal Ion Concentration Using AGNES Implemented with Environmentally Friendly Bismuth Film Electrodes. *ANALYTICAL CHEMISTRY*. 87(12), 6071-6078. 10.1021/acs.analchem.5b00606
- Rotureau E., Billard P., Duval J.-F.-L. (2015) Evaluation of Metal Biouptake from the Analysis of Bulk Metal Depletion Kinetics at Various Cell Concentrations: Theory and Application. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. 49, 990-998. 10.1021/es505049f
- Rotureau E., Waldvogel Y., Present R.-M., Pinheiro J.-P. (2015) Addressing temperature effects on metal chemodynamics studies using stripping electroanalytical techniques. Part 1: Lability of small complexes. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY*. 752, 68-74. 10.1016/j.jelechem.2015.06.010
- Simon M., Gonzalez V., de Haro S., Garcia I. (2015) Are soil amendments able to restore arsenic-contaminated alkaline soils?. *JOURNAL OF SOILS AND SEDIMENTS*. 15, 117-125. 10.1007/s11368-014-0953-x
- Sohm B., Immel F., Bauda P., Pagnout C. (2015) Insight into the primary mode of action of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on *Escherichia coli* in the dark. *PROTEOMICS*. 15, 98-113. 10.1002/pmic.201400101
- Urien N., Uher E., Billoir E., Geffard O., Fechner L.-C., Lebrun J.-D. (2015) A biodynamic model predicting waterborne lead bioaccumulation in *Gammarus pulex*: Influence of water chemistry and in situ validation. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*. 203, 22-30. 10.1016/j.envpol.2015.03.045
- Yasadi K., Pinheiro J.-P., Zielinska K., Town R.-M., van Leeuwen H.-P. (2015) Partitioning of Humic Acids between Aqueous Solution and Hydrogel. 3. Microelectrode Dynamic Speciation Analysis of Free and Bound Humic Metal Complexes in the Gel Phase. *LANGMUIR*. 31(5), 1737-1745. 10.1021/la504885v

#### PUBLICATIONS 2015 PRA5

- Benioug M., Golfier F., Tinet A.-J., Buès M.-A., Oltean C. (2015) Numerical Efficiency Assessment of IB-LB Method for 3D Pore-Scale Modeling of Flow and Transport, *Transport in Porous Media*, 109 (1):1-23, doi: 10.1007/s11242-015-0497-6
- Bonilla-Sierra V., Scholtès L., Donzé F.V., Elmoutie M. (2015) DEM analysis of rock bridges and the contribution to rock slope stability in the case of translational sliding failures, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 80:67-78, doi:10.1016/j.ijrmms.2015.09.008
- Bonilla-Sierra V., Scholtès L., Donzé F.V., Elmoutie M.K. (2015) Rock slope stability analysis using photogrammetric data and DFN-DEM modelling, *Acta Geotechnica*, 10:479-511, doi:10.1007/s11440-015-0374-z
- Borghi A., Renard P., Courrioux G. (2015) Generation of 3D Spatially Variable Anisotropy for Groundwater Flow Simulations, *Ground Water*, 53(6):955-958, doi:10.1111/gwat.12295
- Botella A., Levy B., Caumon G. (2015) Indirect unstructured hex-dominant mesh generation using tetrahedra recombination, *Computational Geosciences*, doi:10.1007/s10596-015-9484-9

