



Fractionnement anthropique et naturel des isotopes stables du néodyme (Nd) dans l'environnement

Nina Bothamy

► To cite this version:

Nina Bothamy. Fractionnement anthropique et naturel des isotopes stables du néodyme (Nd) dans l'environnement. Géochimie. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0295 . tel-03285427

HAL Id: tel-03285427

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03285427>

Submitted on 20 Oct 2022

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Fractionnement anthropique et naturel des isotopes stables du néodyme (Nd) dans l'environnement

par
Nina BOTHAMY

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE (Spécialité Géosciences)

Soutenance le 01/10/2020 au laboratoire du CRPG

Rapporteurs : [Jean-Alix Barrat](#), professeur, CNRS-UBO-IUEM, Brest
[Aline Dia](#), directrice de recherche, CNRS-Univ. Rennes, Rennes
Examineurs : [Laure Giambérini](#), professeure, CNRS-UL-LIEC, Nancy
[Sylvain Pichat](#), maître de conférences, CNRS-ENSL-LGLTPE, Lyon
Directeur de thèse : [Raphaël Pik](#), directeur de recherche, CNRS-UL-CRPG, Nancy
Invité : [Christophe Cloquet](#), ingénieur de recherche, CNRS-UL-CRPG, Nancy

*“La joie de contempler et de comprendre,
voilà le langage que me porte la nature.”*

- Albert Einstein

Remerciements

Je ne suis pas très à l'aise à l'idée de faire des remerciements par écrit. Et j'ai déjà eu l'occasion de remercier à un moment ou un autre la majorité des personnes qui m'ont aidée dans cette aventure. Mais il est vrai que ces personnes méritent amplement que je réitère mes remerciements. Pour les personnes qui se croient oubliées, sachez que le cœur y est, même si le mot 'merci' n'a pas été prononcé clairement de vive voix.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de cette thèse : Jean-Alix Barrat et Aline Dia qui, avec ces conditions particulières liées au covid, ont assisté à la soutenance en visioconférence; Sylvain Pichat qui a pu être présent malgré la distance; Laure Giambérini et Christophe Cloquet qui ont eu la chance d'avoir peu de chemin à parcourir. J'ai vraiment passé un excellent moment à échanger avec vous lors de ma soutenance. Étant donné mon stress pré-soutenance, je n'imaginais pas me faire autant plaisir, et avec autant d'aisance, à répondre au mieux à vos questions, remarques et suggestions. Je garderai toujours un souvenir éclatant de ce moment.

Je souhaite ensuite remercier des personnes qui, au-delà de ces quelques mots, comprendront tout ce que je leur dois : Raphaël Pik, Yves Marrocchi, Christophe Cloquet et Elmira Arab Tehrany-Kahn.

Aussi, bien évidemment, un 'merci' aux membres de mon comité de thèse, qui ont suivi attentivement la progression de mes travaux et m'ont fait part de leurs conseils : Raphaël Pik, Sylvain Pichat, Laure Giambérini, Laurie Reisberg, Christophe Cloquet, et aussi Jérôme Sterpenich qui est arrivé en cours de route.

Un grand merci à Jean-Louis Morel qui m'a apporté un jour dans une boîte les échantillons de fougères et de leurs sols, cela m'avait fait sauter de joie. Je souhaite remercier aussi : Julien Bouchez pour son don d'une fraction du standard de feuilles de pommier; Christophe Cloquet et Delphine Yeghicheyan pour les fractions de standards solides qu'ils m'ont généreusement confiés; Béatrice Luais pour les standards liquides dont elle m'a fait profiter; et Christian France-Lanord pour les échantillons de roches que l'on a fini par trouver dans les toiles d'araignées sous le CRPG.

Je tiens également à remercier Catherine Zimmermann, Christiane Parmentier, et en particulier Aimeryc Schumacher, Damien Cividini et Hermine Huot pour leurs soutiens techniques. Albert Galy, nos différends m'ont appris beaucoup sur moi.

Merci aussi à tous les autres : le personnel de l'administration pour leur efficacité et grande disponibilité; les nombreux doctorants, nouveaux docteurs et post-doctorants qui m'ont aidée de bien des

manières et de nombreuses fois (des bras pour mes déménagements, des oreilles à l'écoute, des accueils généreux quelques jours chez eux pour me dépanner, etc.); Laurie Reisberg et Pierre-Yves Martin qui, probablement sans s'en rendre compte, ont ponctuellement égayé mes journées avec nos échanges sur des sujets variés.

Et bien sûr, les incontournables, ceux qui ont subi malgré eux les états émotionnels multiples par lesquels je suis passée : mes parents, ma sœur et sa petite famille, mes proches, et, arrivé en cours de route (le chanceux ;)), mon chéri. Mention spéciale pour ma maman, qui m'a offert ses savoureux petits plats au quotidien lors de la rédaction de ce mémoire.

Bref, merci à tous :).

Table des matières

Remerciements.....	4
Chapitre 1: État de l'art.....	9
1.1- Introduction.....	9
1.2- Cycle biogéochimique des terres rares.....	13
1.2.A- Les terres rares: de la roche aux plantes.....	13
1.2.B- Transport des terres rares des rivières jusqu'à la mer.....	17
1.3- Les terres rares, des polluants émergents.....	21
1.4- Le choix d'un traceur adapté.....	25
1.4.A- La mesure des isotopes stables de l'une des terres rares.....	25
1.4.B- Le choix du néodyme (Nd) parmi les terres rares.....	26
1.5- Que sait-on déjà sur le fractionnement des isotopes stables du Nd ?.....	31
1.6- Objectifs de cette thèse.....	35
Chapitre 2: Méthode: développement du protocole analytique.....	37
2.1- Définitions Description des solutions standards.....	37
2.2- Préparation des échantillons.....	39
A.1/- Homogénéisation des échantillons.....	39
A.2/- Dissolution/Digestion des échantillons.....	39
A.2.a/- Séchage des échantillons.....	39
A.2.b/- Digestion.....	40
2.3- Adaptation du protocole analytique.....	43
2.3.A- Mesures élémentaires des REEs ICPMS X-series.....	43
2.3.B- Mesures isotopiques du Nd MC-ICPMS Neptune.....	45
B.1/- MC-ICPMS Neptune: Principe.....	45
B.2/- MC-ICPMS Neptune: Contraintes.....	47
B.2.a/- Correction du fractionnement instrumental.....	47
B.2.b/- Correction des interférences isobariques du samarium.....	49
B.3/- MC-ICPMS Neptune: Protocole de mesure.....	51
B.3.a/- Description du protocole développé.....	51
B.3.b/- Traitement des données mesurées.....	52
B.4/- Vérification de la précision du protocole de mesure.....	54
B.5/- Vérification de la justesse du protocole de mesure.....	55
B.5.a/- Principe d'un ajout dosé.....	55
B.5.b/- Ajout dosé: justesse des mesures avec le MC-ICPMS Neptune.....	56
2.4- Développement du protocole de séparation chimique.....	58
2.4.A- Séparation chimique des REEs avant mesure: Principe.....	58
2.4.B- Séparation chimique des REEs avant mesure: Contrainte.....	61
2.4.C- Mise au point du protocole de séparation chimique.....	64
C.1/- Évolution du rendement du Nd sur colonne Ln Spec et implications.....	65

C.1.a/- Variation du volume d'échantillon chargé.....	65
C.1.b/- Variation de quantité de résine et de proportion relative des REEs.....	66
C.1.c/- Variation de la quantité de Nd chargé.....	68
C.1.d/- Comparaison des résines "couvercles" AG MP-1 et AG1 X8.....	69
C.2/- Évolution du rendement total de la chimie.....	71
2.4.D- Description du protocole de chimie.....	73
2.5- Validation du protocole complet.....	76
2.5.A- Vérification de la précision du protocole complet.....	76
2.5.B- Vérification de la justesse du protocole complet.....	78
B.1/- Ajout dosé: échantillon passé en chimie VS standard normal.....	78
B.2/- Ajout dosé: échantillon et standard passés en chimie.....	80
B.3/- Comparaison des résultats aux valeurs de la littérature.....	80
B.4/- Effet de la durée du stockage d'un échantillon dans du plastique.....	82
2.6- Conclusion.....	83

Chapitre 3: Fractionnement anthropique des isotopes stables du Nd.....85

3.1- Article n°1.....	85
3.1.A- Résumé/Abstract.....	86
3.1.B- Introduction/Introduction.....	86
3.1.C- Matériels et méthode/Materials and method.....	87
3.1.D- Résultats et discussion/Results and discussion.....	91
3.1.E- Remerciements/Acknowledgments.....	98
3.1.F- Références/References.....	99
3.1.G- Informations complémentaires/Supporting information.....	102

Chapitre 4: Fractionnement biologique des isotopes stables du Nd.....107

4.1- Article n°2.....	107
4.1.A- Résumé/Abstract.....	108
4.1.B- Introduction/Introduction.....	109
4.1.C- Echantillons/Samples.....	111
C.1/- Echantillons de fougères et sols collectés.....	111
C.2/- Autres échantillons.....	112
4.1.D- Méthodes analytiques/Analytical methods.....	113
D.1/- Préparation des échantillons.....	113
D.2/- Analyse élémentaire.....	114
D.3/- Séparation chimique avant analyse isotopique.....	114
D.4/- Analyse isotopique du néodyme.....	115
4.1.E- Résultats/Results.....	118
E.1/- Composition élémentaire des fougères et sols.....	118
E.1.a/- Elements majeurs dans les sols et fougères.....	118
E.1.b/- Contenu en REEs des sols et fougères.....	121
E.2/- Résultats sur les isotopes stables du Nd.....	126
4.1.F- Discussion/Discussion.....	128
F.1/- Caractérisation de la nature des variations des isotopes stables du Nd.....	128
F.2/- Origine des variations chimiques dans le profil de sol.....	129

F.3/- Source du Nd dans les fougères.....	131
F.4/- Bilan de masse du système sol-fougère.....	133
F.5/- Fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd, matériels biologiques et sols.....	136
F.5.a/- Fractionnement des isotopes stables du Nd, sols.....	136
F.5.b/- Fractionnement des isotopes stables du Nd, fougères et autres échantillons biologiques.....	137
F.6/- Fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd, produits miniers.....	142
4.1.G- Conclusion/Conclusion.....	143
4.1.H- Références/References.....	146
Conclusions générales.....	151
Références.....	155

Chapitre 1: État de l'art

1.1- Introduction

La biogéochimie est l'étude des processus de transfert des éléments chimiques dans l'environnement. Elle prend en compte les processus géologiques, biologiques, et anthropiques. La particule 'bio-' a un intérêt majeur dans cette discipline car la biologie influe, voire contrôle certains processus géologiques, tels que par exemple la minéralisation (ex. Bower et al., 2015) et le stockage de CO₂ (ex. Ducklow et al., 2001). L'approche couramment utilisée en (bio)-géochimie est l'utilisation de traceurs. Un traceur est un objet chimique (élément, molécule, isotope,...) dont on étudie les variations dans des conditions spécifiques (paramètres variés: température, concentration, milieu, type d'échantillon, processus différents, etc.). Une fois ces variations bien connues, l'analyse de ce traceur dans des échantillons ciblés permet de déduire certains paramètres inconnus. Le choix d'un traceur adapté à ce que l'on cherche à étudier est important.

Dans l'environnement, les éléments peuvent avoir trois grands types de comportements : 1) les éléments mobiles ou solubles (ex. : Na, Mg, K, Cl, Sr, Zn, O, H, ...), 2) les éléments lithogènes ou insolubles (ex.: Al, Th, Ti, les terres rares [REEs], Pb, Ag, Hg, ...), et 3) les éléments nutritifs (ex. : Mg, P, Ca, Si, ...). Ces trois comportements déterminent le potentiel de chacun des éléments à devenir un traceur géochimique. Certains éléments rentrent dans plusieurs catégories, comme par exemple le fer : élément nutritif, possédant deux états redox dont un soluble (Fe²⁺) et un insoluble (Fe³⁺).

Afin d'étudier du matériel géologique (sols, sédiments, roches...) ayant enregistré depuis des milliers voire des millions d'années de très nombreux processus biogéochimiques, le traceur doit respecter plusieurs conditions. Tout d'abord, il faut qu'il ne soit pas sujet à des modifications post-déposition dans les sols ou sédiments. Ceci nécessite l'élimination des éléments solubles comme traceur, étant facilement remobilisés lors des processus de diagenèse. Le choix se porte alors sur un élément insoluble. Il est préférable d'éviter de choisir un nutriment. Dans le cas où le milieu est très pauvre en ce nutriment, la biologie va l'extraire au maximum et aucun fractionnement ne pourra être observé (pour fractionner il faut des réactions incomplètes). De plus, les éléments qui participent à l'activité biologique subissent une remobilisation incessante, ce qui multiplie les paramètres affectant le traceur avant dépôt et complique grandement l'interprétation. Ils peuvent d'ailleurs, comme les éléments solubles, être remobilisés par les organismes dans les sédiments lors de la diagenèse (ex. Deming and Baross, 1993; Posth et al., 2014), oblitérant les informations pré-déposition.

Aussi, pour minimiser les paramètres qui vont modifier le traceur sélectionné, les éléments potentiellement toxiques à des taux naturels sont à écarter (ex. Ni, Ti, Pb, Se, Cr, Cd). Chaque organisme réagit différemment pour contrer un élément toxique (ex. Summers, 2009 et références citées). Cela risque d'affecter l'élément (fractionnement) et donc, s'il est choisi comme traceur, de biaiser les interprétations dans un tel contexte.

Les terres rares, ou REEs pour 'rare earth elements', répondent le mieux à tous ces critères, possédant les qualités de bons traceurs biogéochimiques. Il s'agit d'un groupe de métaux comprenant l'yttrium (Y), et les 15 lanthanides : le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm)¹, le samarium (Sm), l'euprimum (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), le holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), et le lutécium (Lu).

Malgré leur appellation historique de 'terres rares', ces éléments sont relativement abondants dans l'environnement (figure 1), allant de 60 ppm pour Ce à 0,5 ppm pour Lu dans la croûte continentale (tableau 1 page 29). Les REEs sont présentes dans plus de 200 phases minérales (Henderson, 1984; Kanazawa and Kamitani, 2006), dont les phosphates, les oxydes, les carbonates, les silicates ou encore les halides. On les trouve dans les roches mères, les minéraux secondaires, les sédiments et, en moindre proportion, dans les eaux de rivière, les océans, ou encore dans les organismes vivants et les plantes (review Laveuf and Cornu, 2009). Les REEs sont des éléments lithophiles (Goldschmidt, 1937; Bernat, 1975), et par conséquent, extrêmement peu solubles.

Les REEs ont de nombreuses caractéristiques communes qui en font un groupe évoluant ensemble lors de la grande majorité des réactions chimiques. Dans l'environnement, elles existent sous forme d'ions trivalents. Seuls le Ce et l'Eu deviennent respectivement Ce^{4+} dans des conditions oxydantes (> 300 mV à pH 7), et Eu^{2+} dans des conditions extrêmement réductrices (< -350 mV à pH 7 ; Brookins, 1989). Les REEs forment préférentiellement des liaisons ioniques plutôt que des liaisons covalentes (Henderson, 1984).

Les terres rares forment un groupe difficile à séparer chimiquement, cependant, elles présentent des différences de comportement les unes par rapport aux autres qui peuvent provoquer des enrichissements ou appauvrissements. Cela est dû à la diminution progressive du rayon ionique de La à Lu (de 117,2 pm à 100,1 pm ; Shannon, 1976), à l'augmentation de l'électronégativité (de 1,10 à 1,27, échelle de Pauling ; Henderson, 1984), mais aussi aux variations de leur nombre de coordination allant de 6 à 11 (Laveuf and

(1) Pm est un élément n'ayant aucun isotope stable. Il est présent naturellement seulement à l'état de traces dans certains gisements. On trouve par exemple $4 \pm 1 \times 10^{-15}$ g de ^{147}Pm par kilo de minerai au Congo (Attrep and Kuroda, 1968), formé par la fission spontanée de ^{238}U . Par conséquent, Pm ne présente que peu voire pas d'intérêts pour les études environnementales, et n'est donc pas inclus dans ce qui se rapporte aux terres rares dans ce mémoire.

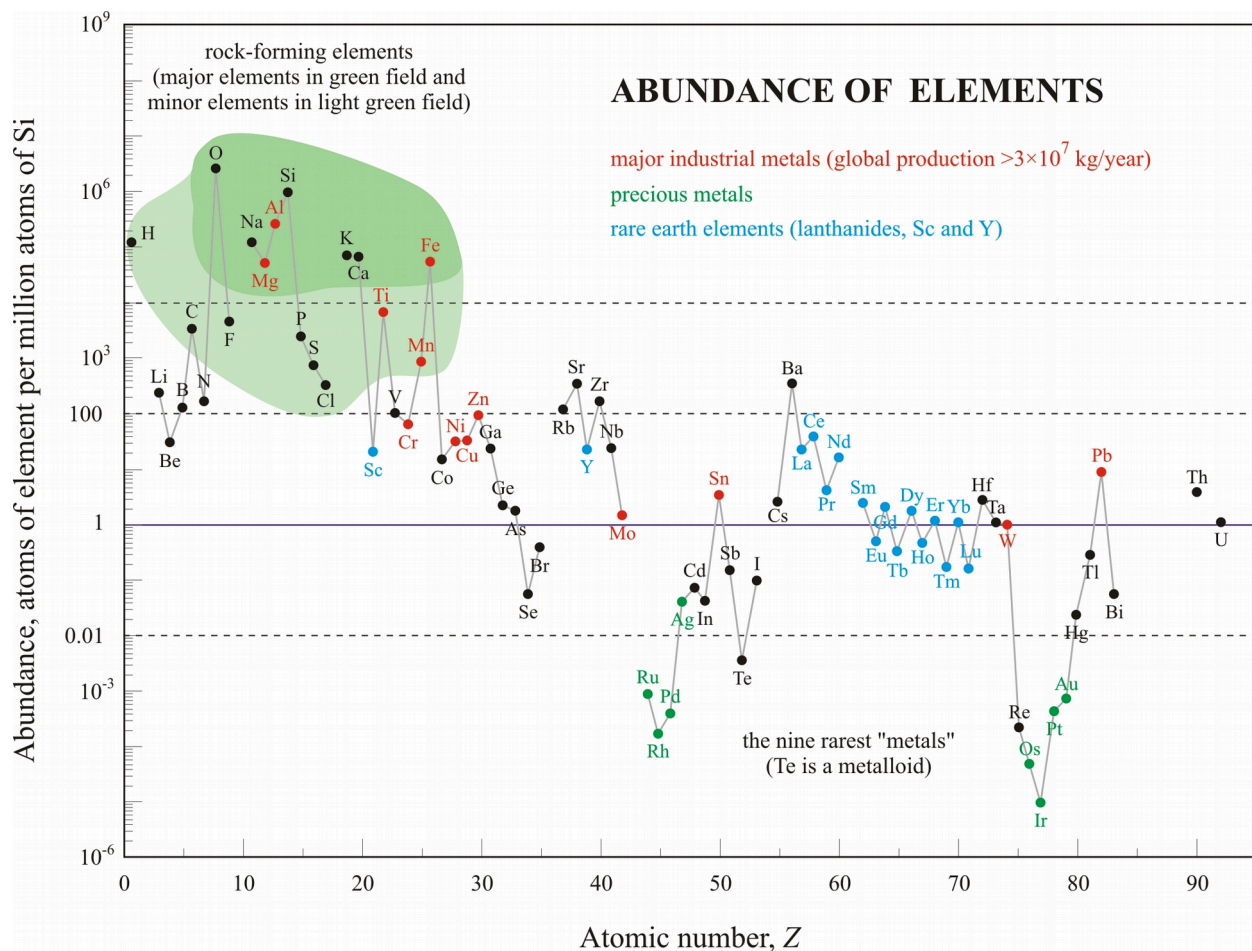


Figure 1: Abondance relative des éléments dans la croûte continentale supérieure en fonction de leur numéro atomique (Haxel et al., 2002).

[modifié par E. Generalic, http://www.periodni.com/rare_earth_elements.html]

Cornu, 2009 et références citées). Ce sont de gros ions, comparables en taille aux ions Na^+ (116 pm) ou Ca^{2+} (114 pm). Les études montrent que l'on peut distinguer dans certains cas 2 sous-groupes : les terres rares légères (LREEs, pour 'light rare earth elements') de La à Gd, et les terres rares lourdes (HREEs, pour 'heavy rare earth elements') de Tb à Lu plus Y ; et dans d'autres cas 3 sous-groupes : les LREEs allant de La à Sm, les terres rares moyennes (MREEs, pour 'medium rare earth elements') de Eu à Tb plus Y, et les HREEs de Dy à Lu. Les LREEs sont plus solubles et moins susceptibles de former des complexes que les HREEs (Goldschmidt, 1937; Henderson, 1984; Cantrell and Byrne, 1987).

Grâce à leurs caractéristiques chimiques communes si fortes ainsi que leurs différences, les scientifiques utilisent les 'spectres de REEs' pour tracer des processus géologiques. Ces spectres se présentent sous la forme d'un graphique avec la liste des terres rares en abscisse, et leurs concentrations en ordonnée. Leurs concentrations sont systématiquement normalisées, le choix de la référence étant déterminant selon ce que l'on cherche à étudier (ex. interpréter les variations de composition entre

végétaux : choisir en référence le sol dont ils se nourrissent ; interpréter les variations de composition des sols : choisir en référence la roche mère dont ils sont issus ; ex. figure 2). Les spectres de REEs ont déjà permis de tracer des événements hydrothermaux (Ling and Liu, 2002 et références citées), des processus de pédogenèse (ex. Aide and Smith-Aide, 2003), d'altération (ex. Braun et al., 1998), de diagenèse (ex. Picard et al., 2002; Chen et al., 2015), et bien d'autres processus encore comme par exemple la formation des phases minérales présentes dans certains gisements (Frietsch and Perdahl, 1995).

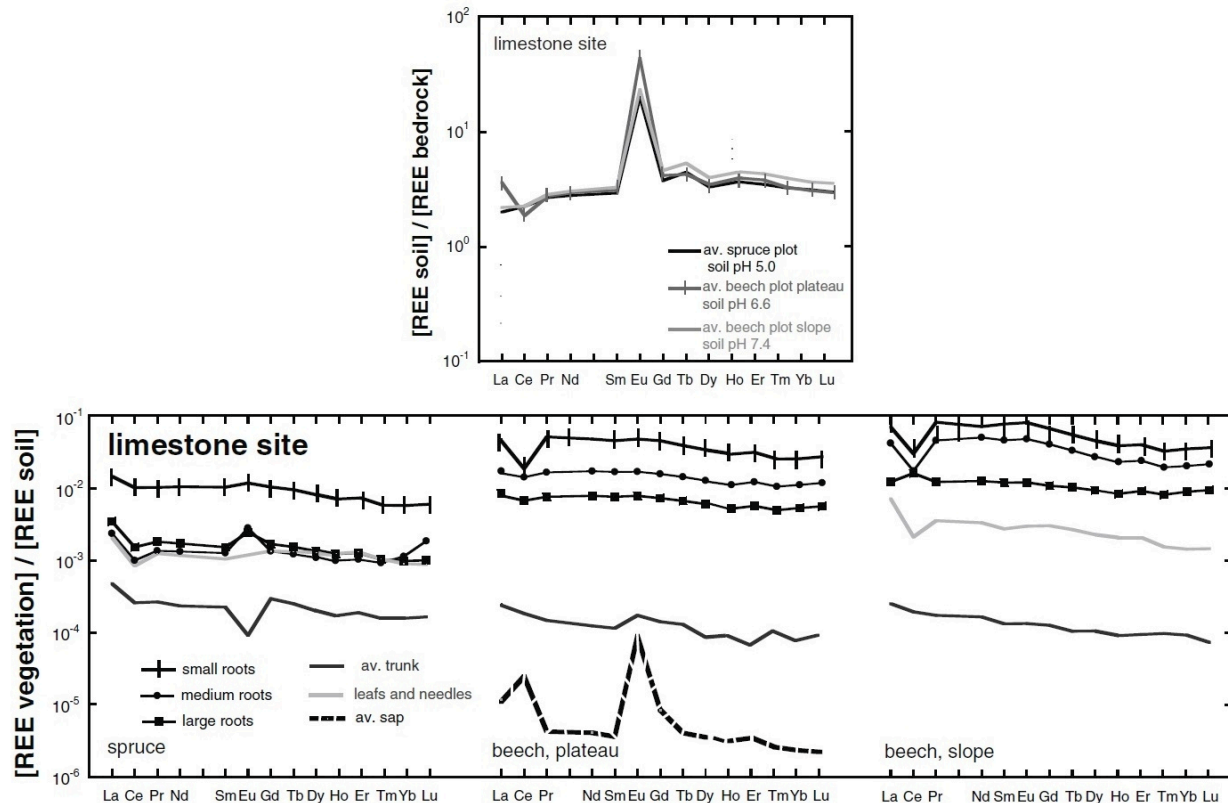


Figure 2: Spectres de distribution des REEs entre le sol et la roche mère locale, puis entre la végétation (épicéas et hêtres) et le sol. Le site calcaire se situe sur un plateau forestier dans le Jura, près de la ville de Cussey-sur-Lison, France. Figure de Brioschi et al. (2013). Les spectres de REEs ne permettent pas de distinguer les processus biologiques des processus purement géologiques.

Une limitation inhérente aux spectres de REEs est qu'à quelques exceptions près, la mesure de leurs concentrations ne renseigne ni sur leurs origines, ni sur leurs flux. Cela est dû au grand nombre de paramètres et processus qui opèrent simultanément ou à des temps différents. Par conséquent, les spectres de REEs ne permettent pas de distinguer les processus biologiques des processus purement géologiques. La comparaison sur plusieurs sites du fractionnement relatif des terres rares entre la roche mère, le sol, et les plantes (ex. figure 2, cas d'un site calcaire ; Brioschi et al., 2013) renseigne seulement sur les quantités d'éléments transférés (enrichissement ou appauvrissement relatif), et non pas sur la nature des processus mis en jeu.

1.2- Cycle biogéochimique des terres rares

La question que l'on peut se poser est comment les REEs peuvent-elles devenir des traceurs de processus biologiques, n'étant pas des nutriments ou micronutriments ? Quelles relations ont-elles avec le vivant ? Dans ce projet de thèse, nous avons cherché des réponses à ces questions par l'étude de la composition isotopique de différentes parties de fougères (feuilles, 'tiges' nommées pétioles, rhizome et racines) et des sols, bordant d'anciens terrils d'une mine de terres rares, sur lesquels ces fougères ont poussé (résultats décrits chapitre 4). Pour mener à bien cette étude, il a fallu dans un premier temps : 1) mettre au point le protocole analytique (chapitre 2) et 2) comprendre quel est l'impact potentiel de processus industriels sur la composition des REEs dans l'environnement (étude d'aimants industriels et de solutions synthétiques ; résultats chapitre 3). Pour comprendre nos résultats, il est nécessaire avant cela de prendre connaissance de ce que révèle la littérature.

1.2.A- Les terres rares: de la roche aux plantes

Sur les bassins versants, l'altération chimique des roches mères entraîne la dissolution progressive des phases primaires. Les terres rares, présentes dans ces nombreuses phases primaires (plagioclase, monazite, etc. ; Braun et al., 1998), sont alors remobilisées. Une partie des REEs peut rester en solution et se retrouver transportée vers les rivières, en particulier s'il y a présence de matière organique sur laquelle elles vont pouvoir s'adsorber (ex. Braun et al., 1998). Cependant, la majorité re-précipitent sur place et vont être incorporées dans les minéraux secondaires (phosphate, kaolinite, etc. ; Braun et al., 1998).

Pour survivre, les plantes et certains organismes ont développé des techniques pour extraire à partir des roches et sédiments les nutriments non présents dans les eaux naturelles. Ils secrètent des acides organiques qui ont pour but de dissoudre les minéraux (phosphates, silicates, etc.), et des composés organiques destinés à complexer (ou 'chélater' ; ex. sidérophores pour chélater le fer) les nutriments essentiels dissous (P, K, Fe, etc. ; ex. Banfield et al., 1999; Liang et al., 2008) puis, les transporter vers les racines. Lors de ces processus, les terres rares, présentes dans les minéraux dissous, sont libérées dans la rhizosphère (sol proche des racines). La matière organique étant chargée négativement, elle possède une forte capacité à complexer les cations (ex. Tyler, 2004a, 2004b; Pourret et al., 2007). Tyler (2004a) explique que la charge ionique d'un élément a plus d'importance que la taille de son rayon ionique dans ce contexte. Les terres rares trivalentes sont donc fortement attirées par la matière organique, bien qu'elles aient un gros rayon ionique. Ainsi, malgré la non nécessité pour les organismes et plantes d'incorporer des REEs, les terres rares complexent sur les molécules organiques et intègrent le vivant (ex. Byrne and Kim, 1990; Stanley and Byrne, 1990; Liang et al., 2008).

Comme détaillé précédemment, les LREEs sont plus solubles et moins susceptibles de former des complexes que les HREEs (Goldschmidt, 1937; Henderson, 1984; Cantrell and Byrne, 1987). Malgré cet effet, certaines études suggèrent que les plantes ne fractionnent pas de façon notable un groupe de terres rares plutôt qu'un autre par rapport au sol (ex. Tyler, 2004b), alors que d'autres montrent des fractionnements légers et différents d'une étude à l'autre (Laveuf and Cornu, 2009 et références citées) et parlent de l'utilisation abusive de l'expression 'aucun fractionnement' observé dans les plantes pour des raisons de conditions analytiques et de choix de normalisation des spectres de REEs (Wytenbach et al., 1998; Ding et al., 2005). Une forte variation dans l'intensité de l'incorporation des terres rares par les plantes est cependant observée. Wytenbach et al. (1998) suggèrent que ce qui provoque ces variations sont la présence dans la rhizosphère de ligands organiques de types différents et en concentrations variées. D'autres études montrent que la complexation des REEs avec la matière organique dépend, en plus du type de ligands organiques, du pH (Pourret et al., 2007), des conditions redox (Eh) (Wang et al., 2001; Grybos et al., 2007), de la présence de ligands inorganiques (Liang et al., 2008 et références citées), de la capacité d'échange cationique (CEC), ou encore de la présence d'oxydes de Fe et de Mn dans la rhizosphère (Laveuf and Cornu, 2009 et références citées). Tyler (2004b) ajoute que l'incorporation des REEs est peu corrélée à la concentration totale de ces éléments dans le sol, mais davantage à l'acidité du sol.

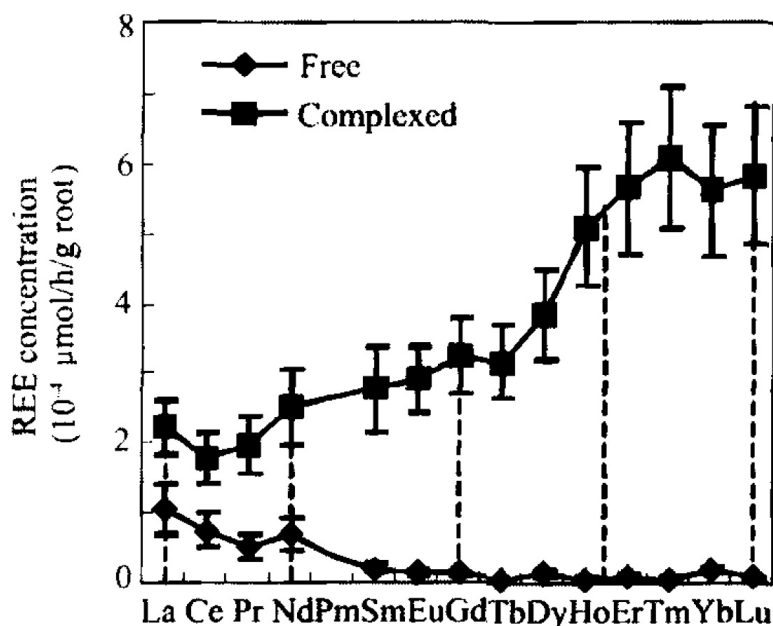


Figure 3: Spectres de la distribution des terres rares entre les ions libres et les REEs complexées dans la sève du xylème (tissu conducteur de la sève depuis les racines vers les feuilles) du blé. La majorité des REEs dans la sève sont complexées à des ligands organiques et montrent un enrichissement en HREEs. Données de S. Ding et al. (2006); figure de Liang et al. (2008).

Une fois incorporées par les plantes, les terres rares sont présentes en faible proportion sous forme d'ions libres. En effet, dans la sève du xylème (sève ascendante) du blé par exemple (figure 3 ; S. Ding et al., 2006; Liang et al., 2008), on constate que les terres rares sont en grande majorité complexées à des ligands organiques. Les ions libres sont surtout des LREEs, tandis que les terres rares complexées sont majoritairement des HREEs. La majorité des REEs complexées sont 1) soit fixées à la paroi des cellules, pouvant difficilement y entrer ; 2) soit précipitées avec des phosphates entre les cellules ; 3) soit adsorbées sur la membrane des cellules (Liang et al., 2008 et références citées). Certaines macromolécules ont aussi été retrouvées associées avec des terres rares comme par exemple des protéines, de la cellulose ou même de l'ADN (Liang et al., 2008 et références citées).

Les terres rares ne sont pas essentielles au bon fonctionnement de l'activité biologique, mais ce n'est pas pour autant que leur incorporation n'ait aucun effet sur le vivant. Pagano et al. (2015) résument les avancées de la recherche dans le domaine de l'écotoxicologie des REEs, et soulignent les nombreux inconnus restants. L'exposition à une forte concentration de terres rares peut conduire à des problèmes de

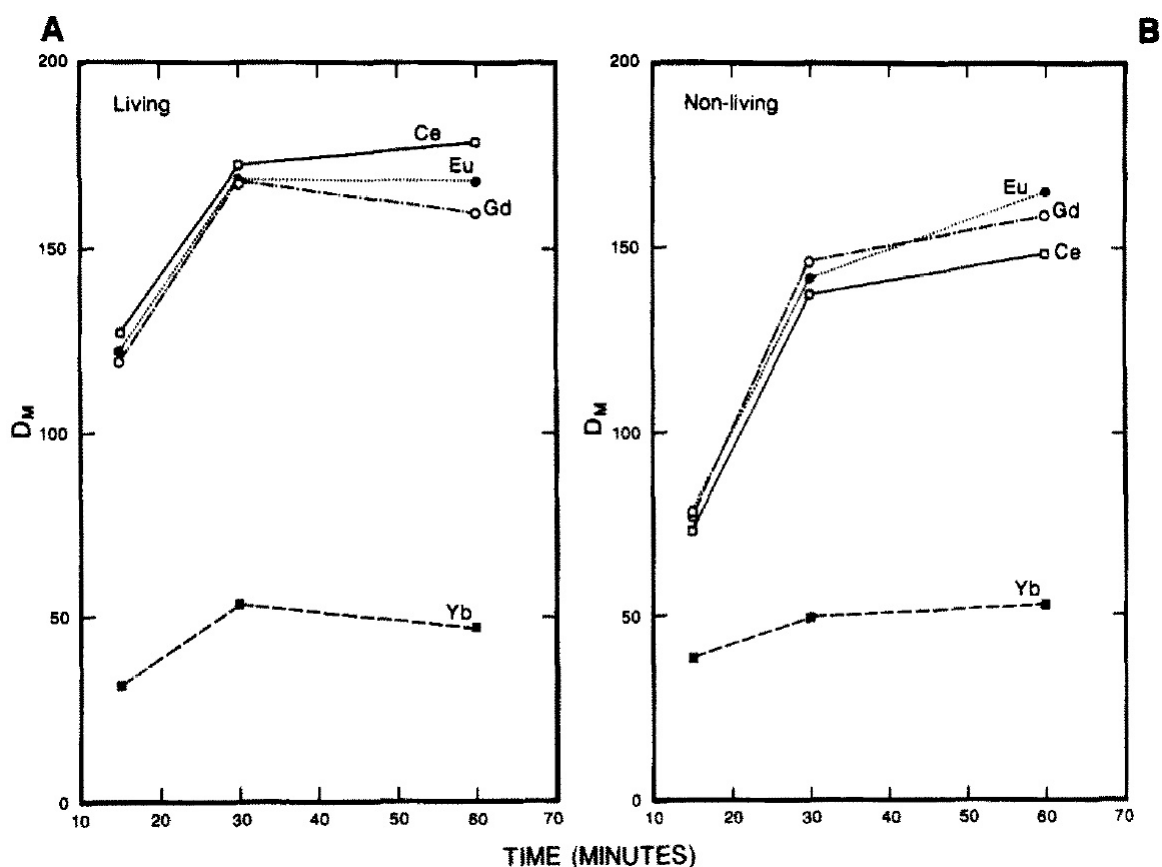


Figure 4: Comparaison des coefficients de distribution des terres rares (D_M) entre une algue *ulva lactuca* en vie (A) et morte (B). D_M : coefficient de distribution solide/liquide: $(\text{mol/kg dans l'algue})/(\text{mol/kg en solution}) = \text{kg en solution/kg dans l'algue}$. Figure de Byrne and Kim (1990). Les résultats sont équivalents que l'algue soit vivante ou morte.

santé chez l'homme (problèmes respiratoires, etc.), de stress oxydant comme testé sur des plantes, animaux et cellules humaines (surproduction d'espèces réactives oxygénées ou ROS pour 'reactive oxygen species' comme O_2^- et H_2O_2 qui agressent les constituants des cellules ; ex. Wang et al., 2011) ou des effets cytogénétiques (anomalies chromosomiques ; Pagano et al., 2015 et références citées). De plus, la combinaison d'un fort taux de REEs et de l'acidification des sols est beaucoup plus toxique que les deux effets individuels.

Cependant, les REEs ont, à faible concentration, des effets stimulants sur le développement des plantes et organismes, justifiant l'utilisation d'engrais à base de terres rares (Ouyang et al., 2003). Le fait d'avoir des effets stimulants à faible dose et toxiques à haute concentration est appelé effet hormétique (Pagano et al., 2015 et références citées ; Calabrese and Baldwin, 2003a, 2003b). Étant donné leur faible bio-disponibilité, les REEs sont donc naturellement neutres ou stimulantes une fois incorporées par les plantes et organismes. Une pollution humaine peut provoquer une sur-concentration en terres rares, et induire d'éventuels effets toxiques.

Un autre type de processus peut lier les terres rares à certains végétaux (ici l'algue *ulva lactuca*) : l'adsorption des REEs à la surface des substrats organiques (Byrne and Kim, 1990; Stanley and Byrne, 1990), ou la complexation à la surface de molécules organiques (Byrne and Kim, 1990). En effet, Stanley and Byrne (1990) ont immergé l'algue dans de l'eau de mer en faisant varier le pH et la spéciation des REEs. Leurs résultats montrent qu'il n'y a pas de différence significative concernant les terres rares lorsque l'algue est en vie ou bien morte (figure 4 ; Byrne and Kim, 1990; Stanley and Byrne, 1990), confirmant que les REEs se lient à l'algue *ulva lactuca* par des processus majoritairement passifs (adsorption ou complexation de surface) lors de la durée d'exposition aux solutions expérimentales (de 15 min à 60 min, figure 4 ; hypothèse de Stanley and Byrne, 1990).

Les expériences sur l'algue *ulva lactuca* (Byrne and Kim, 1990; Stanley and Byrne, 1990) montrent que ce sont les paramètres du milieu qui contrôlent l'adsorption et la complexation à la surface de matériel organique. On peut remarquer (figure 5) que les REEs ont des constantes de complexations différentes de plusieurs ordres de grandeur selon les molécules organiques mises en jeu, et que les HREEs complexent davantage que les LREEs. À l'inverse (Byrne and Kim, 1990), les LREEs sont préférentiellement adsorbées sur la majorité des surfaces marines (calcite, aragonite, algue *ulva lactuca*, goethite, etc.) par rapport aux HREEs, excepté sur les surfaces silicatées. Une fine pellicule organique sur des phases silicatées suffit à reproduire le même comportement que pour les autres surfaces : les LREEs sont préférentiellement adsorbées, ce qui correspond au comportement typique des terres rares sur une surface riche en matière organique (Byrne and Kim, 1990).

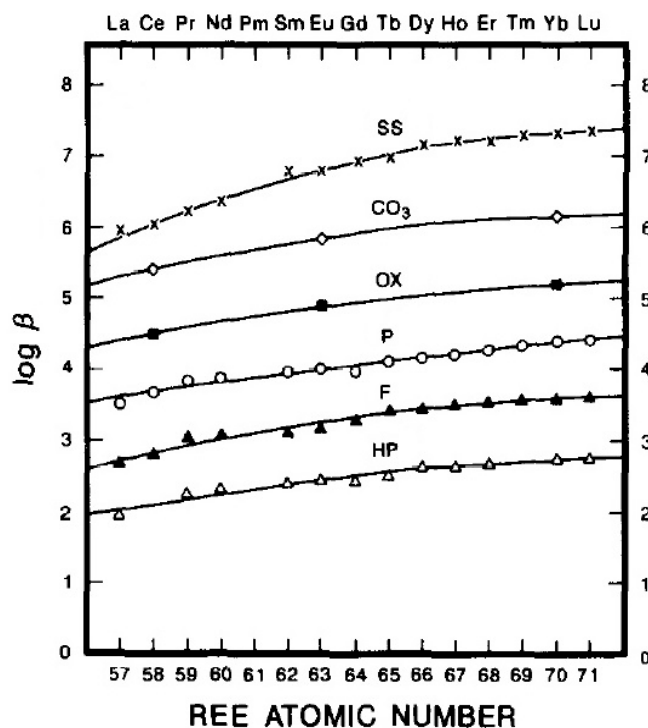


Figure 5: Constante de complexation β en fonction du numéro atomique des REEs. Complexation des REEs avec des molécules organiques: 5-sulfosalicylate SS (Martell and Smith, 1977), carbonate CO₃ (Cantrell and Byrne, 1987), oxalate OX (Cantrell and Byrne, 1987), picolinate P (Thompson, 1964), fluoride F (Walker and Choppin, 1967), et DL-2-hydroxopentanoate HP (Martell and Smith, 1977). Figure de Byrne and Kim (1990). Les valeurs très élevées de β (échelle log) montrent la forte capacité des terres rares à complexer passivement avec des molécules organiques. Aussi, la complexité des molécules organiques a pour conséquence une variabilité de 4 ordres de grandeurs sur la constante de complexation des REEs.

1.2.B- Transport des terres rares des rivières jusqu'à la mer

Comme détaillé précédemment, une fois remobilisées par l'altération chimique ou biologique des roches et sédiments, une partie des terres rares se retrouvent transportées vers les rivières, puis vers l'océan. Les REEs sont presque insolubles mais ce 'presque' les rends particulièrement intéressantes à étudier dans les milieux aqueux.

Parmi les terres rares, les LREEs sont plus solubles que les HREEs. Ces dernières, une fois en solution (eau douce ou salée) vont préférer complexer avec des ligands (organiques ou inorganiques) plutôt que de s'adsorber sur des particules solides (organiques ou inorganiques). Ainsi, dans l'eau de mer (ex. Stanley and Byrne, 1990, *ulva lactuca*) ou dans l'eau douce (ex. Sholkovitz and Elderfield, 1988), les LREEs vont préférentiellement s'adsorber sur les substrats, enrichissant la phase particulaire et appauvrissant la phase dissoute, tandis que les HREEs, déjà assez stables avec leurs complexes, restent davantage en phase dissoute.

Plusieurs études ont tenté de déterminer le poids relatif du rôle de la matière organique et de celui des oxydes de fer et de manganèse dans le transport et le fractionnement des REEs par les rivières. Lorsque de la matière organique est présente en grande quantité (acides humiques, etc.), les terres rares deviennent beaucoup plus mobiles dans les sols (Braun et al., 1998). La matière organique devient le porteur majeur des REEs dans l'eau (ex. Elderfield et al., 1990 et références citées; Dia et al., 2000), tout comme pour l'aluminium (Lind and Hem, 1975; Viers et al., 1997). Les oxydes aident aussi à augmenter la mobilité des REEs. Les REEs libres et les REEs complexées à la matière organique s'adsorbent sur les oxydes de fer et de manganèse en suspension (Davranche et al., 2004, 2005). Les REEs sous forme d'ions libres fractionnent les uns par rapport aux autres lors de l'adsorption sur ces oxydes métalliques (Davranche et al., 2004, 2005). Les REEs complexées à des acides humiques ne fractionnent pas : l'adsorption se produit entre les molécules organiques et les oxydes, les terres rares n'intervenant pas (comme le sac à dos d'un voyageur qui suit passivement les actions de son porteur ; Davranche et al., 2004, 2005). D'après ce résultat, le contrôle de l'adsorption des REEs est fait en très grande partie par la matière organique (Davranche et al., 2008), donnant entre autre moins de poids à l'effet du pH. Cependant, Steinmann and Stille (2008) obtiennent une conclusion différente. Ils n'observent pas de lien entre le comportement des REEs et la matière organique dans leur cas. Ils soulignent davantage l'importance des colloïdes de Fe sur le fractionnement des REEs. La faible quantité de carbone organique dissous (COD ou 'DOC' pour 'dissolved organic carbon') ou/et la bonne oxygénation des eaux analysées (pouvant favoriser la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe), sont deux explications possibles à ce résultat d'après Steinmann and Stille (2008). Plusieurs études montrent que les LREEs sont préférentiellement associées aux colloïdes de Fe dans les rivières, et les HREEs aux colloïdes organiques (Pokrovsky and Schott, 2002; Andersson et al., 2006; Pokrovsky et al., 2006).

Le transport sous forme dissoute ou colloïdale, pour la grande majorité des REEs, s'arrête au niveau des estuaires (nom générique de l'embouchure des fleuves). Les zones de mélange entre l'eau douce et l'eau de mer jouent le rôle de filtre chimique vis-à-vis des apports continentaux en ions dissous vers l'océan. Dans l'eau douce, les fines particules sont en suspension grâce à leur charge électrique de surface qui les maintient à distance les unes des autres. L'augmentation de la salinité neutralise ces charges électriques par les ions en solution et entraîne la floculation des particules sous l'effet des forces de Van der Waals. A ce moment, certains éléments chimiques sont adsorbés sur les particules, comme par exemple le Pb et le Fe. Puis, les particules sédimentent sous l'effet de leur poids (figure 6) (Roy-Barman and Jeandel, 2011).

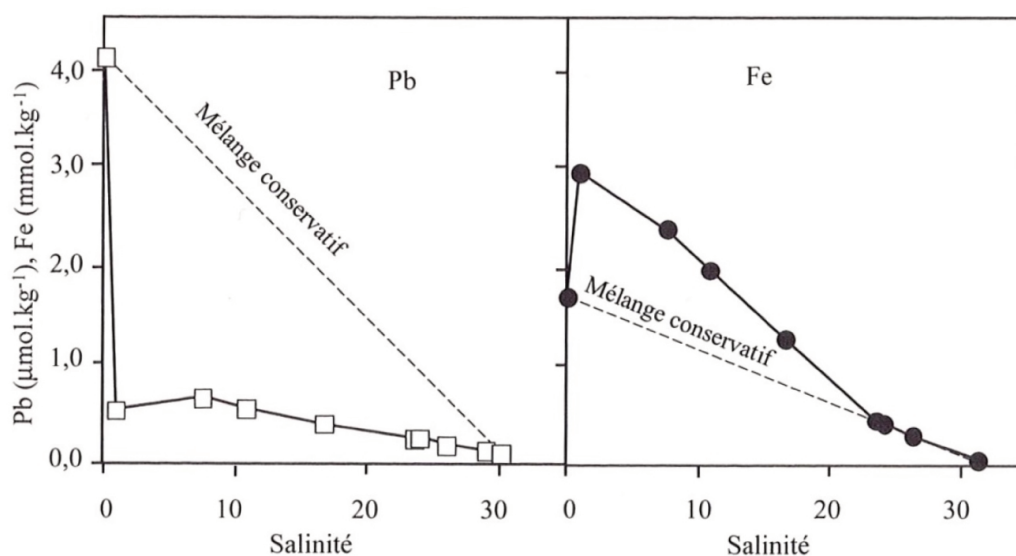


Figure 6: Comportement du plomb et du fer dissous dans un estuaire. Dès l'arrivée de l'eau douce dans l'estuaire, Pb est éliminé par adsorption sur des particules qui sédimentent. Au contraire, du fer est remis en solution par la dissolution de minéraux transportés par la rivière ou de sédiments remis en suspension par les courants de marée. Figure de Roy-Barman and Jeandel (2011), p. 62; modifiée d'après Braungardt et al. (2003).

Étant fortement lié aux particules de Fe (figure 6), les REEs ont un comportement équivalent lors du mélange de l'eau douce et de l'eau salée. Plusieurs études montrent que les terres rares sont extraites de l'eau à grande échelle, et très rapidement, au niveau de la zone de faible salinité des estuaires (Elderfield et al., 1990 et références citées). En effet, dans tous les cas considérés plus de 70% des REEs sont extraites à une salinité de seulement 5 ‰ (salinité de l'eau de mer : ~35 ‰).

Les terres rares sont majoritairement associées aux colloïdes dans la plupart des rivières (Elderfield et al., 1990), et ces colloïdes sédimentent dans les estuaires. Les REEs qui ne sédimentent pas et continuent leur chemin sont celles présentes en phase dissoute dans l'eau douce. Ceci explique pourquoi les caractéristiques des spectres de REEs de l'eau de mer sont très similaires aux spectres de la phase dissoute des rivières (Elderfield et al., 1990 et références citées). Les colloïdes jouent donc un rôle majeur sur la chimie des REEs dans les rivières et les estuaires. Par ailleurs, les terres rares dissoutes dans les rivières sont considérées comme la source principale de Nd des océans (Frank, 2002).

La sédimentation des colloïdes au niveau des estuaires peut provoquer la co-précipitation d'oxydes de Fe, de Mn et de Fe-Mn incorporant des REEs. Des expériences montrent que cette co-précipitation peut fractionner les REEs (ex. Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001). Malgré les nombreuses études sur la question (Laveuf and Cornu, 2009 et références citées), les paramètres contrôlant l'incorporation des terres rares dans les oxydes de Fe, de Mn et de Fe-Mn sont encore mal connus.