- Cai Y., Verdel T, Deck O. (2015) Improving the influence function method to take topography into the calculation of mining subsidence, *International Journal of Coal Science & Technology* accepté
- Capdeville Y., Zhao M., Cupillard P. (2015) Fast Fourier homogenization for elastic wave propagation in complex media, *Wave Motion*, 54:170-186, doi:10.1016/j.wavemoti.2014.12.006
- Chen F., Sevostianov I., Giraud A., Grgic D. (2015) Evaluation of the effective elastic and conductive properties of a material containing concave pores, *International Journal of Engineering Science*, 97:60-68, doi:10.1016/j.ijengsci.2015.08.012
- Chen F., Giraud A., Sevostianov I., Grgic D. (2015) Numerical evaluation of the Eshelby Tensor for a concave superspherical inclusion, *International Journal of Engineering Science*, 93:51-58, doi:10.1016/j.ijengsci.2015.04.007
- Cherpeau N., Caumon G. (2015) Stochastic structural modelling in sparse data situations, *Petroleum Geoscience*, 21 (4):233-247, doi:10.1144/petgeo2013-030
- Gentilhomme T., Oliver D.S., Mannseth T., Caumon G., Moyen R., Doyen P. (2015) Ensemble-based multi-scale history-matching using second-generation wavelet transform, *Computational Geosciences*, doi:10.1007/s10596-015-9517-4
- Giraud A., Sevostianov I., Chen F., Grgic D. (2015) Effective thermal conductivity of oolitic rocks using the Maxwell homogenization method, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 72(1):896-913, doi:10.1016/j.ijrmms.2015.10.010
- Golfier F., Lasseux D., Quintard M. (2015) Investigation of the effective permeability of vuggy or fractured porous media from a Darcy-Brinkman approach, *Computational Geosciences*, 19:63-78, doi:10.1007/s10596-014-9448-5
- Julio C., Caumon G., Ford M. (2015) Sampling the uncertainty associated with segmented normal fault interpretation using a stochastic downscaling method, *Tectonophysics*, 639:56-67, doi:10.1016/j.tecto.2014.11.013
- Laurent G., Caumon G., Jessell M. (2015) Interactive editing of 3D geological structures and tectonic history sketching via a rigid element method, *Computers & Geosciences*, 74:71-86, doi:10.1016/j.cageo.2014.10.011
- Maitte B., Jorand F. P.A., Grgic D., Abdelmoul M., Carteret C. (2015) Remineralization of ferrous carbonate from bioreduction of natural goethite in the Lorraine iron ore (Minette) by *Shewanella putrefaciens*, *Chemical Geology*, 412:48-58, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.07.024
- Mejia P., Royer J J., Caumon G., Cheillett A. (2015) Curvature attribute from surface-restoration as predictor variable in Kupferschiefer copper potentials: An example from the Fore-Sudetic Region, *Natural Resources Research*, 24 (3):275-290, doi:10.1007/s11053-014-9247-7
- Ngoab V., Michel J., Lucas L., Latifia A., Simonnot MO. (2015) Sensitivity, estimability and correlation of parameters describing equilibrium and nonequilibrium transports of bromide tracer in the field lysimeter, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 19(4):445-466, doi:10.1080/19648189.2014.950759
- Pellerin J., Caumon G., Julio C., Mejia-Herrera P., Botella A. (2015) Elements for measuring the complexity of 3D structural models: Connectivity and geometry, *Computers & Geosciences*, 70:130-140, doi:10.1016/j.cageo.2015.01.002
- Philippon M., Le Carlier de Veslud C., Gueydan F., Brun J.-P., Caumon G. (2015) 3D geometrical modelling of post-foliation deformations in metamorphic terrains (Syros, Cyclades, Greece), *Journal of Structural Geology*, 78:134-148, doi:10.1016/j.jsg.2015.07.002
- Ruij J., Caumon G., Viseur S. (2015) Semiautomatic interpretation of 3D sedimentological structures on geologic images: An object-based approach, *Interpretation*, 3: SX63-SX74, doi:10.1190/INT-2015-0004.1
- Ruij J., Caumon G., Viseur S. (2015) Modeling Channel Forms and Related Sedimentary Objects using a Boundary Representation Based on Non Uniform Rational B-Splines, *Mathematical Geosciences*, doi:10.1007/s11004-015-9629-3
- Saade M., Montagner J. -P., Roux P., Cupillard P., Durand S., Brenguier F. (2015) Influence of seismic anisotropy on the cross-correlation tensor : numerical investigations, *Geophysical Journal International*, 201:595-604, doi:10.1093/gji/ggu470
- Tinet A-J., Chanzy A., Braud I., Crevoisier D., Lafolie F. (2015) Development and evaluation of an efficient soil-atmosphere model (FHAVeT) based on the Ross fast solution of the Richards equation for bare soil conditions, *Hydrology and Earth System Science*, 19:969-980, doi:10.5194/hess-19-969-2015.

#### PROCEEDINGS CONFÉRENCE SGA2015

André-Mayer AS, Cathelineau M, Muchez Ph, Pirard E, Sindern S (eds) Mineral resources in a sustainable world. Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting, 24-27 August 2015, Nancy, France, 2134 pages





**LABORATORY OF EXCELLENCE RESSOURCES21  
« STRATEGIC METALS IN THE 21<sup>ST</sup> CENTURY »**

**LABORATOIRE D'EXCELLENCE RESSOURCES21  
« RESSOURCES MÉTALLIQUES STRATÉGIQUES DU  
21<sup>ème</sup> SIÈCLE »**

ANR-10-LABX-21-01

[www.ressources21.univ-lorraine.fr](http://www.ressources21.univ-lorraine.fr)