Or, parmi les paramètres qui agissent à tous les niveaux sur le cycle biogéochimique des terres rares, la question de l'impact des activités humaines se pose. La compréhension du cycle global de presque tous les éléments nécessitent désormais de prendre en compte le paramètre anthropique, qui influe de plus en plus l'environnement (continental comme océanique). Qu'en est-il actuellement pour les terres rares ?

1.3- Les terres rares, des polluants émergents

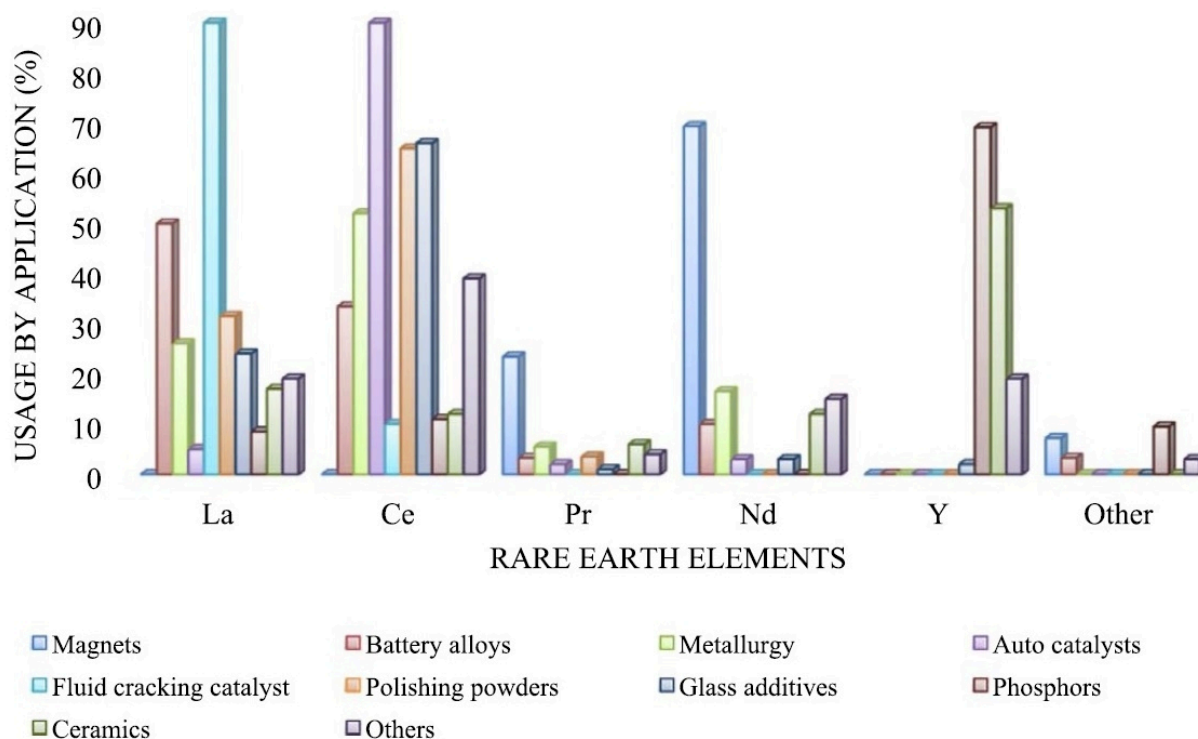


Figure 7: Domaines d'application des terres rares (en % par domaine). Données de Binnemans et al. (2013); figure de Dutta et al. (2016). On remarque que le Nd est principalement utilisé pour fabriquer des aimants.

Les terres rares sont depuis peu considérées comme des polluants émergents. La demande en terres rares est de plus en plus grande (figure 7 et 8) et entraîne l'augmentation de la production minière de façon exponentielle (Haxel et al., 2002). Les terres rares ont un rôle important à jouer dans la transition énergétique (aimants permanents dans les éoliennes [~8000 tonnes de REEs utilisées dans le monde en 2014 ; Nd, Pr, Dy], lampes au phosphore [Y, Eu, Tb], batteries rechargeables pour les voitures hybrides [10 à 15 kg de La par véhicule ; Van Gosen et al., 2014], et etc.). Elles sont aussi exploitées à des fins industrielles (aimants de lecteur de disques de DVD ou de disque dur d'ordinateur [Nd], lentilles d'appareil photo [La]), à des fins médicales (agents de contraste pour l'Imagerie à Résonance Magnétique IRM [Gd]), pour l'agriculture (engrais [Ce, La]), ou encore comme constituant de matériel militaire. Toutes ces applications (figure 7) ne font que croître avec le temps (figure 8 ; Weber and Reisman, 2012).

La Chine contrôle 98 % de la production mondiale de REEs (Chakhmouradian and Wall, 2012), ce qui est stratégiquement difficile pour les autres pays. La raison n'est pas la présence de davantage de REEs dans ce pays par rapport au reste du monde, mais la difficulté d'exploitation des mines de REEs : « Les

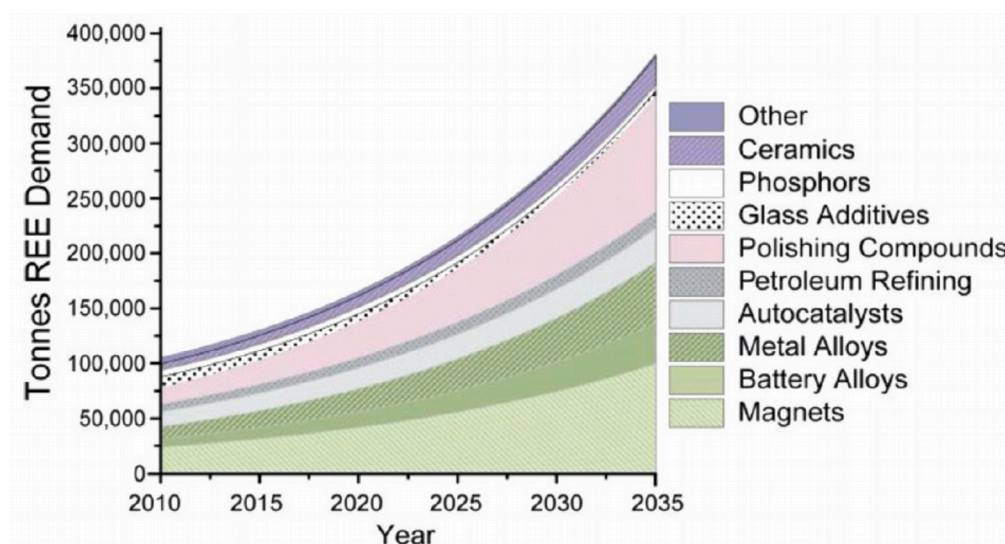


Figure 8: Projection (en tonnes) de la demande croissante en terres rares par domaine d'application, à partir des observations des évolutions passées. Figure de Alonso et al. (2012) La demande en Nd pour fabriquer des aimants pourrait être multiplié par 4 d'ici 2035 par rapport à 2010.

minerais de terres rares sont minéralogiquement et chimiquement complexes, et généralement radioactifs » (Long et al., 2010) ce qui pose des problèmes écologiques et des problèmes de santé lors de l'extraction du minerai et de son raffinement (Paul and Campbell, 2011). Les polluants qui en découlent sont multiples (radionucléides, métaux variés, acide sulfurique, etc. ; Paul and Campbell, 2011) et, même si elles sont peu mobiles, il y a les terres rares.

Certaines terres rares ont déjà été identifiées dans l'environnement comme étant d'origine anthropique. La figure 9 montre des spectres de REEs dans les eaux du Rhin en Allemagne. On y observe des anomalies positives en La, Sm et Gd. Cette anomalie de Gd est causée par des rejets d'agents de contraste utilisés en médecine pour les IRMs (Imagerie par Résonance Magnétique). Le La d'origine anthropique de cette même figure a pour source une industrie produisant des catalyseurs pour raffiner le pétrole. Et le Sm est rejeté par une source industrielle située à 250 km en amont de Leverkusen, qui est le lieu de prélèvement des eaux de la figure 9. On trouve des pollutions en REEs dans les rivières, les lacs et sur les côtes européennes (ex. Bau and Dulski, 1996; Kulaksız and Bau, 2011, 2013), mais aussi au Japon et aux USA (Nozaki et al., 2000; Verplanck et al., 2005).

Dès à présent, grâce aux anomalies (inexplicables naturellement) dans les spectres de terres rares, on est donc capable de détecter certaines de ces pollutions anthropiques. Cependant, comme le montre la simulation d'une pollution en Nd sur la figure 10, les spectres de REEs ne suffisent pas toujours. L'anomalie en Nd simulée est invisible lorsque la concentration en REEs du matériel touché (sédiments

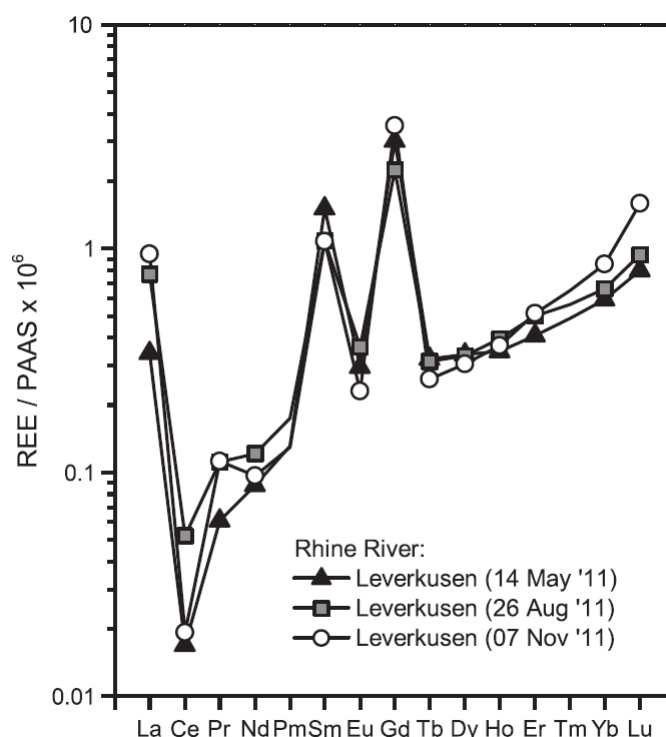


Figure 9: Spectres de terres rares d'échantillons d'eau de la rivière du Rhin (Allemagne). La quantité de REEs est normalisé au PAAS (Post Archean Australian Shale; (McLennan, 2001), représentant la composition moyenne des roches de la croûte continentale). Les échantillons ont été prélevés lors d'une période de faible écoulement de la rivière en 2011. Leverkusen est un lieu situé à 250 km en aval de la source de pollution industrielle en Sm. Figure de Kulaksız and Bau (2013).

organiques, oxydes...) est très grande par rapport à la concentration du polluant (exemple figure 10 avec une anomalie arbitraire de 2 ppm de Nd).

De plus, les spectres de REEs, comme expliqué précédemment (partie 1.1), ne renseignent ni sur l'origine des terres rares, ni sur leurs flux, mais seulement sur les quantités d'éléments transférés (enrichissement ou appauvrissement relatif). Par conséquent, les spectres de REEs ne permettent pas de distinguer systématiquement les processus naturels des processus anthropiques, de même que les processus biologiques des processus purement géologiques.

L'extraction, le traitement et l'utilisation des REEs ont des implications sur l'environnement qui sont encore majoritairement méconnues (ex. Pagano et al., 2015). **Étudier le cycle biogéochimique des terres rares est donc essentiel pour pouvoir déterminer quelles sont les conséquences de ces polluants émergents.** Le choix d'un traceur adapté est pour cela nécessaire.

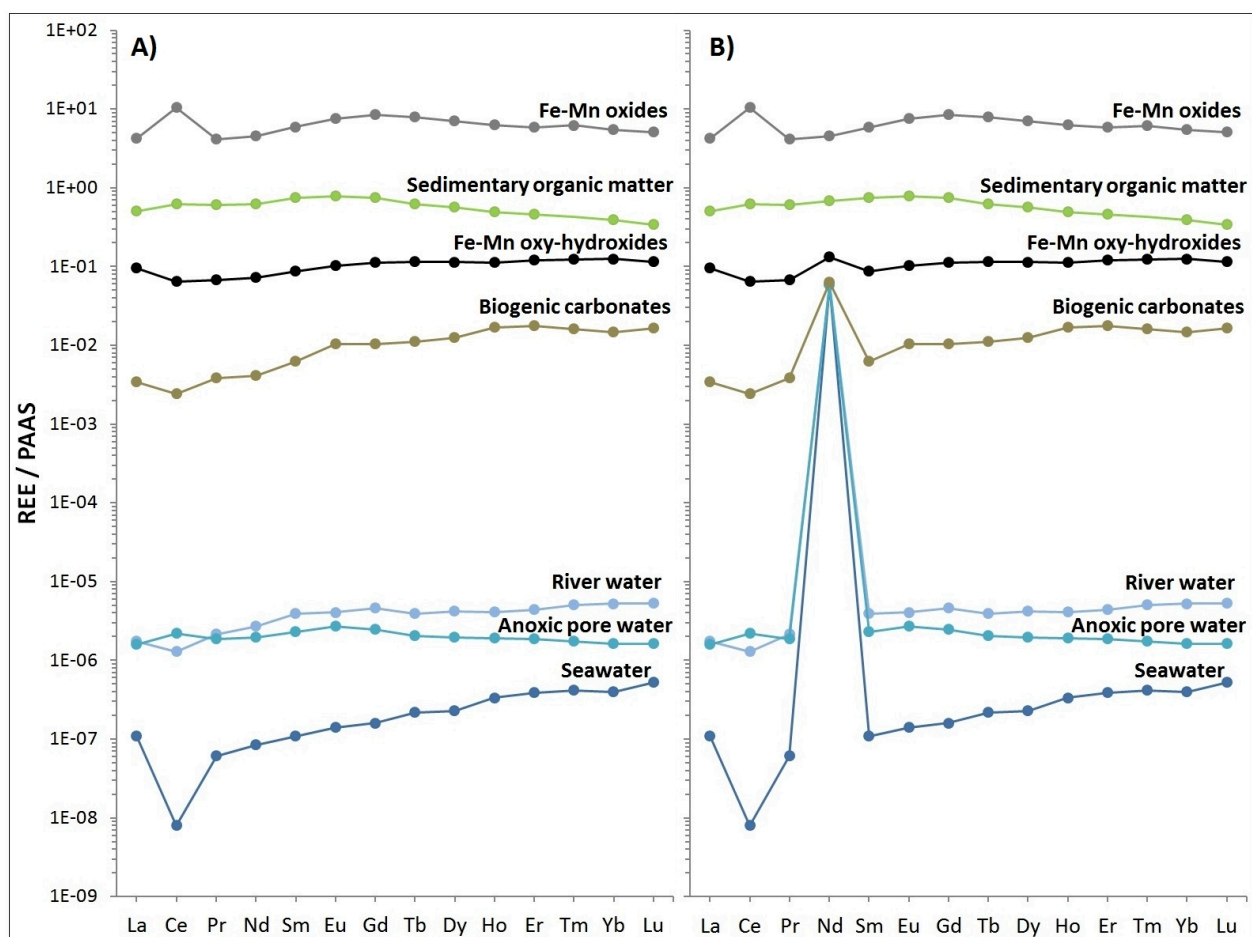


Figure 10: Spectres de terres rares normalisés au PAAS (Post Archean Australian Shale; (McLennan, 2001), représentant la composition moyenne des roches de la croûte continentale) pour différents types d'échantillons naturels. A) Données de Freslon et al. (2014). B) Données de Freslon et al. (2014) avec l'ajout d'une hypothétique pollution de 2 ppm de Nd. On constate que les spectres de terres rares ne suffisent pas à détecter la pollution simulée en Nd dans certains échantillons.

1.4- Le choix d'un traceur adapté

1.4.A- La mesure des isotopes stables de l'une des terres rares

Comment distinguer les processus naturels des processus anthropiques, et les processus biologiques des processus géologiques ? Les traceurs isotopiques permettent de répondre à ce type de question.

Un outil couramment employé dans de nombreuses études est la mesure de l'isotope radiogénique ^{143}Nd . Il se forme par la désintégration radioactive de l'isotope ^{147}Sm . La demi-vie de cette réaction est de 107×10^9 ans (Kossert et al., 2009). La notation $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ est régulièrement utilisée (début de la notion d' ε , Papanastassiou et al., 1977). Il s'agit de la déviation du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ d'un échantillon par rapport au CHUR (CHondritic Uniform Reservoir), comme suit:

$$\varepsilon^{143}\text{Nd} = \left\{ \frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{éch}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right\} \times 10^4$$

Le CHUR représente la composition isotopique moyenne de la Terre. L' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ permet d'estimer l'âge des roches et minéraux par le biais du traçage d'isochrones (DePaolo and Wasserburg, 1976; Lugmair and Marti, 1978). On parle de fractionnement indépendant de la masse du néodyme.

La demi-vie du ^{147}Sm est si grande qu'à l'échelle des études environnementales (de l'ordre de quelques millions-milliers d'années) la concentration en ^{143}Nd d'un échantillon peut être considérée constante. Ainsi, le néodyme d'un échantillon qui a été "déplacé" dans l'environnement (ex. déplacement physique de matière par l'eau, le vent, etc. ou chimique par dissolution, précipitation, etc.) va conserver le même $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ que la roche mère d'où il provient. L' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ se transforme dans ce cas en traceur de sources. Par exemple, l' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ permet de tracer le chemin suivi par le néodyme depuis le continent via les rivières jusqu'aux océans (ex. Piepgras et al., 1979; Goldstein and Jacobsen, 1987; Frank, 2002, review). Il permet de tracer la source du Nd d'objets variés (roches magmatiques, ex. O'nions et al. (1977); sédiments et aérosols, ex. Grousset et al. (1988); arbres, ex. Guéguen et al. (2012); etc.). C'est cette propriété conservative de l' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse.

Parmi les autres terres rares, il existe un autre traceur radiogénique: l' $\varepsilon^{138}\text{Ce}$ ($\varepsilon^{138}\text{Ce} = [(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{échantillon}} / (^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$). Cet outil permet d'estimer l'âge des anomalies en cérium dans les roches et sédiments (ex. Hayashi et al., 2004; Doucelance et al., 2014). Le ^{138}Ce (seulement ~0.25 % du Ce total) est produit par la désintégration du ^{138}La (0.09 % du La total) avec une demi-vie de 292.5×10^9 ans (Tanimizu, 2000).

Mesurer les isotopes radiogéniques du Nd ou du Ce permet de dater des événements et peut servir de traceur de sources. En revanche cela ne permet pas, tout comme les spectres de REEs, de renseigner sur la nature des processus mis en jeu dans les échantillons mesurés. Par conséquent, il est nécessaire de développer un nouvel outil pour étudier le cycle biogéochimique des terres rares.

Dans la littérature, un outil pour tracer les processus a déjà largement fait ses preuves : la mesure du fractionnement des isotopes stables d'un élément (ex. carbone C, azote N, soufre S, Peterson and Fry, 1987, review ; zinc Zn, cuivre Cu, Albarède, 2004, review ; oxygène O, Ruben et al., 1941; Epstein and Mayeda, 1953). Les isotopes stables ont une signature qui dépend à la fois de la source et des processus que subit l'élément.

Par conséquent, pour mener à bien ce projet de thèse, on souhaite mesurer le fractionnement des isotopes stables de l'une des terres rares. La question qui se pose désormais est : quelle terre rare choisir ?

1.4.B- Le choix du néodyme (Nd) parmi les terres rares

Les écarts de masse entre les isotopes d'un même élément sont à l'origine de propriétés physico-chimiques légèrement différentes (vitesse de réaction, constante d'équilibre, ...). Cela provoque des modifications de l'abondance relative des isotopes de cet élément d'un échantillon à l'autre. Cet effet est appelé 'fractionnement des isotopes stables', ou 'fractionnement dépendant de la masse'. Mesurer la composition isotopique d'un élément permet alors de retracer une partie de l'histoire d'un échantillon dans l'environnement (traçage des sources et des processus). Par exemple, le fractionnement des isotopes stables de l'oxygène renseigne sur les différentes sources de l'eau (mer, pluie, rivière, fonte de glace, etc. ; ex. Epstein and Mayeda, 1953; Khatiwala et al., 1999), sur le fonctionnement de certains processus abiotiques (Cohn and Urey, 1938), ou encore de processus biologiques (Ruben et al., 1941).

Mesurer le fractionnement des isotopes stables oui, mais de quelle terre rare ?

Pour effectuer la mesure d'un rapport isotopique, il est nécessaire que l'élément sélectionné possède plusieurs isotopes. Y, Pr, Tb, Ho et Tm n'en possédant qu'un seul, ils ne conviennent pas. Il reste La (2 isotopes), Ce (4 isotopes), Nd (7 isotopes), Sm (7 isotopes), Eu (2 isotopes), Gd (7 isotopes), Dy (7 isotopes), Er (6 isotopes), Yb (7 isotopes) et Lu (2 isotopes) (tableau 1 page 29). Ce et Eu possèdent deux degrés d'oxydation (Ce^{3+} et Ce^{4+} ; Eu^{2+} et Eu^{3+}). On choisit par conséquent de les enlever des traceurs potentiels, puisque leur second degré d'oxydation ajoute une variabilité non souhaitable dans le cadre de cette étude.

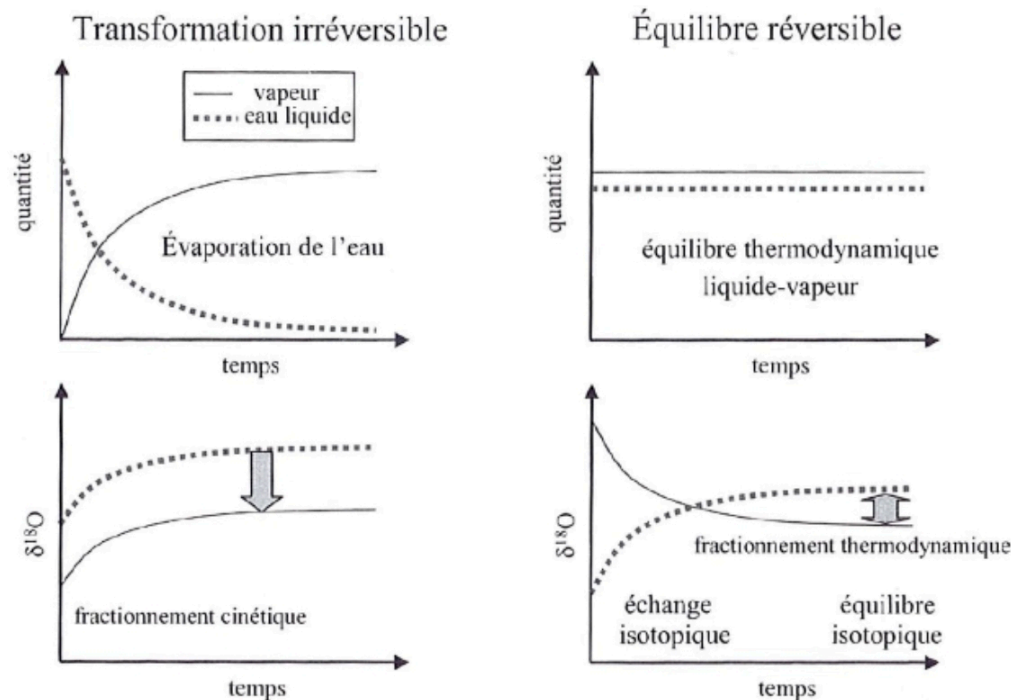


Figure 3.2. Effet de la réversibilité sur les fractionnements isotopiques entre l'eau et la vapeur d'eau.

Durant l'évaporation irréversible de l'eau, les fractionnements isotopiques eau-vapeur sont dus aux effets cinétiques. Quand de l'eau est mise au contact avec de la vapeur (équilibre thermodynamique), l'échange isotopique permet d'atteindre un équilibre isotopique qui est déterminé par les fractionnements thermodynamiques.

Figure 11: Distinction entre un fractionnement isotopique produit par une transformation cinétique et un fractionnement produit à l'équilibre thermodynamique. Exemple du processus d'évaporation de l'eau. $\delta^{18}\text{O}$ (en ‰) correspond au fractionnement des isotopes stables de l'oxygène. $\delta^{18}\text{O} = \{((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{échantillon}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW PDB}}) - 1\} \times 1000$, où SMOW PDB est le Standard Mean Ocean Water (eau de mer synthétique représentant la moyenne de l'océan) Pee Dee Belemnite (coquille fossile de bélemnite provenant de la formation géologique de Pee Dee). Figure de Roy-Barman and Jeandel (2011).

Les variations des isotopes stables tracent non seulement la source de l'élément, mais aussi les processus mis en jeu. Or, pour un même processus on peut avoir deux types de fractionnement isotopique : un fractionnement cinétique ou un fractionnement thermodynamique (ou 'à l'équilibre'), chacun caractéristique de paramètres spécifiques qui contrôlent le processus. Le cas de l'évaporation de l'eau est présenté figure 11. La composition isotopique de l'eau liquide et de la vapeur d'eau évoluent de façon irréversible dans le cas d'un fractionnement cinétique, et de façon réversible dans le cas d'un équilibre thermodynamique. Des études récentes (Young et al., 2002; Hayles et al., 2017) montrent qu'à partir de la mesure de 3 isotopes d'un même élément, on peut en déduire si on a affaire à un fractionnement cinétique ou thermodynamique. La pente d'une droite, avec en x la déviation isotopique

(linéarisée) entre un isotope n°1 et n°2 par rapport à une référence, et en y entre un isotope n°3 et le n°2, est différente dans le cas où les échantillons ont subi un fractionnement cinétique ou thermodynamique (Young et al., 2002; Hayles et al., 2017). Ainsi, un minimum de 3 isotopes étant nécessaire pour distinguer ces 2 types de fractionnement isotopique, ceci élimine de nos choix La (2 isotopes) et Lu (2 isotopes). Il nous reste Nd, Sm, Gd, Dy, Er ou Yb.

La différence de masse ($\Delta m/m$) entre isotopes entraîne de légères différences de propriétés physico-chimiques (fractionnement isotopique dépendant de la masse). Ce fractionnement est d'autant plus important que la différence relative de masse est grande. Les différences de masse entre les isotopes du Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb sont respectivement de 5,48%, 6,71%, 5,13%, 5,00%, 4,82% et 4,65%. Ces grandes valeurs rendent ces éléments particulièrement intéressants. Pour comparaison, le cuivre, dont le fractionnement est beaucoup étudié (ex. Maréchal et al., 1999; Young et al., 2002; Kimball et al., 2009; Weinstein et al., 2011; Liu et al., 2014; Fekiacova et al., 2015; Lv et al., 2016; Moynier et al., 2017), a une différence de masse de 3,13%.

Pour mesurer avec justesse et précision les isotopes d'un même élément, l'utilisation d'un spectromètre de masse à source plasma à multi-collection (MC-ICPMS) a déjà fait ses preuves pour de nombreux éléments (Yang, 2009, review). L'obtention de bons résultats nécessite de mesurer simultanément des isotopes ayant une abondance relative proche, différente au maximum d'un ordre de grandeur de 10. Ceci réduit le nombre d'isotopes exploitables parmi les terres rares : Nd (7/7), Sm (6-7/7), Gd (5/7), Dy (4/7), Er (4/6), Yb (5/7).

Aussi, pour pouvoir mesurer le fractionnement dans un maximum d'échantillons, il faut que l'élément soit suffisamment abondant. Dans la croûte terrestre, on trouve Nd (33 ppm), Sm (6 ppm), Gd (5,2 ppm), Dy (6,2 ppm), Er (3,0 ppm) et Yb (2,8 ppm) (tableau 1 page 29). En comparaison, on a 2 fois plus de Cu ou 3 fois plus de Ni que de Nd (figure 1). Il apparaît clairement que Nd est le choix le plus approprié, étant 5 à 12 fois plus abondant que les autres terres rares. Mesurer une seconde terre rare, couplée au néodyme, est une option qui a été soulevée au début de cette thèse et qui n'a finalement pas été retenue. L'intérêt d'une seconde terre rare aurait été d'apporter des informations complémentaires au Nd, et pour cela, choisir une REE au comportement différent du Nd (une terre rare lourde parmi Dy, Er et Yb) aurait pu apporter une bonne valeur ajoutée. Cependant, il est déjà difficile d'obtenir suffisamment de Nd à mesurer dans des échantillons de plantes (en général peu concentrées en REEs), alors, en plus du coût (en temps et en argent), s'attacher à mesurer Dy, Er ou Yb s'avère compliqué d'un point de vue analytique.

Malgré la plus faible abondance de Sm, le fractionnement des isotopes stables du Sm a été mesuré dans plusieurs types de roches et sédiments (Wakaki and Tanaka, 2016). La conclusion de cette étude est que

		mass number A	isotopic interferences at the same mass	relative isotopic abundance in Earth's crust (%)	elemental abundance in Earth's crust ¹ (ppm)
La	Lanthanum	138	Ba, Ce	0.09	34.00
		139		99.91	
Ce	Cerium	136	Ba, Xe	0.19	60.00
		138	Ba, La	0.25	
		140		88.45	
		142	Nd	11.11	
Pr	Praseodymium	141		100.00	8.70
Nd	Neodymium	142	Ce	27.20	33.00
		143		12.20	
		144	Sm	23.80	
		145		8.30	
		146		17.20	
		148	Sm	5.70	
		150	Sm	5.60	
		Pm	Promethium	no stable isotope	
Sm	Samarium	144	Nd	3.07	6.00
		147		14.99	
		148	Nd	11.24	
		149		13.82	
		150	Nd	7.38	
		152	Gd	26.75	
		154	Gd	22.75	
Eu	Europium	151		47.81	1.80
		153		52.19	
Gd	Gadolinium	152	Sm	0.20	5.20
		154	Sm	2.18	
		155		14.80	
		156	Dy	20.47	
		157		15.65	
		158	Dy	24.84	
		160	Dy	21.86	
Tb	Terbium	159		100.00	0.94
Dy	Dysprosium	156	Gd	0.06	6.20
		158	Gd	0.10	
		160	Gd	2.34	
		161		18.91	
		162	Er	25.51	
		163		24.90	
		164	Er	28.18	
Ho	Holmium	165		100.00	1.20
Er	Erbium	162	Dy	0.14	3.00
		164	Dy	1.61	
		166		33.61	
		167		22.93	
		168	Yb	26.78	
		170	Yb	14.93	
Tm	Thulium	169		100.00	0.45
Yb	Ytterbium	168	Er	0.13	2.80
		170	Er	3.04	
		171		14.28	
		172		21.83	
		173		16.13	
		174	Hf	31.83	
		176	Hf, Lu	12.76	
Lu	Lutetium	175		97.41	0.56
		176	Yb, Hf	2.59	

¹: www.webelements.com, crustal rocks abundance by weight

Tableau 1: Tableau récapitulatif des isotopes stables des 15 lanthanides de La à Lu avec leur abondance relative dans la croûte terrestre. Les isotopes stables provoquant des interférences isobariques (interférences sur la même masse) sont indiqués. Les abondances élémentaires de chaque lanthanide dans la croûte terrestre sont présentées dans la dernière colonne.

cette technique peut potentiellement tracer le cycle géochimique du samarium dans l'environnement (surface continentale et océan). Cependant, il manque au samarium une dimension intéressante que possède le néodyme : l'isotope radiogénique ^{143}Nd ($\epsilon^{143}\text{Nd}$) qui, comme expliqué précédemment, est un excellent traceur de sources. Le néodyme permet donc à la fois de tracer les processus et les sources. C'est pourquoi, nous avons fait le choix de développer le fractionnement des isotopes stables du Nd comme nouveau traceur des processus biogéochimiques dans l'environnement.

Dans ce mémoire, la composition isotopique en néodyme ($\delta^m\text{Nd}$) d'un échantillon s'exprime comme la déviation (en ‰) par rapport à celle de la solution de référence JNdi-1 de Nd pur :

$$\delta^m\text{Nd} = \left\{ \frac{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{éch}}}{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{JNdi-1}}} - 1 \right\} \times 10^3$$

où $m = 145, 146, 148$ ou 150 .

1.5- Que sait-on déjà sur le fractionnement des isotopes stables du Nd ?

Le néodyme possède 5 isotopes stables (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , et ^{148}Nd) dont 2 sont radiogéniques (^{142}Nd et ^{143}Nd) et 2 radioisotopes (^{144}Nd et ^{150}Nd) qui dû à leur très grande demi-vie (respectivement de 2.29×10^{15} ans et 6.7×10^{18} ans) sont considérés comme stables à l'échelle de l'histoire de la Terre (âge de la Terre estimé à 4.543×10^9 ans). Leur abondance naturelle relative sur Terre est, par ordre croissant des masses des isotopes, de 27.2 %, 12.2 %, 23.8 %, 8.3 %, 17.2 %, 5.7 % et 5.6 %.

La grande majorité des études portent sur les isotopes radiogéniques du néodyme en tant que géochronomètre (étude de l'histoire de la différenciation précoce du manteau terrestre [> 4.2 Ga] avec le ^{142}Nd ; ex. Caro et al., 2006; Rizo et al., 2012 – étude d'événements géologiques plus récents [> 1 Ga] avec le ^{143}Nd ; ex. Jahn et al., 1980; Michard et al., 1985) ou en tant que traceur de sources avec principalement le ^{143}Nd (ex. Frank, 2002; Dou et al., 2016; cf partie 1.4.A pour plus de détails). Cependant, tous ces travaux ne traitent pas du sujet qui nous intéresse ici, qui est celui du fractionnement dépendant de la masse des isotopes du néodyme.

Très peu d'articles parlent des variations des isotopes stables (non radiogéniques) du Nd, et leur majorité traitent de cas où ces isotopes fractionnent de façon non dépendante de la masse. Des variations des abondances isotopiques du néodyme (anomalies nucléosynthétiques) ont été observées dans le système solaire via la mesure de plusieurs météorites (McCulloch and Wasserburg, 1978; Andreasen and Sharma, 2006; Gannoun et al., 2011; Boyet and Gannoun, 2013), entre autre sur les rapports $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Andreasen and Sharma, 2006; Carlson et al., 2007). Cependant, l'histoire de la formation de la Terre (accrétion, vernis tardif, mouvements de convection, ...) fait que les éventuelles anomalies isotopiques en Nd, provenant de météorites et autres corps célestes ayant participé à sa formation, ont fort probablement toutes été homogénéisées au niveau de la croûte terrestre. Les échantillons qui nous intéressent dans cette étude, les exogènes (ceux qui concernent la surface de la Terre), sont donc affectés de façon nulle ou négligeable par ces anomalies isotopiques (sauf cas éventuels de lieux de chute de météorites tardives).

Les réactions nucléaires sont une autre source d'anomalies isotopiques du néodyme. Parmi les produits de fission nucléaire on trouve le ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{147}Nd , ^{148}Nd , ^{149}Nd et le ^{150}Nd . C'est-à-dire que tous les isotopes stables du Nd sont directement affectés, sauf le ^{142}Nd . Le ^{147}Nd et le ^{149}Nd sont des isotopes très instables avec une demi-vie très courte de l'ordre d'une dizaine de jours pour le premier et de quelques heures pour le second. Les deux seuls réacteurs nucléaires naturels connus se trouvent à Oklo et

à Bangombé au Gabon. L'étude du rapport $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ ou encore par exemple du $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ permet sur ces sites d'estimer la dispersion des produits de fission dans l'environnement (ex. Stille et al., 2003; Kikuchi et al., 2008). La faible mobilité du néodyme permet une faible contamination des lieux entourant ces sites (échelle métrique ; Stille et al., 2003). Des pollutions nucléaires d'origine anthropique peuvent aussi exister (essais militaires, centrales nucléaires, ...). Le ^{147}Nd avec sa demi-vie d'une dizaine de jours est un outil immédiat utile pour détecter une éventuelle pollution (ex. Miley et al., 2001; Labrecque et al., 2016). Les produits de fission ^{143}Ce , ^{144}Ce et ^{143}Pr (Miley et al., 2001; Mac Innes et al., 2011; Labrecque et al., 2016) pouvant interférer sur les masses des isotopes stables du Nd ont quand à eux une demi-vie inférieure à 300 jours. Et, de la même manière que pour un réacteur nucléaire naturel, le caractère peu mobile du néodyme fait qu'une pollution nucléaire anthropique reste localisé. Avec tout ces paramètres, la présence d'anomalies isotopiques d'origine nucléaire sur les échantillons mesurés lors de cette thèse est donc hautement improbable.

Certains étudient les isotopes stables du Nd dans le but de corriger le fractionnement dépendant de la masse se produisant au sein d'instruments lors de la mesure des rapports des isotopes radiogéniques $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ avec par exemple le TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry ; ex. Sharma and Chen, 2004; Upadhyay et al., 2008; Andreasen and Sharma, 2009), le MC-ICPMS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; ex. Vance and Thirlwall, 2002; Newman, 2012; Saji et al., 2016), ou d'autres instruments (ex. Luaïs et al., 1997; Xu et al., 2015).

De rares études parlent spécifiquement de fractionnement dépendant de la masse des isotopes du néodyme. Plusieurs notations de la composition isotopique en Nd sont utilisées dans ces études. Les données de la littérature ont été converties en la notation $\delta\text{Nd} = \delta^{148}\text{Nd}/4$ (en ‰/amu) avec $\delta^{148}\text{Nd} = [(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{échantillon}})/(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{JNDi-1}}) - 1] \times 1000$ (en ‰), où JNDi-1 est le standard de Nd pur de référence (figure 12). Après comparaison avec la littérature, les valeurs obtenues par Ma et al. (2013) ne semblent pas toutes justes. Cet article ne duplique pas toujours les valeurs publiées par McCoy-West et al. (2017) et McCoy-West, Millet, Nowell, et al. (2020) qui ont effectué des mesures systématiques que l'on peut considérer fiables. C'est pourquoi les gammes de variations ci-dessous sont présentées avec et sans les données de Ma et al. (2013). Des observations faites sur des produits commercialisés de néodyme de haute pureté montrent des variations des isotopes stables du Nd (gamme de variation de $\delta\text{Nd} = 0,231 \pm 0,006$ ‰/amu (n=16) et sans Ma et al. (2013) de 0.198 ± 0.03 ‰/amu (n=14) ; avec n le nombre d'échantillons ; figure 12 ; données Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West, Millet, Nowell, et al., 2020), probablement dues au fractionnement des isotopes lors de la production industrielle ou/et hérité des matériaux d'origine (Wakaki and Tanaka, 2012). La mesure de la composition des

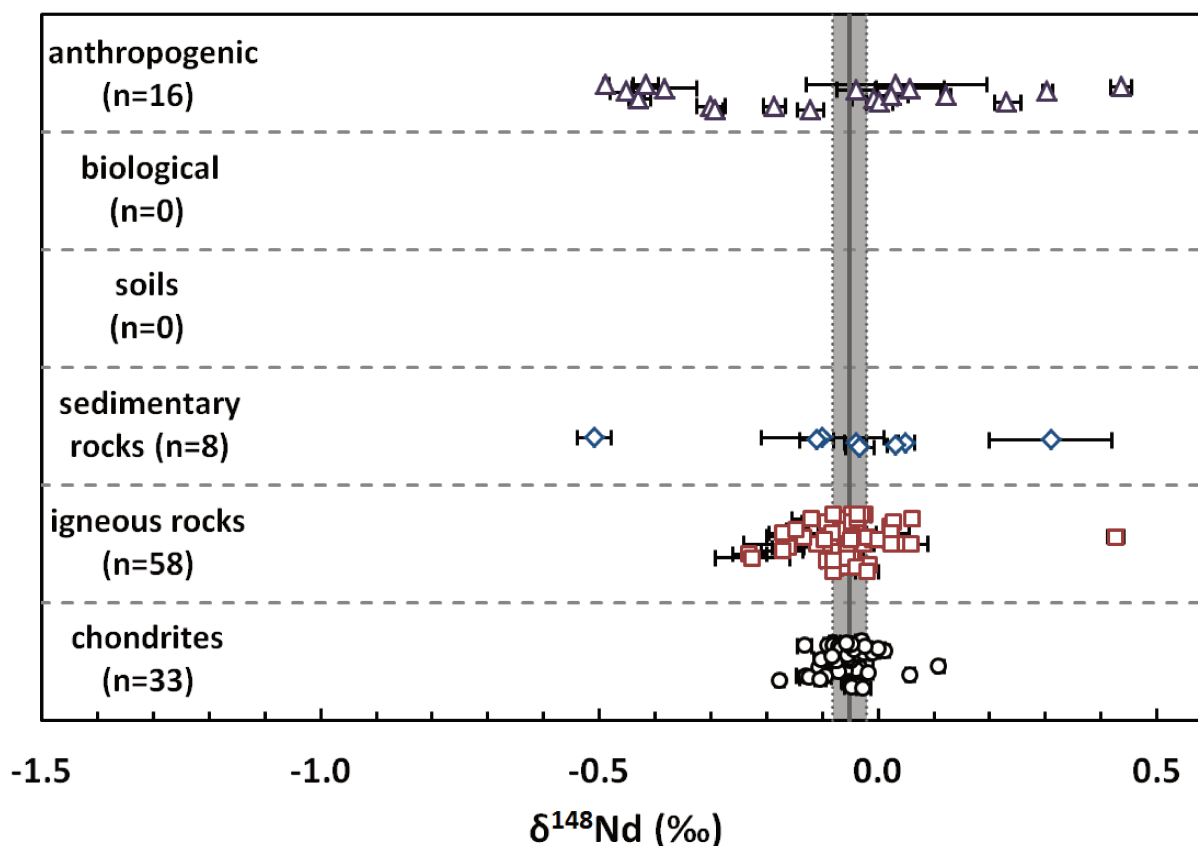


Figure 12: Récapitulatif des échantillons mesurés par la littérature. Fractionnement des isotopes stables du néodyme en abscisse ($\delta^{148}\text{Nd}$) en ‰ par rapport au standard de référence JNdi-1. En ordonnée: classement par type d'échantillons. Triangles violets: échantillons d'origine anthropique; cercles noirs: chondrites; losanges bleus: roches sédimentaires; carrés rouges: roches ignées. n est le nombre d'échantillons différents mesurés. Erreurs en 2σ dès que possible (sauf données de Ohno and Hirata (2013) en 2σ; 3 roches sédimentaires et 2 roches ignées). Définition du 2σ et du 2σm page 37. Sources des données: Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017; McCoy-West, Millet, and Burton, 2020; McCoy-West, Millet, Nowell, et al., 2020. La bande grise verticale correspond à la moyenne des roches terrestres (ignées seulement, n=58) de tous les échantillons mesurés par la littérature: $\delta^{148}\text{Nd} = -0.051 \pm 0.031$ ‰ (2σm).

isotopes stables du Nd de plusieurs échantillons géologiques de référence et autres échantillons terrestres (n = 66) montrent globalement de plus faibles variations (figure 12 ; données Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017; McCoy-West, Millet, and Burton, 2020; McCoy-West, Millet, Nowell, et al., 2020), cependant une dolomite parmi les échantillons d'origine sédimentaire sort un peu du lot ($\delta^{148}\text{Nd}$ vers 0.3 ‰, figure 12 ; Ohno and Hirata, 2013), et 2 échantillons mesurés par Ma et al. (2013) se distinguent nettement des autres. Ceci donne une gamme de variation totale de $\delta\text{Nd} = 0.234 \pm 0.011$ ‰/amu (n=66) pour les échantillons naturels terrestres (roches ignées + sédimentaires), et de 0.111 ± 0.044 ‰/amu sans les échantillons de Ma et al. (2013). Les roches ignées à elles seules ont une gamme de variation de 0.164 ± 0.011 ‰/amu (n=58 ; 0.049 ± 0.020 ‰/amu sans Ma

et al. 2013) et les roches sédimentaires de $0,205 \pm 0,035$ ‰/amu ($n=8$; 0.103 ± 0.055 ‰/amu sans Ma et al., 2013). Aucun échantillon d'origine biologique n'a été mesuré dans la littérature avant cette thèse. 33 chondrites ont été mesurées (figure 12; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017) et montrent de faibles variations isotopiques (gamme de variation de $\delta Nd = 0,072 \pm 0,004$ ‰/amu, $n=33$). D'ailleurs, cette faible variation a conduit McCoy-West et al. (2017) à proposer la valeur moyenne suivante pour caractériser la composition de la Terre silicatée globale (Bulk Silicate Earth, BSE): $\delta Nd = -0,011 \pm 0,017$ ‰/amu (2σ). Cette même étude conclut que la valeur moyenne du δNd des chondrites est indifférenciable de celle des roches ignées terrestres.

1.6- Objectifs de cette thèse

Étant donné que tout reste à explorer dans le domaine des isotopes stables du Nd, il a été nécessaire de faire un choix pour concentrer les efforts de cette thèse. La principale question que nous avons sélectionnée est la suivante :

✕ **Qu'est-ce qui peut faire fractionner les isotopes stables du Nd de façon significative dans l'environnement ?**

En dehors de la dolomite de (Ohno and Hirata, 2013), la littérature ne donne pas encore de réponse. Cependant, un fractionnement des isotopes stables du Nd observé en laboratoire est connu de la littérature : le fractionnement sur colonne chromatographique lors de la purification chimique des terres rares (ex. Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013). Ce fractionnement est causé par l'adsorption-désorption du Nd sur une résine de synthèse constituée de molécules organiques.

Une première question en découle :

✕ **Est-ce que certains processus industriels peuvent fractionner de façon dépendante de la masse les isotopes du Nd ?**

Si oui, ce fractionnement a-t-il une caractéristique qui distingue le Nd anthropique du Nd naturel ? Dans le cas où la réponse est positive, cela signifie que l'étude des isotopes stables du Nd a le potentiel de tracer le Nd anthropique dans l'environnement. Un outil fort à-propos avec le 'boom' international de l'exploitation et de l'utilisation des terres rares, en raison des pollutions actuelles et des nombreuses à venir.

Une seconde question se pose. Si en laboratoire sous paramètres contrôlés (éluants chimiques acides, type de résine, etc.) l'adsorption-désorption sur des molécules organiques passives provoque un fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd :

✕ **Est-ce que la biologie fractionne les isotopes stables du Nd de façon naturelle dans l'environnement ?**

Si oui, est-ce produit de façon passive et/ou active ? Ce fractionnement a-t-il une caractéristique qui permette de distinguer l'effet des processus organiques sur le Nd par rapport aux processus inorganiques ? S'il y a ne serait-ce qu'une partie de réponses positives, cela ouvre une porte dans l'étude des processus biologiques liés aux terres rares, et plus généralement dans l'étude des processus biogéochimiques dans l'environnement.

Pour répondre à ces questions, ce projet de thèse a débuté par le développement d'un protocole analytique adapté (chapitre 2). Des échantillons d'origine anthropique (aimants industriels, solutions synthétiques) ont été analysés (résultats chapitre 3). Puis, des fougères et sols prélevés au bord de terrils d'une mine de terres rares (en Chine) ont été mesurés (résultats chapitre 4).

Chapitre 2: Méthode: développement du protocole analytique

2.1- Définitions | Description des solutions standards

Définitions:

✧ La composition isotopique du néodyme **$\delta^m Nd$** d'un échantillon s'exprime comme la déviation (en ‰) par rapport à celle de la solution de référence JNdi-1 de néodyme pur :

$$\delta^m Nd = \left\{ \frac{(^m Nd / ^{144} Nd)_{éch}}{(^m Nd / ^{144} Nd)_{JNdi-1}} - 1 \right\} \times 10^3$$

où m = 145, 146, 148 ou 150.

✧ L'isotope radiogénique ^{143}Nd qui se forme par la désintégration radioactive de l'isotope ^{147}Sm (demi-vie 107×10^9 ans; Kossert et al., 2009) permet de calculer l' **$\epsilon^{143}Nd$** d'un échantillon, d'après la formule :

$$\epsilon^{143} Nd = \left\{ \frac{(^{143} Nd / ^{144} Nd)_{éch}}{(^{143} Nd / ^{144} Nd)_{CHUR}} - 1 \right\} \times 10^4$$

où le CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) représente la composition isotopique moyenne de la Terre (cf partie 1.4.A pour plus de détails).

✧ Une **erreur en 2σ** (se lit '2-sigma', correspond à 2SD en anglais pour 'standard deviation') signifie qu'il y a 95.45 % de probabilité pour que la valeur exacte se trouve dans la gamme $x \pm 2\sigma$, avec x la moyenne des mesures répétées du même objet et σ l'écart-type entre ces mesures. Aussi, on parle d'erreur en 1σ (ou σ) lorsqu'il y a 68.27 % de probabilité que la valeur se trouve dans la gamme $x \pm \sigma$, ou bien d'erreur en 3σ lorsqu'il y a 99.73 % de probabilité (gamme $x \pm 3\sigma$). On fait l'hypothèse que l'on suit une loi normale.

✧ Une **erreur en $2\sigma m$** (où '2-sigma-mean', correspond à 2SE en anglais pour 'standard error') est l'erreur standard de la moyenne. Il s'agit d'une erreur en 2σ à laquelle on applique la formule :

$$2\sigma m = \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$$

où N est le nombre de mesures répétées, ou d'objets d'une même classe, pour obtenir la moyenne x. Ainsi, on pondère l'erreur par le nombre de mesures effectuées.

synthetic solutions			
sample ID	manufacturer	composition	references
JM-Nancy	Johnson Matthey	pure Nd	Henry et al. (1997)
AR	Ames-Rennes	pure Nd	Chauvel and Blichert-Toft (2001)
NIST	NIST 3135a	pure Nd	batch 140527
NNB	CRPG internal standard, PlasmaCAL SCP SCIENCE	pure Nd	batch S151113011
JNdi-1	international Nd standard	pure Nd	Tanaka et al. (2000)
JMC	Johnson Matthey Company	pure Nd	batch 3-0459C; Luais et al. (1997)
JMC'	Johnson Matthey Company	pure Nd	batch unknow
Nancy-16rees	Astasol	14 REEs, Y and Sc	batch 0001

(ng)	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nancy-16rees	200	200	1000	1000	1000	1000	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
REEs-Nat-ab	788	879	1030	1818	264	1000	182	55	158	28	188	36	91	14	85	15

Tableau 2: Première partie du tableau: liste des solutions synthétiques utilisées au cours de cette thèse. Seconde partie du tableau: composition relative des REEs dans les échantillons multi-REEs. 'REEs-Nat-ab' est un échantillon constitué pour cette thèse à partir de standards mono-élémentaires de la marque PlasmaCAL SCP SCIENCE. Il représente la composition relative des terres rares de la croûte terrestre (valeurs des abondances naturelles tableau 1 page 29). Le Nd du REEs-Nat-ab correspond au NNB.

2.2- Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est constituée de deux étapes principales, adaptées au type d'échantillons: 1) une étape qui a pour but d'homogénéiser l'échantillon en le mettant sous forme de poudre, 2) une étape qui vise à dissoudre totalement un aliquot de l'échantillon qui sera ainsi prêt pour l'étape de séparation chimique précédant la mesure de la composition isotopique du Nd.

A.1/- Homogénéisation Des Échantillons

Plantes "fraîches". Après leur prélèvement sur le terrain, les plantes (fougères; détails chapitre 4) ont été séparées en plusieurs fractions (feuilles, tiges ou 'pétioles', rhizome, racines), et rincées rapidement à l'eau ultra pure ($> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, MilliQ Plus system) puis, ont été séchées à l'aide d'un lyophilisateur. Chaque fraction est ensuite passée au four pendant 1h à 300°C sur une feuille d'aluminium. A la sortie du four, les échantillons ont été broyés à la main avec un mortier et pilon en agate.

Sols "frais". Après leur prélèvement sur le terrain, les sols (sols des fougères; détails chapitre 4) ont été triés à la main de sorte à enlever les racines et conserver un maximum de matières minérales. Puis, ils ont été séchés au lyophilisateur. Ils ont ensuite été broyés mécaniquement dans un mortier et pilon en agate.

Autres échantillons. Les standards géologiques et biologiques de référence ont été obtenus sous forme de poudre sèche déjà homogénéisée. Les aimants industriels, achetés de petite taille (de l'ordre de 5 mm, chacun rentrant intégralement dans un bécher), ont été homogénéisés par l'étape de dissolution décrite ci-dessous.

A.2/- Dissolution/Digestion Des Échantillons

L'étape de dissolution (ou de "digestion" ou "d'attaque") vise à dissoudre 100% d'un échantillon et à le placer dans le milieu acide nécessaire à la chimie à venir.

A.2.a/- Séchage des échantillons

Pour faciliter la dissolution, on passe préalablement l'échantillon au four à 600°C pendant la nuit. Cette température permet la destruction et l'évaporation de la matière organique, ainsi que l'évaporation des éléments volatiles. Les métaux ne sont pas affectés (les terres rares incluses). On utilise pour cela un creuset en platine pour ne pas contaminer l'échantillon (0.5 g maximum par creuset).

La quantité de poudre pour chaque échantillon est choisie de sorte à obtenir au moins 1000 ng de Nd pour des raisons analytiques, sauf dans le cas de l'échantillon BCR-670 avec seulement 330 ng de Nd

(raison partie ci-dessous). Pour cela, les quantités de poudre sèche dissoutes sont 1.6 g pour BCR-482 (lichen), 0.7 g pour BCR-670 (lentilles d'eau douce, "duck weed"), 0.1 g pour SRM-1515 (feuilles de pommier), entre 0.05 g et 0.08 g pour les standards géologiques de référence et autres échantillons de roches et sols, et entre 0.04 g et 0.1 g pour les fractions de plantes collectées (fougères). Le standard de dolomite JDo-1 et les aimants n'ont pas eu besoin de passer par cette étape de séchage à 600°C pour être dissous facilement.

A.2.b/- Digestion

Pour digérer l'intégralité d'un échantillon, plusieurs étapes sont nécessaires et des précautions anti-contamination des échantillons sont prises. Les acides utilisés (HCl, acide chlorhydrique; HNO₃, acide nitrique) sont des acides pour analyses de nouveau purifiés par distillation. L'acide fluorhydrique (HF) est acheté ultra pur (seastar). De même, on utilise de l'eau ultra pure (> 18 MΩ.cm, MilliQ Plus system, notée MQ). Les béchers Saville en Téflon sont méticuleusement lavés avant chaque utilisation: ils sont frottés avec un peu d'acétone (extérieur pour enlever les écritures du précédent échantillon, intérieur pour enlever un maximum de résidus restants) ; bien rincés à la MQ; mis sur plaque chauffante à reflux (bouchon fermé) avec 1/3 d'HCl non distillé 24h à 110°C; vidés puis rincés à la MQ; mis dans un "lave-vaisselle" à béchers (utilisant le principe de la distillation pour laver) en HCl 50% 24h à 48h à 110°C; rincés dans ce lave-vaisselle avec de la MQ une demie-journée; rincés à la main à la MQ pour les mettre dans un lave-vaisselle en HNO₃ 50% 24h à 48h à 110°C; rincés dans ce lave-vaisselle avec de la MQ une demie-journée; rincés à la main à la MQ; puis pour finir, séchés sur plaque chauffante d'évaporation à 100 °C sous hotte aspirante propre.

Protocole de digestion classiquement utilisé lors de cette thèse (échantillons de plantes, sols, roches et etc.): **1)** les échantillons sont placés dans un bécher en Téflon de 15 mL (noté b1) dans lequel est ajouté 5 mL de HCl 2-3 M (une concentration précise est inutile à cette étape). b1 est mis sur plaque chauffante à reflux à 100°C 24h. Après refroidissement et décantation, on prélève la fraction liquide à la pipette pour la placer dans un bécher en Téflon de 22 mL (noté b2). Dans b1 est ajouté 5 mL de MQ puis, après mélange et décantation à froid, on prélève une seconde fois la fraction liquide de l'échantillon vers le bécher b2. Les grains non dissous restants dans un fond de solution dans b1 sont transférés avec précaution dans un bécher en Téflon carré de 7 mL (b3) serrable avec une clef pour garantir l'étanchéité à haute température. L'intérêt de cette étape 1) est que le Ca présent dans l'échantillon est majoritairement solubilisé et isolé dans le bécher b2. Ainsi, en particulier pour certaines roches, on risque beaucoup moins de précipiter des fluorures difficiles à re-dissoudre lors de l'étape 2). **2)** le bécher b3 est mis sur plaque pour sécher l'échantillon. Une fois sec et après refroidissement, on ajoute dans b3 2 mL de HNO₃ concentré (~16 M)

puis 2 mL de HF concentré (~28 M). Le bouchon de b3 est fermé avec une clef de serrage et b3 est mis sur plaque chauffante à 110°C 48h. Si cela n'a pas été suffisant pour tout dissoudre, on le met à 130°C 24h à 48h. Pendant ce temps, b1 est rincé 2 à 3 fois de sorte à ne rien perdre de l'échantillon. Le rinçage est effectué comme suit: ajout de 3 mL de HCl 6 M dans b1, b1 est mis sur plaque à reflux 24h à 110°C, puis son contenu est versé entièrement dans b2. b2 est ensuite mis à évaporer à 90-100°C. **3)** b3 est mis à refroidir et ensuite, même s'il reste un peu de solide non dissous, est mis à évaporer à 90°C sur plaque chauffante jusqu'à 50% du volume évaporé puis, est évaporé à sec à 110°C. Une fois refroidi, on ajoute dans b3 3 mL de HCl 2-3 M et on le met à reflux sur plaque à 110°C 24h. Suite à cela, on laisse refroidir puis on vérifie la bonne dissolution de l'échantillon dans b3. Si l'échantillon est totalement dissous, on passe à l'étape suivante, si non, on recommence l'attaque à l'étape 2). **4)** le contenu de b3 est versé dans b2. b3 est rincé 2 à 3 fois avec de l'HCl 6 M de la même manière que b1, son contenu à chaque fois versé dans b2. Tout l'échantillon est désormais dans b2. b2 est évaporé à sec à 90°C. Pour finir, on ajoute à b2 2 mL de HNO₃ 2 M et on le met sur plaque chauffante à reflux 24h à 110°C. L'échantillon est prêt à être traité.

Un "blanc d'attaque" (étapes effectuées sans échantillon) est régulièrement fait, de façon simultanée à l'attaque de vrais échantillons, pour vérifier que la digestion ne contamine pas les échantillons par erreur.

Standard SRM-1515 (feuilles de pommier). Il n'a pas été nécessaire de passer par les 4 étapes de digestion pour cet échantillon. L'échantillon a été placé dans un bécher en Téflon de 15 mL dans lequel ont été ajoutés 5 mL de HCl 2-3 M. L'échantillon s'est dissous intégralement en quelques secondes. Après mise à reflux à 100°C sur plaque chauffante 24h par précaution, le bécher a été évaporé à sec à 90°C. L'ajout de 2 mL de HNO₃ 2 M puis le reflux 24h à 110°C a permis d'achever de préparer l'échantillon pour la chimie.

Standard JDo-1 (dolomite). La méthode appliquée est équivalente à celle de Ohno and Hirata (2013). Pour rappel, cet échantillon n'a pas subi de préparation avant digestion. 0.2 g de l'échantillon ont été placés dans un bécher en Téflon. 4 mL de HCl 2-3 M a été ajouté puis le bécher laissé à température ambiante 24h. L'échantillon a ensuite été centrifugé à plusieurs reprises de sorte à éliminer toutes les particules solides non dissoutes qui n'étaient pas de la dolomite (a priori des particules de carbones). L'échantillon mis dans un nouveau bécher propre a été évaporé à sec à 90°C. Pour finir, l'ajout de 2 mL de HNO₃ 2 M puis le reflux 24h à 110°C a achevé de préparer l'échantillon pour la chimie.

Standard BCR-670 (lentilles d'eau douce, "duck weed"). Cet échantillon a subi les 4 étapes de digestion appliquées classiquement lors de cette thèse. Une grande quantité de matériel a été attaqué (0.7 g, poids sec avant four), ce qui équivaut seulement à environ 330 ng de Nd. Le minimum de 1000 ng de Nd souhaité n'a pas pu être atteint malgré les essais de digestion effectués (avec 2.7 g et 2.4 g de matériel,

poids sec avant four), dissolution impossible dans ces conditions (saturation), et ce malgré plusieurs variations testées du protocole de digestion.

Aimants industriels. Les aimants de Nd (composition NdFeB, ayant des couches externes de protection anti-oxydation Ni-Cu-Ni ; détails chapitre 3) ont été simplement dissous sous hotte aspirante dans 4 mL de HNO₃ concentré (~16 M) en quelques heures. Une fraction de solution limpide a été prélevée à la pipette, sans prendre de fragments du revêtement métallique non dissous (ne contenant pas de Nd il n'est pas gênant de ne pas le dissoudre totalement). Cette fraction, très concentrée en Nd (chaque aimant dissous contenant en moyenne de l'ordre de 120 000 000 ng de Nd), a été diluée en 2 temps de sorte à prélever une "fraction échantillon" d'environ 2000 ng de Nd. Après évaporation à sec à 90°C de cette fraction échantillon dans un bécher en Téflon, 2 mL de HNO₃ 2 M ont été ajoutés. Pour achever sa préparation pour la chimie, le bécher a été mis sur plaque chauffante à 110°C à reflux 24h.

Contrairement à BCR-670 qui a au final pu être mesuré, les standards de plantes ERM-CD200 (algue marine) et ERM-CD281 (graminée) n'ont pas pu être dissous de sorte à obtenir une quantité de Nd mesurable malgré plusieurs tentatives de digestions.

2.3- Adaptation du protocole analytique

2.3.A- Mesures élémentaires des REEs | ICPMS X-series

Le spectromètre de masse ICPMS (“Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer”) Thermo Scientific X-series 2, du laboratoire du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) à Vandoeuvre-les-Nancy en France, a été utilisé lors de ce travail pour effectuer les tests de développement du protocole de chimie, ainsi que pour calibrer les colonnes chromatographiques une fois le protocole développé. Pour l'utiliser de façon optimale, quelques tests ont été effectués.

Le but principal étant de mesurer des fractions de solutions de terres rares sortant d'une chimie faite en milieu HCl, on a choisi de mesurer avec le X-series en milieu HCl 0.5 M. Chaque mesure à l'ICPMS est effectuée ainsi: 1) tout d'abord, mesure de plusieurs standards élémentaires ayant des concentrations de référence pour obtenir une droite de calibration (échantillon Nancy-16rees dilué, contenant 14 REEs, Y et Sc ; description table 2); 2) utilisation d'un standard interne d'indium (In, 10 ng/g) pour corriger les instabilités de mesure dans le temps.

Un test d'interférences sur les masses de certains isotopes des terres rares a été effectué. Les solutions mono-élémentaires de chacune des terres rares, Y et Sc ont été mesurées à la même concentration (50 ng/g) à l'ICPMS. Le nombre de coups par seconde (cps) cumulé de tous ces éléments sur les masses d'un isotope i a été divisé par le nombre de cps obtenu par la mesure de l'isotope i (en %, tableau 3 page 44). D'après ces résultats, on constate que mesurer de façon juste la concentration de toutes les REEs n'est pas une évidence. Cela n'est pas nouveau, dans la littérature de nombreux articles discutent des interférences possibles (ex. Dulski, 1994). En particulier, on observe que les terres rares légères créent des interférences sur la mesure des terres rares moyennes et lourdes (ex: $^{16}\text{O}+^{139}\text{La}$ interfère sur la masse 155 du Gd). Pour information, à cause de l'utilisation lors du test d'une solution de Sm faussement mono-élémentaire, la contribution du Sm aux interférences sur les isotopes des autres REEs n'est pas indiquée (tableau 3).

Ce test d'interférences ne prend pas en compte les effets multi-élémentaires, les différences relatives de concentrations entre REEs d'un échantillon réel, ou encore les interférences dues au Sm sur les terres rares plus lourdes. Cependant, ces résultats suffisent par rapport aux objectifs visés. Dans ce travail, l'utilisation du ICPMS X-series s'est limitée à la mesure de La, Ce, Pr, Nd et Sm lors du développement de la chimie Ln Spec: le but étant de vérifier la séparation totale du Nd et du Sm, et de récupérer 100% du Nd de l'échantillon en fin de chimie. Pour cela, la concentration des isotopes suivants a été systématiquement

mesurée: ^{115}In , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm et à titre indicatif quelques isotopes des terres rares moyennes et lourdes. Le choix de mesurer l'isotope ^{145}Nd (pourtant absent dans le tableau 3) vient du fait que l'abondance naturelle du ^{145}Nd est plus faible que celle du ^{143}Nd , permettant de mesurer des échantillons plus concentré en Nd sans saturer les détecteurs de la machine, et, le Sm ne possède pas d'interférents isobariques sur le ^{143}Nd comme sur le ^{145}Nd .

L'ICPMS X-series ayant uniquement servi à développer le protocole analytique de cette thèse, les concentrations de toutes les terres rares des échantillons étudiés (résultats chapitre 3 et 4) ont été mesurées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CNRS (description du protocole dans Carignan et al., 2001).

	¹³⁸ Ce	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴³ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁹ Sm	¹⁵¹ Eu	¹⁵³ Eu	¹⁵⁵ Gd
Cumulated interferences of the mono-elementary solutions of the REEs+Y+Sc on the mass of each isotopes	106.38%	0.01%	0.02%	0.01%	0.01%	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%	11.66%
Interferences caused essentially by:	Sc (10.8 %) Y (65.5 %) La (21.8 %) La (99.9 %)										
	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶¹ Dy	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁷ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁵ Lu
Cumulated interferences of the mono-elementary solutions of the REEs+Y+Sc on the mass of each isotopes	15.25%	0.26%	0.90%	0.07%	0.01%	0.32%	0.14%	0.03%	1.41%	1.55%	2.34%
Interferences caused essentially by:	Ce (12.5 %) Pr (87.3 %)	Nd (87.1 %)	Nd (99.8 %)	Nd (87.0 %)		Nd (92.4 %)	Eu (72.5 %)		Gd (98.4 %)	Gd (99.0 %)	Tb (97.4 %)

Tableau 3: Suite aux mesures successives à l'ICPMS X-series de solutions mono-élémentaires des terres rares (REEs, Y et Sc), les interférences cumulées de tous ces éléments (sauf la contribution du Sm) sont présentées pour chaque isotope. Les principaux éléments à l'origine de ces interférences sont indiqués en dessous, ainsi que la proportion de leur effet en %.

2.3.B- Mesures isotopiques du Nd | MC-ICPMS Neptune

Le Nd possède 5 isotopes stables (^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd) et 2 isotopes radiogéniques (^{142}Nd et ^{143}Nd) (cf partie 1.5 pour plus de détails). On a choisit d'ignorer le ^{142}Nd dans cette étude, car il possède un interférent isotopique (^{142}Ce) qui complique les mesures, et surtout car il n'est pas utile pour répondre aux objectifs de cette thèse.

Le samarium possède 3 isotopes qui interfèrent sur les masses du Nd : ^{144}Sm , ^{148}Sm et ^{150}Sm . **Éliminer l'effet du Sm est l'enjeu principal de tous les protocoles de mesure du Nd.** Cela est valable pour la mesure du fractionnement des isotopes stables (δ^{mNd}), mais aussi pour la mesure du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (pour calculer $\epsilon^{143}\text{Nd}$).

B.1/- MC-ICPMS Neptune: Principe



Figure 13: Spectromètre de masse MC-ICPMS Neptune Plus, ThermoFisher Scientific, équipé d'un désolvateur Apex HF (boîtier noir sur la photo). Lieu: CRPG-CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy. (photo: Nina Bothamy)

Le spectromètre de masse à source plasma à multi-collection MC-ICPMS (pour “Multi-Collection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer”) Neptune Plus, de la société ThermoFisher Scientific, possède des caractéristiques idéales pour effectuer les mesures des isotopes stables du Nd. Il permet de mesurer simultanément 9 isotopes sélectionnés de façon très reproductible et précise (Yang et al., 2008,

2011), permettant la comparaison directe de tous les rapports isotopiques d'intérêts lors d'une mesure individuelle. De plus, la préparation des échantillons et leur mesure est moins fastidieuse et chronophage que pour le TIMS (multi-collector thermal ionization mass spectrometry), qui est lui aussi un appareil connu pour ses qualités de mesure des isotopes du Nd (ex. Ali and Srinivasan, 2011; Yang et al., 2011).

Le MC-ICPMS Neptune Plus sélectionné pour nos analyses se situe au laboratoire du CRPG (figure 13). Le schéma du fonctionnement du Neptune est résumé figure 14. En bref, voici son fonctionnement. L'échantillon est introduit dans le MC-ICPMS à l'aide d'un désolvateur (ici un Apex HF, Elemental Scientific (ESI)) avec une vitesse d'aspiration de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$: l'échantillon sous forme liquide (milieu HNO_3 2%; échantillon préalablement purifié par chimie) est aspiré à travers l'Apex qui le nébulise et le désolvate puis, une torche à plasma d'argon excite et ionise les éléments présents dans l'échantillon. Dans la partie Ion Optics, les ions générés sont alors accélérés au niveau des cônes (en passant de la pression atmosphérique à un vide de plus en plus poussé) puis, focalisés en un faisceau d'ions par des lentilles. Ensuite, l'analyseur électrostatique (ESA) filtre les ions en fonction de leur énergie: un champ électrique appliqué aux particules chargées leur donne une trajectoire qui dépend de l'énergie incidente, seuls les ions ayant la bonne vitesse passent à travers une fente à la fin de l'analyseur. Les ions ayant tous la même vitesse, ils sont alors triés selon leur masse (leur trajectoire dépend de leur masse) par le champ magnétique produit par un aimant, puis enfin, sont collectés simultanément par 9 cages de Faraday placées sur la trajectoire des masses d'intérêt (figure 14).

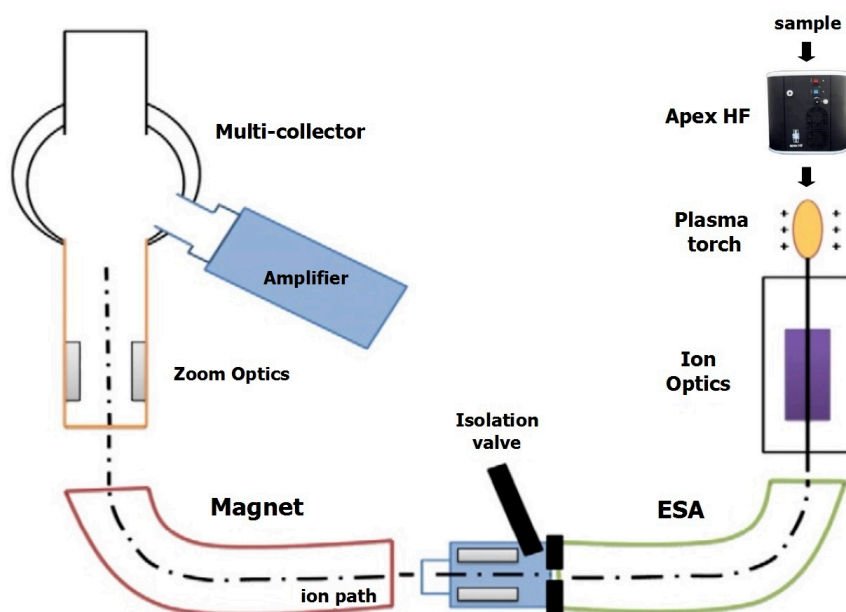


Figure 14: Dessin schématique d'un MC-ICPMS avec ces différents composants: la torche à plasma, l'interface et l'optique ionique (Ion Optics), l'analyseur électrostatique (ESA), l'aimant, et la partie multi-collection. (image modifiée de Farhat et al., 2013)

La diversité d'échantillons visés lors de cette étude (roches ignées, roches sédimentaires, sols, plantes), contenant une grande variabilité de concentration possible en néodyme (Laveuf and Cornu, 2009; Brioschi et al., 2013), a conduit au choix d'utiliser l'Apex HF comme introducteur des échantillons dans le Neptune. Ce désolvateur accroît la sensibilité et rend accessible la mesure d'échantillons faiblement concentrés en Nd (intensité 1.2 Volts en moyenne sur le ^{146}Nd en cage centrale pour une solution de 50 ng/g et une vitesse d'aspiration de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$).

B.2/- MC-ICPMS Neptune: Contraintes

La question qui se pose est quels paramètres choisir pour mesurer correctement le fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd ($\delta^m\text{Nd}$), ainsi que l' $\epsilon^{143}\text{Nd}$ d'un échantillon donné, avec le MC-ICPMS Neptune Plus?

B.2.a/- Correction du fractionnement instrumental

Il est bien connu désormais que les spectromètres de masse fractionnent les isotopes d'un élément lors d'une mesure (ex. Vance and Thirlwall, 2002). Ce fractionnement instrumental est majoritairement dépendant de la masse (flèche bleue, figure 15), et comprend une part qui peut être indépendante de la masse (Newman, 2012). Dans le cas du MC-ICPMS Neptune Plus, un fractionnement isotopique survient à plusieurs moments (figure 14). Lors de l'excitation et de la ionisation de l'échantillon par le plasma, l'énergie dépend de la masse de l'isotope ($E_c = 1/2mv^2$, E_c : énergie cinétique, m : masse, v : vitesse) ce qui fait qu'une même énergie apportée à 2 isotopes induira une accélération plus faible pour les masses lourdes. Ensuite, les 2 cônes qui accélèrent le faisceau d'ions, rétrécissent le faisceau et laissent passer préférentiellement les isotopes lourds au centre, et arrêtent une partie des légers. Un dernier exemple en cause du fractionnement instrumental du Neptune est le tri effectué par l'analyseur électrostatique (ESA; figure 14): les isotopes sont triés selon leur vitesse mais étant donné que $E_c = 1/2mv^2$, le tri a une incidence aussi sur la masse et produit un fractionnement isotopique.

Un grand nombre d'études se sont penchées sur la question de comment corriger le fractionnement instrumental du MC-ICPMS pour la mesure du Nd (ex. Neptune ; Vance and Thirlwall, 2002; Yang et al., 2008; Newman, 2012; Saji et al., 2016). L'utilisation de lois de fractionnement classiques (loi exponentielle, loi de puissance) ne règle pas le problème (Vance and Thirlwall, 2002), entre autre à cause de la part de fractionnement indépendant de la masse qui existe (Newman, 2012). Pour la même raison, appliquer seulement une normalisation (ex: normalisation par rapport au ratio $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ou $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) ne suffit pas non plus (Vance and Thirlwall, 2002). De plus, normaliser n'est surtout pas une option

possible pour mesurer le fractionnement des isotopes stables (figure 15) puisqu'il reviendrait à éliminer l'information que l'on cherche à mesurer.

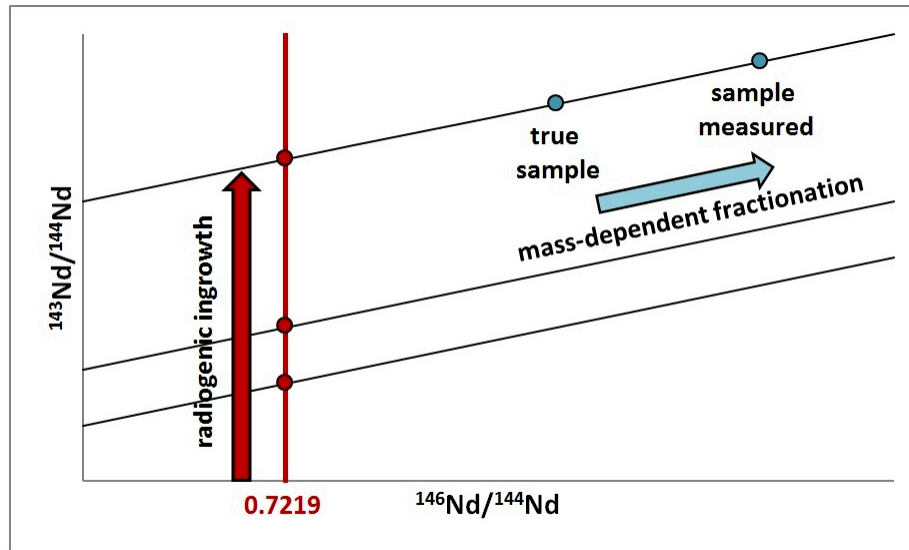


Figure 15: Schéma du principe du fractionnement isotopique des isotopes stables du Nd (bleu) et de l'isotope radiogénique ^{143}Nd (rouge). La flèche bleue représente le fractionnement expérimental ou/et instrumental potentiel des isotopes stables de façon dépendante de la masse. La flèche rouge représente l'augmentation de production du ^{143}Nd par la décroissance radioactive du ^{147}Sm , et est corrélée à l'augmentation de l'âge de l'échantillon. Le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est communément fixé à 0.7219 pour calculer le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (et donc l' $\epsilon^{143}\text{Nd}$) de sorte à soustraire l'effet du fractionnement dépendant de la masse et pouvoir rendre comparable les valeurs d'une étude à une autre.

Les méthodes les plus fiables pour corriger le fractionnement instrumental sont **1)** soit de faire une dilution isotopique (double spike), **2)** soit de mesurer un standard au plus près des conditions de l'échantillon (bracket).

Dans le cas **1)**, on utilise un double spike qui est l'enrichissement extrême de 2 isotopes, dans des proportions connues. L'utilisation du double spike plutôt que le simple spike est préconisée (Dodson, 1963; Rudge et al., 2009) pour un élément ayant 4 isotopes ou plus (le Nd en possède 7). L'analyse au MC-ICPMS de l'échantillon spiké donne alors la composition isotopique du mélange des rapports naturels et artificiels. Les isotopes spikés ont subi avec l'échantillon le fractionnement instrumental. Ainsi, à partir des rapports isotopiques spikés, on peut remonter par le calcul (plus de détails Rudge et al., 2009) à la composition isotopique vraie de l'échantillon.

Or, dans le cas de notre étude, 2 problèmes principaux existent dans l'emploi du double spike. Le premier est la pureté du double spike. En théorie, les 2 isotopes ajoutés sont purs, c'est-à-dire qu'aucun autre isotope que les 2 visés ne doivent être présents dans la solution du double spike que l'on injecte dans l'échantillon. En réalité, même les spikes les plus purs contiennent des traces d'autres isotopes. Etant

donné que l'on cherche à étudier le fractionnement des isotopes stables du Nd, qui d'après les premiers résultats de la littérature ont des variations très fines à observer (cf partie 1.5), cet aspect peut poser problème. Le second problème est dû à une hypothèse inhérente au double spike: les calculs nécessitent de considérer que les fractionnements dépendants de la masse instrumental et naturel suivent la même loi de fractionnement. Pour rappel, il existe pourtant plusieurs façons de fractionner de façon dépendante de la masse: fractionnement cinétique ou fractionnement à l'équilibre (cf partie 1.4.B). Ne souhaitant pas effacer cette information de nos résultats, nous avons choisi de ne pas utiliser la technique du double spike pour nos échantillons. Remarque: la part éventuelle de fractionnement instrumental indépendant de la masse, jugée négligeable, n'est pas prise en compte dans les calculs du double spike.

La méthode **2)** est très souvent employée pour corriger le fractionnement instrumental. Elle est ce qu'on appelle du 'bracketing' (= encadrement). Un standard de référence est mesuré juste avant et juste après l'échantillon. La valeur d'une mesure d'un échantillon (valeur relative par rapport au standard) correspond à la moyenne des valeurs relatives au standard de 3 brackets consécutifs du même échantillon (std-ech-std-ech-std-ech-std) appelée "the standard-sample-standard bracketing technique" (Halicz et al., 1999; Galy et al., 2001). Le but de cette technique est de mesurer les standards exactement de la même manière que l'échantillon (mêmes réglages et état à l'instant t du spectromètre). Ainsi, le standard subi le même fractionnement instrumental que l'échantillon. En pratique, une condition importante doit être respectée pour parvenir à un résultat juste: la concentration du standard doit être ajustée à celle de l'échantillon (à 10% près) avant introduction dans le spectromètre. Cela car la composition du standard doit être la plus proche possible de celle de l'échantillon pour que le standard et l'échantillon vivent exactement les mêmes interférences polyatomiques, les mêmes effets de matrice (le rapport des concentrations du Nd sur celui du milieu HNO₃ 2% est ainsi le même), et aussi le même fractionnement instrumental dépendant et indépendant de la masse. Pour toutes ces raisons, **on a choisi d'utiliser la technique du bracketing dans ce projet de thèse, avec pour standard de référence le JNdi-1, une solution synthétique de néodyme pur.**

Le bracketing apporte beaucoup, mais n'a pas d'effets sur les potentielles interférences isobariques. Comment faire pour corriger leurs effets ?

B.2.b/- Correction des interférences isobariques du samarium

Les 3 isotopes du Sm qui interfèrent sur les masses des isotopes du Nd sont le ¹⁴⁴Sm, le ¹⁴⁸Sm et le ¹⁵⁰Sm (tableau 1 page 29). Puisque les cages de Faraday du spectromètre de masse collectent de façon indifférente tout ce qui a la même masse dans une même cage, ces 3 isotopes du Sm sont comptabilisés

avec le ^{144}Nd , le ^{148}Nd et le ^{150}Nd . Pour obtenir la valeur correspondant au Nd seul, il est donc nécessaire de corriger les interférences isobariques du Sm sur le Nd.

Une façon d'essayer de corriger l'effet du Sm est la suivante. A partir d'un échantillon contenant du Nd et du Sm, on peut mesurer au spectromètre de masse à multi-collection 1 ou 2 isotopes du Sm sur lesquels il n'y a pas d'interférences isobariques, comme le ^{147}Sm ou le ^{149}Sm . Par exemple, on collecte en mode statique (les 9 collecteurs simultanément) les 7 isotopes du Nd (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd) et 2 isotopes du Sm (^{147}Sm et ^{149}Sm). La quantité de ^{144}Sm , ^{148}Sm et ^{150}Sm à soustraire au signal des isotopes du Nd est alors calculée comme suit. A partir de la valeur du ^{149}Sm (ou ^{147}Sm) on estime la quantité des isotopes du Sm avec les rapports de normalisation $^{149}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.461697$, $^{149}\text{Sm}/^{148}\text{Sm} = 1.223974$ et $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Sm} = 1.869092$ (appelés "rapports vrais" ou Rvrais). Puis, on y applique la valeur du

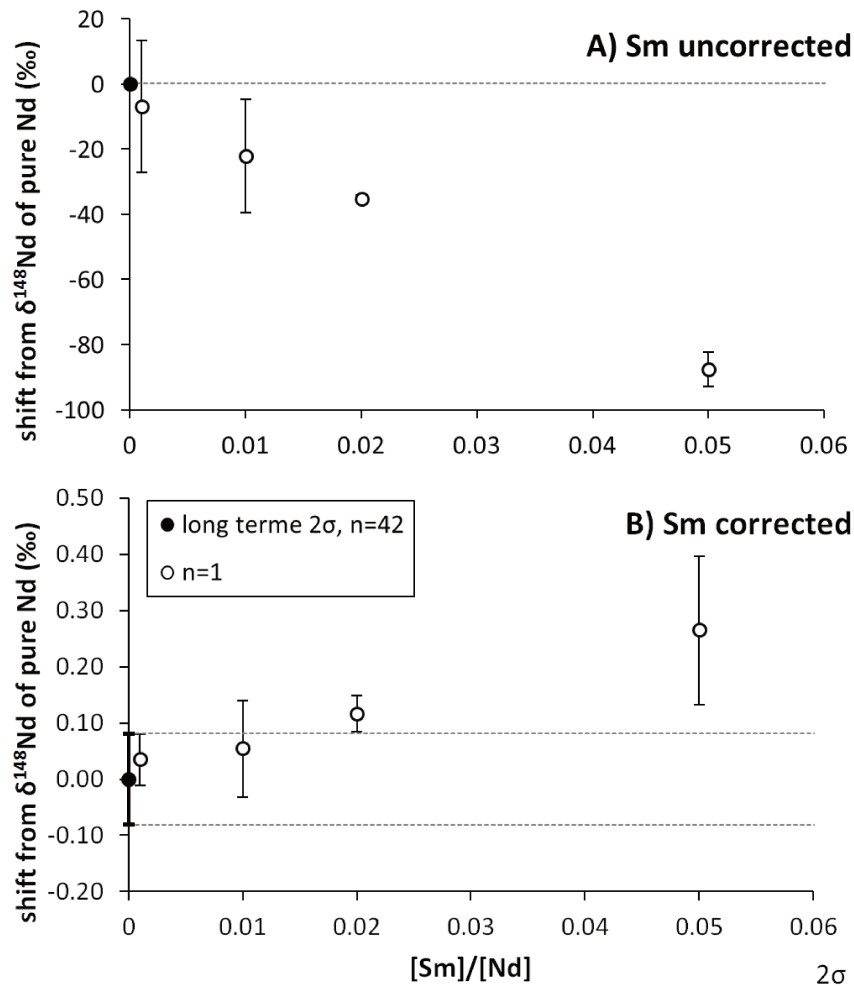


Figure 16: Effet de la présence du Sm sur la mesure du δNd . Déviation de la valeur du $\delta^{148}\text{Nd}$ en fonction du rapport des concentrations de Sm sur Nd. Point noir: moyenne de $n=42$ mesures de Nd pur (erreur 2σ). Points blancs: tests de dopage d'un standard de Nd pur avec 0.1, 1, 2 et 5 % de Sm (erreur 2σ). A): résultats sans correction du Sm. B): correction du Sm appliquée aux résultats. L'effet des interférences isobariques des isotopes du Sm sur le Nd n'est pas totalement enlevé avec cette méthode de correction.

fractionnement instrumental f calculé à partir des rapports du Nd, où $f = \{\ln[(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{vrai}} / (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{mesuré}}] / \ln[m_{146}/m_{144}]\}$, avec m_{146} et m_{144} les masses des isotopes 146 et 144. Pour finir, la quantité évaluée des isotopes ^{144}Sm , ^{148}Sm et ^{150}Sm est soustraite pour obtenir les valeurs du ^{144}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd .

On a testé l'efficacité de cette méthode de correction pour une quantité de Sm de 0.1, 1, 2 et 5 % par rapport au Nd (figure 16). On constate que cette technique corrige grandement l'effet du Sm. Cependant, ce n'est pas assez efficace pour enlever totalement l'effet des interférences isobariques (B, figure 16). A 1 % de Sm on voit déjà un léger décalage du δNd , restant tout de même dans la gamme de variations du δNd sans Sm. Dès 2 % de Sm, la correction ne suffit plus.

Deux raisons peuvent expliquer l'insuffisance de cette correction. Tout d'abord 1), l'hypothèse que les 'rapports vrais' du Sm correspondent aux rapports isotopiques du Sm de tous les échantillons. Or, une étude met en évidence la variabilité des isotopes stables du Sm entre plusieurs échantillons (Wakaki and Tanaka, 2016). Et 2), le fait que le f , coefficient de fractionnement instrumental théorique du Nd, soit appliqué au Sm. Le Sm ne fractionne pas de la même manière que le Nd lors de son chemin dans le MC-ICPMS (ex. cuivre 'Cu' et zinc 'Zn', Maréchal et al., 1999 ; plomb 'Pb' et thallium 'Tl', White et al., 2000) le f du Nd n'est donc pas applicable si l'on a besoin de précision².

Par conséquent, **séparer le Sm du Nd est une absolue nécessité avant de mesurer un échantillon avec le spectromètre MC-ICPMS Neptune Plus.**

B.3/- MC-ICPMS Neptune: Protocole De Mesure

A partir d'un protocole existant visant à mesurer uniquement l' $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de certains échantillons au laboratoire du CRPG à Vandoeuvre-les-Nancy, nous avons mis au point un protocole adapté à la mesure des isotopes stables du Nd, qui assure la fiabilité des mesures (justesse et précision).

B.3.a/- Description du protocole développé

Les données sont acquises en mode statique (les 9 collecteurs simultanément) à basse résolution (LR pour low-resolution), avec une puissance du plasma de 1200 W. Les 9 isotopes collectés sont les 7 isotopes du Nd (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd et ^{150}Nd) et 2 isotopes du Sm (^{147}Sm et ^{149}Sm ; pour vérifier l'absence de Sm dans les échantillons). Le désolvateur Apex HF, Elemental Scientific (ESI) introduit l'échantillon à 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ sous forme liquide (milieu HNO_3 2%).

(2) Remarque : en outre, utiliser le f pour corriger le fractionnement instrumental du Nd lui-même est aberrant dans le cadre de cette thèse puisque cela implique de soutenir l'hypothèse que les isotopes stables du Nd ne fractionnent pas dans l'environnement.

Pour corriger le fractionnement instrumental, la technique choisie consiste à mesurer alternativement le standard de référence de Nd pur JNdi-1 et l'échantillon. Pour augmenter la précision, une mesure ($n=1$) correspond à la moyenne des déviations par rapport au JNdi-1 de 3 brackets (std-ech-std-ech-std-ech-std) constitués de 7 "mesures individuelles". Cette technique est appelée "the standard-sample-standard bracketing technique" (Halicz et al., 1999; Galy et al., 2001). Une "mesure individuelle" est la moyenne de 200 secondes d'acquisition du signal comme suit : 12 cycles de 8.389 secondes d'acquisition, répété 2 fois. Une "mesure individuelle" consomme autour de 100 ng de Nd, faisant un total de 300 ng par mesure (1000 ng de Nd est nécessaire par échantillon pour 3 mesures minimum répétées, avec une petite marge d'erreur). Un lavage de 12 min entre chaque "mesure individuelle" en aspirant du HNO_3 2% assure de ne pas faire de contamination croisée (blanc négligeable, $< 0,8 \times 10^{-3}$ V). La durée d'une mesure (de 3 brackets) est environ de 2h.

Chaque échantillon est introduit à une concentration de 50 ng/g, générant un signal en moyenne de 1,3 V sur la cage du collecteur central correspondant au ^{146}Nd , et ayant une chaîne d'amplification avec une résistance de $10^{11} \Omega$. La concentration de l'échantillon est ajustée à celle du standard à 10 % près, assurant avec l'utilisation de la technique du bracketing et la notation de $\delta^m\text{Nd}$ (définition partie 2.1 page 37) qu'aucune interférence n'altère les résultats (ex. Galy et al., 2001).

Avant de lancer la première séquence de mesures des échantillons, on laisse le MC-ICPMS se stabiliser pendant au moins 1h (aspiration du blanc HNO_3 2% en continu) puis, une séquence composée uniquement de standards de Nd pur est lancée toute la nuit pour vérifier la bonne calibration et stabilisation de la machine. Une mesure du JNdi-1 contre lui-même est effectuée au début de chaque séquence, et au moins 2 mesures de standards de Nd sont faites dans chaque séquence. Une séquence dure environ 22h. Lors de cette thèse, un total de 147 jours de mesures au MC-ICPMS Neptune Plus ont été effectuées.

B.3.b/- Traitement des données mesurées

Lors d'une mesure, les cages de Faraday du MC-ICPMS Neptune Plus comptabilisent les isotopes du Nd et donnent pour résultat une intensité en Volt de chaque isotope. A partir de ces intensités, des calculs sont effectués pour obtenir le $\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}}$ et le $\epsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}}$ de l'échantillon mesuré, où $m = 145, 146, 148$ ou 150 et 'ech' représente ici une mesure $n=1$ d'un échantillon, à distinguer de la notation 'ech i' avec $i = 1$ à 3 correspondant à une 'mesure individuelle' comme décrite dans la partie précédente. La notation des 7 mesures individuelles constituant une mesure est la suivante:

std(1) ech(1) std(2) ech(2) std(3) ech(3) std(4) , std = 'standard' (JNdi-1) et ech = 'échantillon'.

Tout d'abord, les rapports isotopiques (notés R) bruts sont calculés à partir des intensités mesurées (en Volt) de chaque isotope: $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ notés ^xR où $x = 142, 143, 145, 146, 148$ ou 150 .

$\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}}$ (correspondant au $\delta^m\text{Nd}$ présenté dans toutes les autres parties de ce mémoire de thèse) est calculé comme suit (même principe que Halicz et al., 1999 ou Galy et al., 2001). On calcule les 5 déviations isotopiques au sein des 7 'mesures individuelles', correspondant aux déviations des 5 encadrements mesurés: tantôt $\text{std}(i)$ et $\text{std}(i+1)$ encadrent un $\text{ech}(i)$, tantôt $\text{ech}(i-1)$ et $\text{ech}(i)$ encadrent un $\text{std}(i)$ (où $i = 1$ à 3).

$$\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}(i)} = \left\{ \frac{{}^mR_{\text{ech}(i)}}{({}^mR_{\text{std}(i)} + {}^mR_{\text{std}(i+1)})/2} - 1 \right\} \times 10^3 \quad \text{équ. (1)}$$

$$\delta^m\text{Nd}_{\text{std}(i)} = \left\{ \frac{({}^mR_{\text{ech}(i-1)} + {}^mR_{\text{ech}(i)})/2}{{}^mR_{\text{std}(i)}} - 1 \right\} \times 10^3 \quad \text{équ. (2)}$$

Ainsi, $\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}}$ (‰) est la moyenne de ces 5 déviations:

$$\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}} = \frac{\delta^m\text{Nd}_{\text{ech}(1)} + \delta^m\text{Nd}_{\text{std}(2)} + \delta^m\text{Nd}_{\text{ech}(2)} + \delta^m\text{Nd}_{\text{std}(3)} + \delta^m\text{Nd}_{\text{ech}(3)}}{5} \quad \text{équ. (3)}$$

Pour obtenir $\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}}$ les calculs sont un peu différents. On commence par normaliser les rapports bruts ^{143}R de chaque 'mesure individuelle' au rapport de référence $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ (Wasserburg et al., 1981) de sorte à éliminer les variations dues aux fractionnements dépendants de la masse naturels et instrumentaux (schéma du principe figure 15). Les nouveaux rapports normalisés sont notés $^{143}\text{R}_{\text{mbcorr}}$ ('mbcorr' pour 'mass bias correction').

On calcule ensuite les 3 rapports $^{143}\text{R}_{\text{ech}(i),\text{mbcorr},\text{norm}}$ normalisés ('norm') au rapport de référence du standard JNDi-1 ($^{143}\text{R}_{\text{ref}(\text{JNDi-1})} = 0.512115$; Tanaka et al., 2000).

$$^{143}\text{R}_{\text{ech}(i),\text{mbcorr},\text{norm}} = ^{143}\text{R}_{\text{ech}(i),\text{mbcorr}} \times \left[^{143}\text{R}_{\text{ref}(\text{JNDi-1}),\text{mbcorr}} / \left(\frac{{}^{143}\text{R}_{\text{std}(i),\text{mbcorr}} + {}^{143}\text{R}_{\text{std}(i+1),\text{mbcorr}}}{2} \right) \right] \quad \text{équ. (4)}$$

Les 3 $\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(i)}$ sont calculés ainsi:

$$\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(i)} = \left\{ \frac{{}^{143}\text{R}_{\text{ech}(i),\text{mbcorr},\text{norm}}}{{}^{143}\text{R}_{\text{CHUR}}} - 1 \right\} \times 10^4 \quad \text{équ. (5)}$$

où le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du CHUR (CHondritic Uniform Reservoir) est de 0.512638 (valeur de DePaolo and Wasserburg (1976) normalisé au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ par Hamilton et al. (1983)).

Pour finir, $\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}}$ (noté $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ dans toutes les autres parties de ce mémoire de thèse, en pour dix mille) est obtenu en faisant la moyenne des 3 $\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(i)}$:

$$\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}} = \frac{\varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(1)} + \varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(2)} + \varepsilon^{143}\text{Nd}_{\text{ech}(3)}}{3} \quad \text{équ. (6)}$$

Puisque le blanc machine est négligeable et considéré le même pour chaque ‘mesure individuelle’, aucune correction spécifique du blanc n’a été effectuée.

B.4/- Vérification De La Précision Du Protocole De Mesure

La reproductibilité externe (en 2σ) de 130 mesures répétées au MC-ICPMS Neptune Plus du standard JNDi-1 est respectivement de $\pm 0.039 \text{ ‰}$, $\pm 0.039 \text{ ‰}$, $\pm 0.076 \text{ ‰}$, $\pm 0.105 \text{ ‰}$ pour $\delta^{145}\text{Nd}$, $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ et $\delta^{150}\text{Nd}$, et de ± 0.392 pour dix mille pour $\varepsilon^{143}\text{Nd}$. Les variations du $\delta^{148}\text{Nd}$ des 130 mesures répétées sont présentées figure 17. On constate la bonne reproductibilité des mesures.

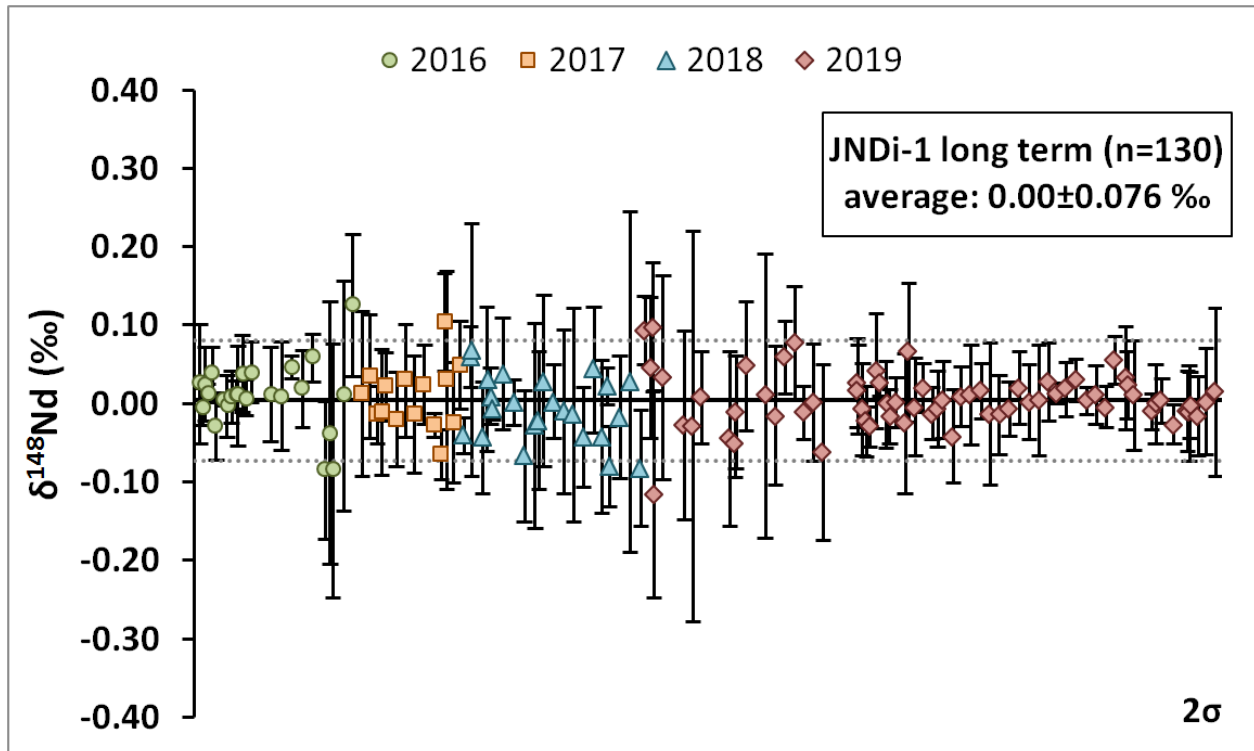


Figure 17: Mesures répétées du standard JNDi-1 de néodyme pur dans le temps avec le MC-ICPMS Neptune Plus. Une mesure du JNDi-1 correspond à la moyenne de 3 brackets (standard-échantillon-standard) du JNDi-1 sur lui-même.

B.5/- Vérification De La Justesse Du Protocole De Mesure

B.5.a/- Principe d'un ajout dosé

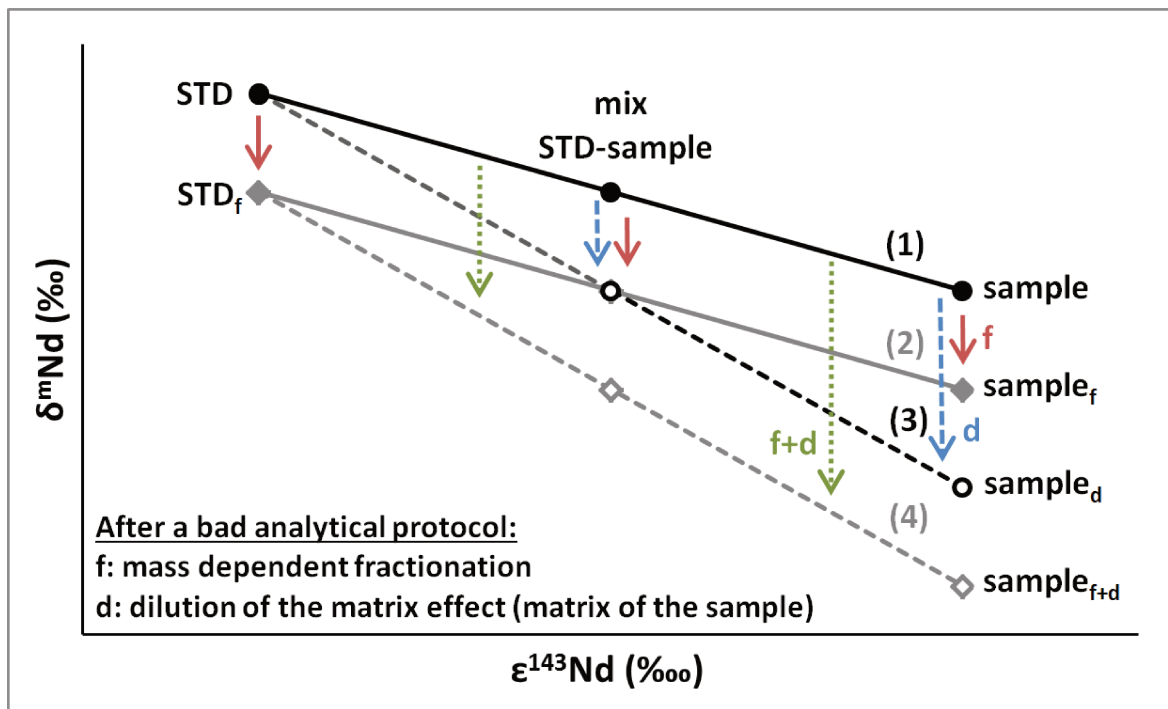


Figure 18: Schéma du principe d'un ajout dosé. $\delta^{143}\text{Nd}$, avec $m = 145, 146, 148$ ou 150 , en fonction de $\epsilon^{143}\text{Nd}$ (définitions partie 2.1 page 37). STD: standard de référence de Nd pur. Sample: échantillon. Mix STD-sample: mélange en proportions connues du standard et de l'échantillon. La droite (1) correspond à la droite de mélange entre les rapports 'vrais' des isotopes stables, non modifiés par le protocole analytique. Les droites (2), (3) et (4) représentent 3 cas où le protocole a modifié les rapports des isotopes stables (et donc $\delta^{143}\text{Nd}$). La droite (2) montre l'effet d'un fractionnement dépendant de la masse (noté f) sur les isotopes stables. La droite (3) montre l'effet d'une dilution (notée d) d'un effet de matrice (la matrice ne pouvant venir que de l'échantillon mal purifié par la chimie, le standard étant composé de Nd pur). La droite (4) combine les deux effets ($f + d$).

Le principe d'un ajout dosé est de mélanger en proportion connue deux échantillons de sorte à vérifier que l'on obtient bien une droite de mélange. Dans le cas idéal, les deux échantillons sélectionnés sont deux solutions de Nd pur qui n'ont subi aucune modification avant mesure au MC-ICPMS (pas de passage en chimie). Les deux solutions sont des standards dont les valeurs individuelles sont connues. On vérifie par ajout dosé la justesse de la mesure du mélange de ces deux standards: la droite obtenue confirme alors la justesse des mesures au MC-ICPMS.

Dans le cas d'un mélange entre une solution de Nd pur (standard connu, sans matrice) et un échantillon naturel (inconnu) qui a subi une purification chimique, la conclusion est moins simple. Plusieurs cas sont possibles (figure 18). Dans le premier cas (droite (1) figure 18), le protocole analytique est optimal et permet de mesurer les vrais rapports isotopiques du Nd de l'échantillon. Dans le second cas

(droite (3) figure 18), on obtient une droite qui montre une dilution d'un effet de matrice (notée d), matrice qui provient de l'échantillon mal purifié chimiquement avant mesure au MC-ICPMS. Sans avoir connaissance de cet effet de matrice, et puisque dans les deux cas on obtient une droite de mélange, il n'est pas possible de dire avec certitude si la mesure de l'échantillon est juste vis-à-vis d'un éventuel effet de matrice.

Le second problème éventuel que peut provoquer une mauvaise chimie est d'engendrer un fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd (noté f). Si le standard sélectionné pour faire l'ajout dosé subi le même protocole chimique que l'échantillon, on peut obtenir la droite (2) (figure 18). Standard passé en chimie, mélange et échantillon sont tous fractionnés de la même manière et forment une droite de mélange translatée en $\delta^{143}\text{Nd}$. Pour se rendre compte d'un fractionnement éventuel des isotopes stables du Nd, on va donc choisir pour standard de référence une solution de Nd pur qui n'a pas subi de chimie (noté STD sur la figure 18). Si un fractionnement se produit lors de l'application du protocole sur l'échantillon (noté sample_r, figure 18), on n'obtiendra pas une droite de mélange entre STD, le mélange (passé en chimie, fractionné), et sample_r. Un ajout dosé effectué ainsi permet donc de détecter si le protocole fractionne ou non un échantillon. On peut donc affirmer par la méthode de l'ajout dosé si l'on est juste ou non vis-à-vis du fractionnement des isotopes stables du Nd.

B.5.b/- Ajout dosé: justesse des mesures avec le MC-ICPMS Neptune

Comme expliqué dans la partie ci-dessus, faire un ajout dosé entre deux standards connus, des solutions de Nd pur qui n'ont subi aucune modification avant mesure (aucune chimie), permet de vérifier la justesse des mesures au MC-ICPMS Neptune Plus. Le test a été effectué entre JM et JMC (détails tableau 2 page 38) qui sont deux solutions synthétiques de Nd pur. Sur la figure 19 sont présentées deux droites. Une première droite (cercles blancs, droite pointillée, figure 19) montre qu'une estimation par le calcul des valeurs en $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ attendues par les mélanges de JM et JMC forme une droite de pente 1 (valeur absolue) avec les valeurs $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ mesurées au MC-ICPMS. Cela permet de faire une première conclusion: le protocole de mesure utilisé mesure de façon juste l' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$. Une seconde droite (cercles noirs, droite pleine, figure 19) montre une droite de mélange entre $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ et $\delta^{148}\text{Nd}$. **La justesse des mesures de l' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ permet par ajout dosé de valider la justesse des mesures de δNd effectuées par le MC-ICPMS.**

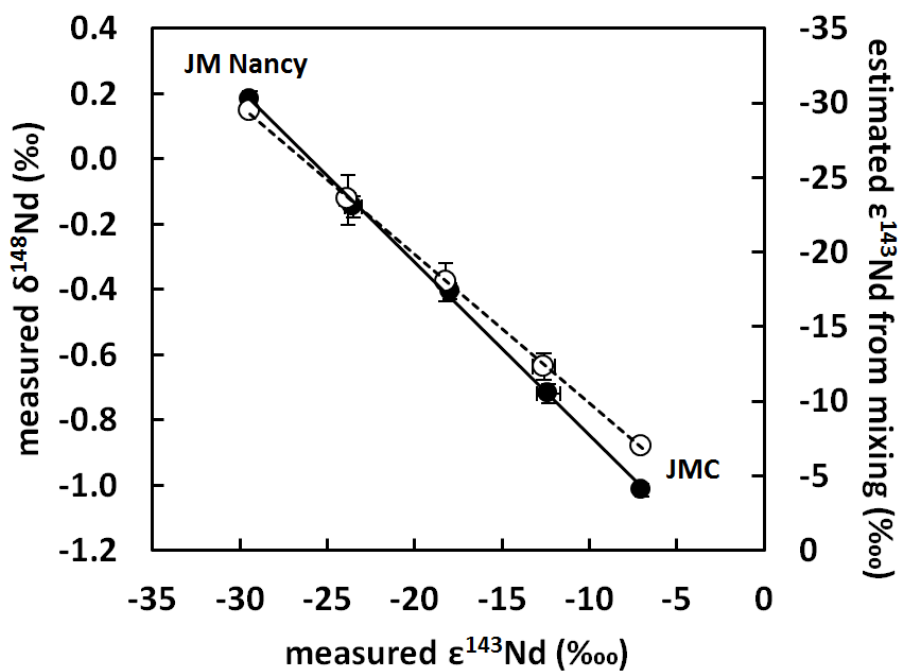


Figure 19: Test de vérification de la justesse des mesures au MC-ICPMS Neptune par ajout dosé. Utilisation de 2 standards de Nd purs: JM Nancy et JMC (description tableau 2 page 38), mélangés ensemble en proportions connues juste avant mesure au Neptune. Axe des abscisses: $\epsilon^{143}\text{Nd}$ mesuré avec le Neptune. Axe 1 des ordonnées: $\delta^{148}\text{Nd}$ mesuré avec le Neptune (cercles noirs, erreur en 20m). Axe 2 des ordonnées: $\epsilon^{143}\text{Nd}$ estimé des 3 mélanges par le calcul à partir des valeurs mesurées des 2 standards (cercles blancs, erreur de 5%). La droite de régression reliant les cercles noirs (droite de mélange) confirme la justesse des mesures au MC-ICPMS.

2.4- Développement du protocole de séparation chimique

2.4.A- Séparation chimique des REEs avant mesure: Principe

Avant de mesurer au spectromètre de masse le Nd, les échantillons passent tous par une étape de purification chimique. Les solutions introduites dans le Neptune doivent être les plus pures possible afin d'éviter des effets de matrice, des interférences polyatomiques et isobariques. La mesure du Nd requiert 2 étapes principales de chimie: 1) supprimer toute la matrice de l'échantillon (éléments majeurs et traces) pour récupérer toutes les terres rares; 2) séparer au maximum les terres rares les unes des autres pour idéalement ne garder que le néodyme, avec en particulier la suppression de tout le samarium.

Pour arriver à cette fin, plusieurs protocoles de chimie développés pour l'étude des isotopes radiogéniques du Nd existent déjà (premier article sur le sujet Lugmair et al., 1975). Et, séparer le Sm du Nd n'est plus une difficulté depuis plusieurs années (Pin and Zalduegui, 1997).

Le protocole utilisé au laboratoire du CRPG (ex. Hein et al., 2017) est le suivant (figure 20). L'échantillon une fois dissout passe dans une colonne Tru Spec (étape 1, figure 20) pour éliminer tous les éléments majeurs et traces. On ne récupère que les terres rares. Puis, on utilise une résine nommée Ln

Chemical protocol not sufficient for correct Nd stable isotopic measurements:

1) Tru Spec chemistry: matrice removal			2) Ln Spec chemistry: REEs separation		
resin: 1.6 mL Tru Spec 50-100 µm			resin: 8 cm LnSpec 50-100 µm		
column: biorad 2 mL, 10 mL reservoir			top resin: 1-2 cm AG1 X8 200-400 mesh or AG MP-1 100-200 mesh		
wash	MQ	10 mL	column: 4.0 mm internal diameter, PFA		
	HNO ₃ 2 M	10 mL			
	MQ	10 mL		wash	HCl 6 M 12 mL
	HNO ₃ 2 M	10 mL			MQ 12 mL
conditioning	HNO ₃ 2 M	5 mL	conditioning	HCl 0.27 M	3x0.1 mL
loading	HNO ₃ 2 M	2x1 mL	loading	HCl 0.27 M	2x0.1 mL
matrice elution	HNO ₃ 2 M	6x1 mL	matrice elution	HCl 0.27 M	3x0.1 mL
	MQ	0.5 mL		HCl 0.27 M	3.5 mL
REEs collect	MQ	4.5 mL	Nd collect	HCl 0.27 M	2.5 mL
				HCl 0.6 M	0.5 mL
			Sm collect	HCl 0.6 M	1.5 mL

Figure 20: Un protocole du laboratoire du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques; ex. Hein et al., 2017) adapté à la mesure de l'isotope radiogénique ¹⁴³Nd. Résine Tru Spec jetée après chaque échantillon. Résine Ln Spec lavée puis réutilisée jusqu'à 20 fois. La Ln Spec étant très peu dense, 1 à 2 cm d'une résine dense jugée 'neutre' lors de la chimie (AG1 X8 ou bien AG MP-1) est déposée au sommet de la colonne. MQ: eau ultra pure (> 18 MΩ.cm, MilliQ Plus system). Les raisons qui font que ce protocole n'est pas entièrement adapté à la mesure des isotopes stables du Nd sont expliquées plus bas (partie 2.4.B et partie 2.4.C).

Spec pour séparer le Nd des autres terres rares. La Ln Spec, développé par Eichrom, est une résine constituée d'acide orthophosphorique di(2-ethylhexyl) (appelée HDEHP) imprégné sur un support inerte. L'HDEHP est connu depuis de nombreuses années pour ses capacités potentielles de séparation des terres rares (Horwitz and Bloomquist, 1975). Son utilisation a été améliorée plus tard (Pin and Zalduegui, 1997). Désormais, comme le montre les courbes d'éluion (figure 21) faites avec la chimie Ln Spec du CRPG décrite figure 20, séparer totalement le Sm du Nd est très bien maîtrisé.

Or, on constate d'après les courbes d'éluion (figure 21) que récupérer le Nd signifie aussi récupérer une portion de cérium (Ce) et de praséodyme (Pr). L'interférence isobarique du ^{142}Ce sur le ^{142}Nd est sans importance dans le cadre de cette étude puisque le ^{142}Nd ne nous intéresse pas. Cependant, on peut s'interroger sur l'effet de la présence de Ce et de Pr lors de la mesure de l'échantillon par le Neptune. On a vérifié ce point à l'aide d'un test de dopage en Ce et Pr d'un standard de Nd pur (figure 22). Les rapports de concentration testés ont été choisis de façon à contenir les rapports $[\text{Ce}]/[\text{Nd}]$ et $[\text{Pr}]/[\text{Nd}]$ que l'on pourrait observer dans des échantillons naturels après une chimie Ln Spec. D'après la figure 22, on

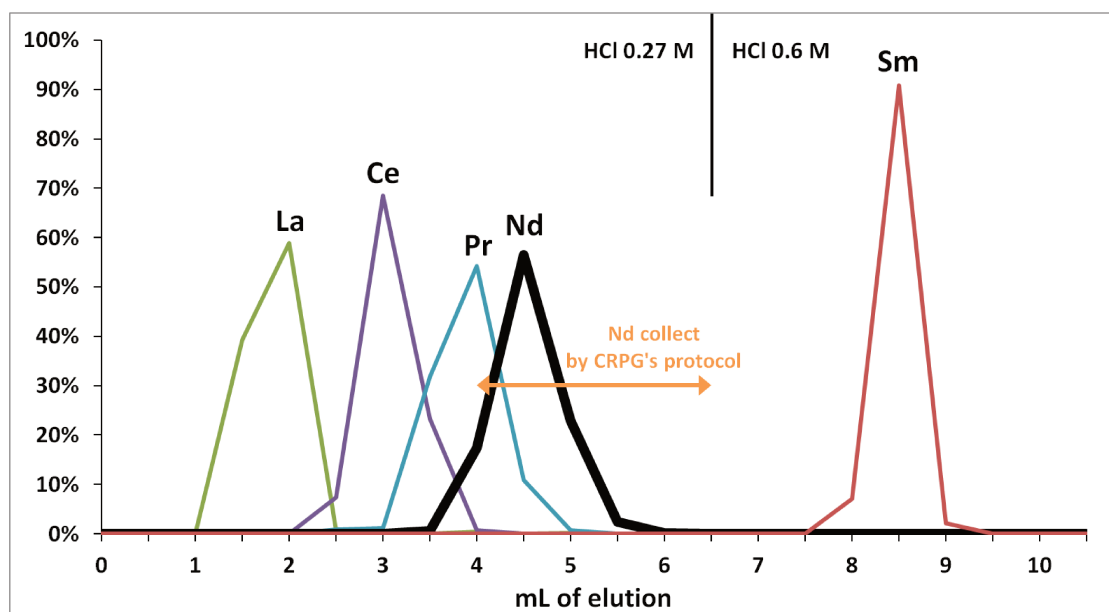


Figure 21: Courbes d'éluion des terres rares. Séparation du Nd des autres REEs, et surtout du Sm, avec le protocole du laboratoire du CRPG (décrit étape 2, figure 20), chimie Ln Spec. Echantillon chargé sur la colonne Ln Spec (sans passage sur colonne Tru Spec): standard multi-REEs nommé "Nancy-16rees" (composition décrite tableau 2 page 38), contenant entre autre 1000 ng de La, Ce, Pr et Nd et 200 ng de Sm.

constate que **la présence de Ce et de Pr, dans les proportions testées, ne modifie en rien la valeur du $\delta^{148}\text{Nd}$ mesuré par le Neptune**. Ce et Pr ne produisent aucun effet de matrice.

La question à se poser désormais est la suivante: pour étudier les isotopes stables du Nd, peut-on utiliser indifféremment un protocole de chimie qui a été développé pour étudier les isotopes radiogéniques du Nd ?

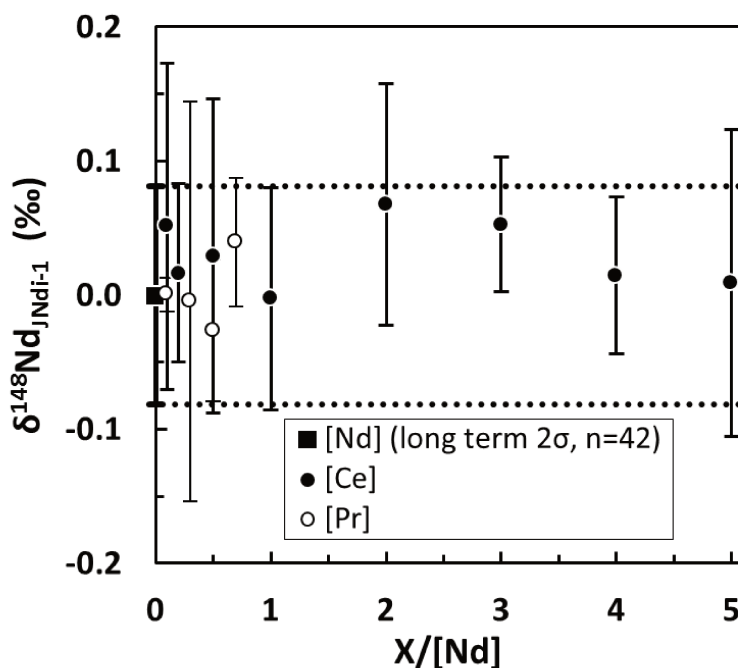


Figure 22: Test de dopage de Ce et Pr du standard JNdi-1 de Nd pur. Déviation par rapport $\delta^{148}\text{Nd}$ du JNdi-1 (carré: moyenne du JNdi-1 mesuré $n=42$ fois) en fonction des rapports des concentrations $[\text{Ce}]/[\text{Nd}]$ (cerles noirs) et $[\text{Pr}]/[\text{Nd}]$ (cerles blancs). Erreur en 2σ . Le Ce et le Pr ne produisent pas d'effet de matrice lors de la mesure du Nd par le MC-ICPMS Neptune Plus.

2.4.B- Séparation chimique des REEs avant mesure: Contrainte

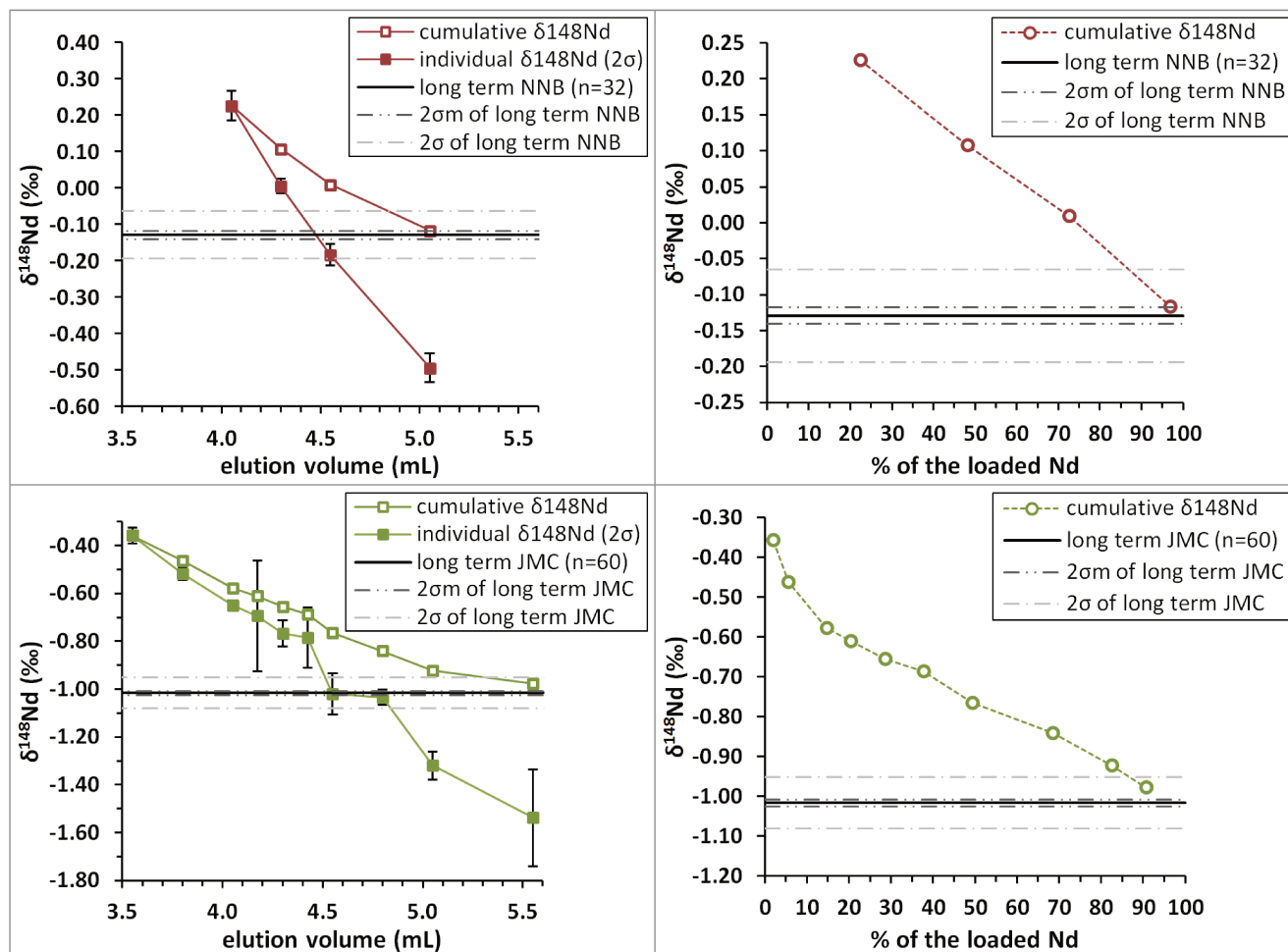


Figure 23: Tests de fractionnement sur colonne Ln Spec de standards de Nd pur: NNB (1000 ng chargé) et JMC (3300 ng chargé). Données détaillées tableau 4 page 64. La collecte du Nd en fin de chimie n'est pas totale lors de ces tests: rendement de Nd sur colonne Ln Spec de 97% pour NNB, et de 91% pour JMC. La première et la dernière fractions sortantes de la colonne Ln Spec pour chaque standard n'ont pas pu être mesurées (quantité de Nd insuffisante pour une mesure fiable au MC-ICPMS Neptune), expliquant les rendements. Or, puisque la composition isotopique de ces fractions extrêmes sont diamétralement opposées (hautement enrichies en isotopes lourds pour la première, en légers pour la dernière), il faut prendre en compte que leur manque est partiellement compensé l'une par l'autre (les fractions ne sont pas exactement symétriques) et donne donc un $\delta^{148}\text{Nd}$ cumulé assez proche de la valeur de l'échantillon initial malgré un apparent rendement bas. Lors d'une mesure réelle, le risque de fractionner est beaucoup plus grand si l'on perd seulement en début ou seulement en fin de l'élution quelques pourcents de Nd.

L'étude du fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd requiert de vérifier que le protocole d'analyse n'induit aucun fractionnement. Après s'être posé la question de comment gérer le fractionnement instrumental du Neptune (cf partie 2.3-B.2 ci-dessus), il faut s'interroger sur l'effet des étapes de purification chimique.

Nous avons vérifié que la chimie Tru Spec (décrite figure 20) ne fractionne pas les isotopes stables du Nd. Nous avons ensuite effectué des tests similaires pour la résine Ln Spec (tableau 4 page 64). Comme cela est déjà décrit dans la littérature (ex. Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016), la résine Ln Spec servant à séparer le Nd des autres terres rares fractionne les isotopes du Nd (figures 23 et 24). En effet, on constate que le Nd sortant progressivement de la colonne Ln Spec est enrichi en isotopes lourds dans les premières fractions puis, s'enrichi peu à peu en isotopes légers (figures 23 et 24). Collecter la totalité du Nd chargé sur la colonne permet de retrouver la composition de l'échantillon avant chimie. Lorsque l'on linéarise δNd par la formule $\delta'\text{Nd} = 1000 \times \ln[(\delta\text{Nd}+1000)/1000]$, on constate que la variation de $\delta'^{148}\text{Nd}$ en fonction de $\delta'^{146}\text{Nd}$ (figure 24) donne une pente de l'ordre de ~ 0.5 . Cette pente correspond à la différence de masse entre les isotopes observés de l'ordre de 2 (146-144) en ordonnée sur 4 (148-144) en abscisse [ratio ≈ 0.5]. Par conséquent, la droite de fractionnement observée est caractéristique d'un fractionnement dépendant de la masse des isotopes du néodyme.

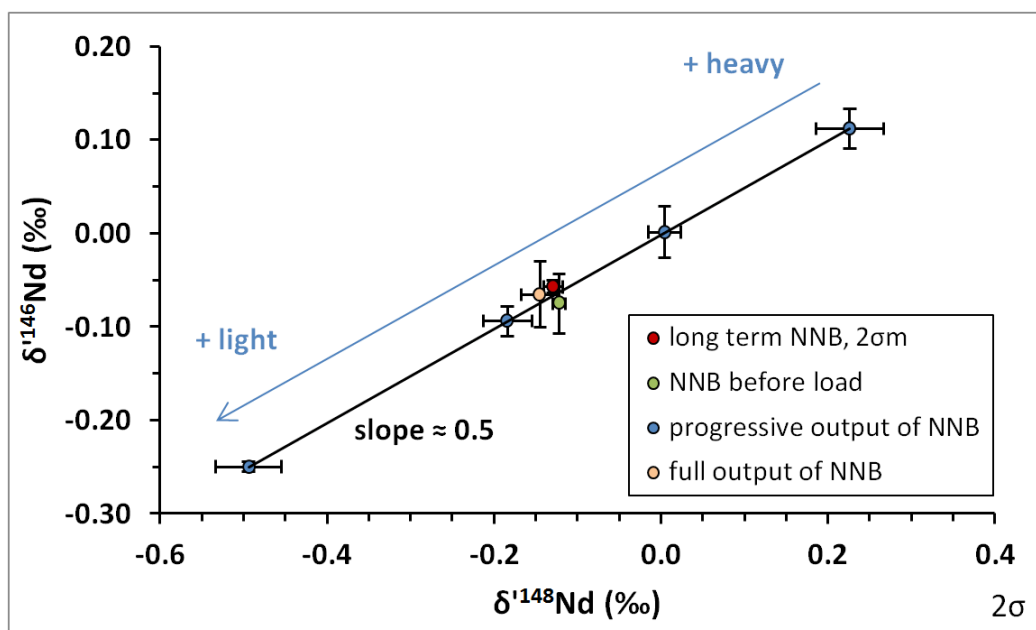


Figure 24: Déviation isotopique $\delta'^{146}\text{Nd}$ en fonction du $\delta'^{148}\text{Nd}$ par rapport au JNd-1, en ‰, du standard NNB (solution de Nd pur). $\delta'\text{Nd}$ est la valeur linéarisée de δNd d'après la formule $\delta'\text{Nd} = 1000 \ln[(\delta\text{Nd}+1000)/1000]$. Rouge: moyenne de 32 mesures du NNB (erreur 2σm). Vert: fraction de l'échantillon de NNB avant chimie (2σ). Bleu: valeurs des fractions de NNB sortants peu à peu de la colonne lors d'une chimie Ln Spec (2σ; données tableau 4 page 64), l'ordre de sortie correspond au sens de la flèche bleue. Rose: valeur du NNB après une même chimie Ln Spec lorsqu'on récupère à la sortie la totalité du Nd chargé à l'entrée (2σ). On constate un fractionnement sur colonne lors d'une chimie Ln Spec. Les isotopes lourds sortent plus rapidement que les légers. Le fractionnement suit une droite ayant une pente correspondant à la différence de masse des isotopes mesurés (146-144=2 en ordonnée, 148-144=4 en abscisse, 2/4=0.5 [ordre de grandeur, masses approximatives]), caractéristique d'un fractionnement isotopique dépendant de la masse.

Si l'on étudie les isotopes radiogéniques du Nd, ce fractionnement sur colonne chromatographique Ln Spec ne pose pas de problème. Même si l'échantillon est fractionné de façon dépendante de la masse, la normalisation (illustrée figure 15 page 48) faite pour calculer le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ou $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ élimine de toute façon tout le signal dépendant de la masse. En revanche, pour étudier le fractionnement des isotopes stables, comme dans le cadre de cette thèse, il ne faut surtout pas que l'on fractionne les échantillons lors de la chimie ou tout autre étape du protocole.

Quantifier quel pourcentage exact de perte maximum de Nd est autorisé lors de la chimie, sans effet sur la composition isotopique de l'échantillon, est délicat avec nos données. Les barres d'erreurs sont trop importantes pour discuter à une échelle aussi précise. De plus, les tests effectués ont subi des pertes de Nd symétriques [première et dernière fraction de chaque élution, trop peu concentrées en Nd pour une mesure au MC-ICPMS Neptune] qui ne permet pas de quantifier le fractionnement engendré par une perte de Nd à seulement l'une des deux extrémités de la courbe d'élution (qui est le type de perte le plus risqué et le plus probable lors d'une chimie faite en routine). Par conséquent, étant donné toutes ces variables, il a été nécessaire de **développer un protocole de séparation chimique qui assure la récupération de 100% du Nd** en sortie de colonne Ln Spec **pour éviter tout fractionnement isotopique**. Pour cela, la mise au point du protocole a nécessité plusieurs tests et optimisations.

fraction	elution volume (mL)	fraction volume (mL)	Nd (ng)	2σ	Nd (%)	cumulative Nd (%)	$\epsilon^{143}\text{Nd}$ (‰)	2σ	$\delta^{148}\text{Nd}$ (‰)	2σ	2σm	cumulative $\delta^{148}\text{Nd}$ (‰)	n
load 1000 ng of NNB, pure Nd solution													
1	4.00	0.50	235.90	14.51	22.38	22.38	-9.07	0.61	0.226	0.041		0.226	1
2	4.25	0.25	271.20	22.23	25.73	48.11	-9.01	0.26	0.005	0.020		0.108	1
3	4.50	0.25	257.46	11.58	24.43	72.54	-9.02	0.25	-0.184	0.029		0.009	1
4	5.00	0.50	256.23	9.21	24.31	96.85	-8.84	0.41	-0.494	0.039		-0.117	1
						NNB	-9.05	0.29	-0.129	0.065	0.011		32
load 3300 ng JMC, pure Nd solution													
1	3.500	0.500	66.27	2.84	1.97	1.97	-7.27	0.21	-0.358	0.033		-0.358	1
2	3.750	0.250	122.68	3.03	3.64	5.61	-6.86	0.56	-0.519	0.024		-0.463	1
3	4.000	0.250	303.29	3.44	9.01	14.62	-6.91	0.52	-0.649	0.020		-0.578	1
4	4.125	0.125	196.85	5.64	5.85	20.47	-6.96	0.08	-0.694	0.231		-0.611	2
5	4.250	0.125	272.01	18.32	8.08	28.55	-6.97	0.22	-0.768	0.055		-0.655	2
6	4.375	0.125	307.44	39.13	9.13	37.69	-6.92	0.28	-0.785	0.125		-0.687	2
7	4.500	0.125	392.95	22.80	11.67	49.36	-7.02	0.25	-1.021	0.086		-0.766	2
8	4.750	0.250	643.89	27.05	19.13	68.49	-7.06	0.21	-1.035	0.032		-0.841	1
9	5.000	0.250	470.00	16.81	13.96	82.45	-6.92	0.45	-1.320	0.058		-0.922	2
10	5.500	0.500	278.29	7.66	8.27	90.72	-7.01	0.18	-1.538	0.203		-0.978	2
						JMC	-6.97	0.41	-1.017	0.064	0.008		60

Tableau 4: Données des tests de fractionnement sur colonne Ln Spec des standards de Nd pur NNB et JMC. Les valeurs $\epsilon^{143}\text{Nd}$ et $\delta^{148}\text{Nd}$ ont été mesurées par le MC-ICPMS Neptune Plus. Après dilution du standard, une chimie Ln Spec a été effectuée (méthode figure 20 page 58) avec ~1 cm de AG1 X8. Après chargement sur la colonne de l'échantillon, chaque fraction a été prélevée en sortie de colonne puis, a été évaporée à sec pour être reprise en HNO_3 2 M pour être mesurée au MC-ICPMS. Les valeurs moyennes des standards NNB et JMC qui n'ont subi aucune chimie sont présentées (NNB long terme avec n=32; JMC long terme avec n=60). Une mesure n=1 correspond à la moyenne des déviations ($\epsilon^{143}\text{Nd}$ ou $\delta^{148}\text{Nd}$) de 3 brackets (standard-échantillon-standard) à la manière de Halicz et al. (1999) et Galy et al. (2001). Un rendement de 100% n'est pas atteint ici car, les échantillons étant divisés en plusieurs fractions, les fractions extrêmes (première et dernière) n'ont pas pu être mesurées au MC-ICPMS par manque de Nd (quantité de Nd insuffisante pour faire une mesure fiable). Or, puisque la composition isotopique de ces fractions extrêmes sont diamétralement opposées (hautement enrichies en isotopes lourds pour la première, en légers pour la dernière), il faut prendre en compte que leur manque est partiellement compensé l'une par l'autre (les fractions ne sont pas exactement symétriques) et donne donc un $\delta^{148}\text{Nd}$ cumulé assez proche de la valeur de l'échantillon initial, malgré un apparent rendement bas. Lors d'une mesure réelle, le risque de fractionner est beaucoup plus grand si l'on perd seulement en début ou seulement en fin de l'élution quelques pourcents de Nd.

2.4.C- Mise au point du protocole de séparation chimique

Pour obtenir un protocole de chimie fiable, la problématique principale est de s'assurer de ne pas fractionner les isotopes stables du Nd lors de la purification chimique des échantillons. Pour cela, il faut récupérer 100% du Nd lors de la séparation du néodyme des autres terres rares avec la résine Ln Spec. Cependant, il faut distinguer 1) le rendement sur colonne Ln Spec qui peut fractionner les isotopes stables du Nd, 2) du rendement total de la chimie qui ne les fractionne pas mais doit être suffisamment important pour permettre de mesurer au moins 3 fois un échantillon au MC-ICPMS Neptune. Plusieurs tests ont été effectués pour s'assurer que le protocole respecte ces conditions.

C.1/- Évolution Du Rendement Du Nd Sur Colonne Ln Spec Et Implications**default parameters of chemical tests:**

Ln Spec chemistry: REEs separation		
<i>resin:</i> 8 cm of Ln Spec 50-100 µm		
<i>top resin:</i> 1 cm of AG MP-1 100-200 mesh		
<i>column:</i> 4.0 mm internal diameter, PFA		
<i>sample load:</i> Nancy-16rees (including 1 µg of Nd)		
wash	HCl 6 M	12 mL
	MQ	12 mL
conditioning	HCl 0.27 M	3x0.1 mL
loading	HCl 0.27 M	2x0.1 mL
matrice elution	HCl 0.27 M	3x0.1 mL
	HCl 0.27 M	3.5 mL
Nd collect	HCl 0.27 M	2.5 mL

Figure 25: Paramètres de la chimie Ln Spec testés par défaut lors du développement du protocole. La composition de l'échantillon Nancy-16rees est donnée tableau 2 page 38. Sauf indication contraire, ces paramètres sont valables pour les tests de toute la partie Erreur : source de la référence non trouvée de ce mémoire. Ces paramètres sont directement issus du protocole du laboratoire du CRPG présenté figure 20 page 58. MQ: eau ultra pure ($> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, MilliQ Plus system).

Les tests effectués utilisent les solutions standards décrites tableau 2 page 38. Les concentrations de La, Ce, Pr, Nd et Sm ont été mesurées avec l'ICPMS X-series de la manière décrite partie 2.3.A. Les paramètres par défaut, sauf indication contraire, appliqués lors des tests sur la colonne Ln Spec sont détaillés figure 25.

Quels paramètres déplacent la courbe d'élution du Nd lors d'une séparation des REEs sur la colonne Ln Spec? De quelle manière fixer ces paramètres de sorte à collecter systématiquement 100% du Nd pour tous les échantillons étudiés?

C.1.a/- Variation du volume d'échantillon chargé

Le test effectué figure 26 a pour but de constater les variations engendrées sur la courbe d'élution du Nd entre le chargement de l'échantillon en 0.2 mL (2 x 0.1 mL) et en 0.3 mL (3 x 0.1 mL). La différence à 50 % de Nd cumulé entre les deux courbes du Nd est de 0.38 mL. Près de 28 % du Nd sort plus tôt lors d'un chargement de l'échantillon en 0.3 mL par rapport à 0.2 mL. Ce paramètre est simple à fixer dans un protocole de chimie, mais il est important de garder en mémoire qu'un changement qui pourrait paraître minime au sein du protocole peut avoir des conséquences importantes.

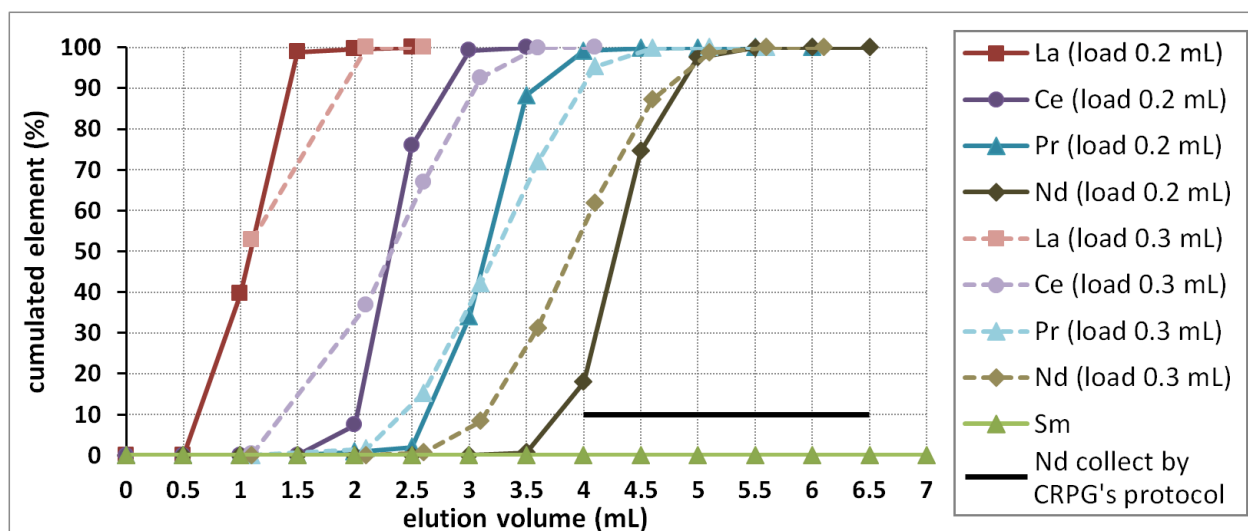


Figure 26: Comparaison d'une chimie Ln Spec avec un volume de chargement de l'échantillon de 0.2 mL (2x0.1 mL) avec une chimie avec 0.3 mL de chargement (3x0.1 mL). Les autres paramètres sont identiques (détailés figure 25). La courbe d'élution du Nd est très fortement impactée par ce changement.

C.1.b/- Variation de quantité de résine et de proportion relative des REEs

La figure 27 montre les différences observées lors de la séparation des terres rares légères avec pour seule variable la quantité de résine Ln Spec contenue dans la colonne (8, 8.5 et 9 cm de hauteur, correspondant respectivement à 1.01, 1.07 et 1.13 cm³). Pour 0.5 cm de résine en plus, la courbe d'élution du Nd est décalée en moyenne de 0.28 mL (à 50 % de Nd cumulé). Ainsi, avec 8 cm de Ln Spec, le Nd

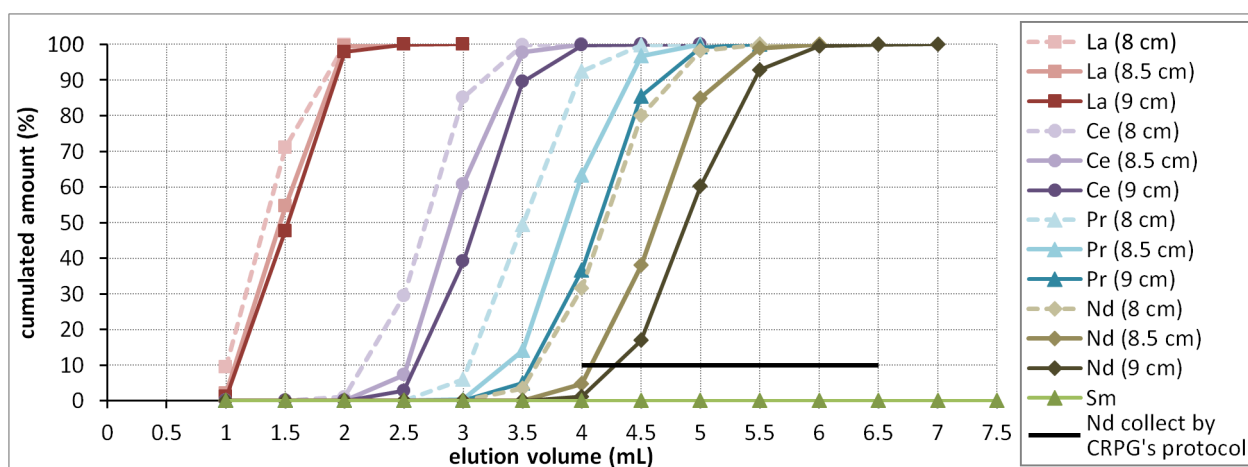


Figure 27: Quantité cumulée (en %) de chaque terre rare légère en fonction du volume d'élution (HCl 0.27 M). Différences de courbes d'élution en fonction de la hauteur de résine Ln Spec (8 cm, 8.5 cm et 9 cm). Échantillon REEs-Nat-ab (composition tableau 2 page 38). Une colonne a un diamètre interne de 4 mm. 8 cm de résine équivaut à 1.01 cm³ de Ln Spec, 8.5 cm à 1.07 cm³ et 9 cm à 1.13 cm³. La quantité totale de résine par colonne est la somme de Ln Spec et de 1 cm de AG MP-1.

commence à être élué environ 0.56 mL plus tôt qu'avec 9 cm de résine. Or, en se basant sur le volume de récupération du Nd classiquement utilisé au laboratoire du CRPG (trait gras noir figure 27), ce décalage peut engendrer une perte de 5 à 30% du Nd avec seulement une différence de 0.5 cm à 1 cm de Ln Spec. La calibration des colonnes (vérification du volume précis de résine avant une chimie), faite dans de nombreux protocoles de chimie, est d'autant plus importante ici pour éviter tout fractionnement sur colonne.

Le décalage observé des courbes d'élution des LREEs, et en particulier du Nd, est également retrouvé avec la même régularité avec un deuxième standard multi-REEs testé (figure 28). En revanche, on constate une différence nette et répétée pour toutes les terres rares légères entre les deux tests. Le seul paramètre qui les différencie est la composition des 2 standards multi-REEs testés: l'un est le standard Nancy-16rees contenant 1000 ng de La, Ce, Pr et Nd; l'autre est REEs-Nat-ab contenant 1030 ng de La, 1818 ng de Ce, 264 ng de Pr et 1000 ng de Nd (autres REEs contenues décrites tableau 2 page 38). Chaque standard contient donc la même quantité de Nd. Ce test (et quelques tests complémentaires non décrits) montre que la courbe d'élution du Nd est sensible à la quantité relative de LREEs dans l'échantillon, et en

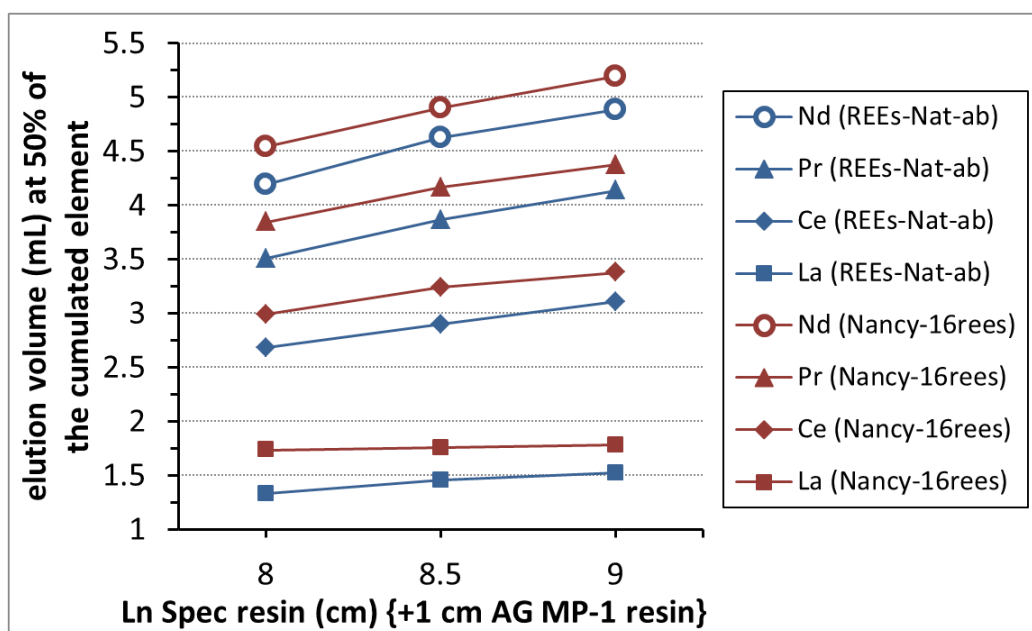


Figure 28: Volume d'HCl 0.27 M nécessaire à l'élution de 50% de l'élément en fonction de la hauteur en cm de résine dans la colonne Ln Spec. Une colonne a un diamètre interne de 4 mm. 8 cm de résine équivaut à 1.01 cm³ de Ln Spec, 8.5 cm à 1.07 cm³ et 9 cm à 1.13 cm³. La quantité totale de résine par colonne est la somme de Ln Spec et de 1 cm de AG MP-1. 2 échantillons multi-REEs ont été utilisés pour ce test: Nancy-16rees et REEs-Nat-ab (composition tableau 2 page 38) de sorte à charger 1000 ng de Nd par colonne. On constate sans surprise que le volume de résine fait bouger l'élution du Nd, mais aussi, qu'une composition relative des REEs différente décale la sortie du Nd.

particulier à la quantité de Ce. Or, le Ce dans l'environnement est justement la terre rare qui varie le plus relativement aux autres REEs (Ce est sensible aux conditions redox). Pour une même quantité de résine, environ deux fois plus de Ce induit un décalage de la courbe du Nd de 0.40 mL en moyenne (à 50 % de Nd cumulé). La variabilité importante (anomalies négatives ou positives de plusieurs ordres de grandeurs possibles; ex. Masuda and Nagasawa, 1975) de la quantité de Ce dans les échantillons naturels peut donc engendrer une perte conséquente de Nd lors de la séparation chimique des REEs. Par conséquent, il est primordial de contraindre l'élution du néodyme, indépendamment de la quantité relative des autres REEs.

Remarque: étant donné que l'élution du Nd est sensible à la quantité relative de Ce par rapport au Nd, la majorité des tests de chimie qui vont suivre sont effectués avec le standard Nancy-16rees + 1 quantité de Ce de sorte à approximer le ratio Ce:Nd de 2:1 que l'on trouve en moyenne dans la croûte continentale (une bonne approximation de l'effet de l'échantillon REEs-Nat-ab; description table 2 page 38).

C.1.c/- Variation de la quantité de Nd chargé

Des tests consécutifs avec pour variable la quantité chargée de l'échantillon multi-REEs Nancy-16rees (+1 quantité de Ce) ont été pratiqués (figure 29). Les quantités de Nd testées vont de 100 à 10000 ng (quantités des autres REEs détaillées figure 29). Les résultats montrent qu'aucune variation sur la courbe d'élution du Nd n'est observée si l'on fait varier la quantité des REEs chargées sans faire varier leurs proportions relatives. Nous sommes donc libre de choisir la quantité la plus adaptée à nos besoins, en veillant bien sûr à ne pas saturer la colonne Ln Spec avec des quantités trop importantes. Une quantité de 1000 ng de Nd minimum est visée dans notre étude, de sorte à pouvoir répliquer suffisamment de fois la mesure d'un échantillon au MC-ICPMS Neptune et avoir une petite marge d'erreur dans le cas où l'on perd du matériel (sans fractionnement isotopique bien sûr; détails partie 2.4-C.2 à venir) lors de la manipulation de l'échantillon. Il nous reste donc un problème essentiel à résoudre: la sensibilité de la courbe d'élution du Nd aux variations de quantité relative des LREEs (et en particulier du Ce).

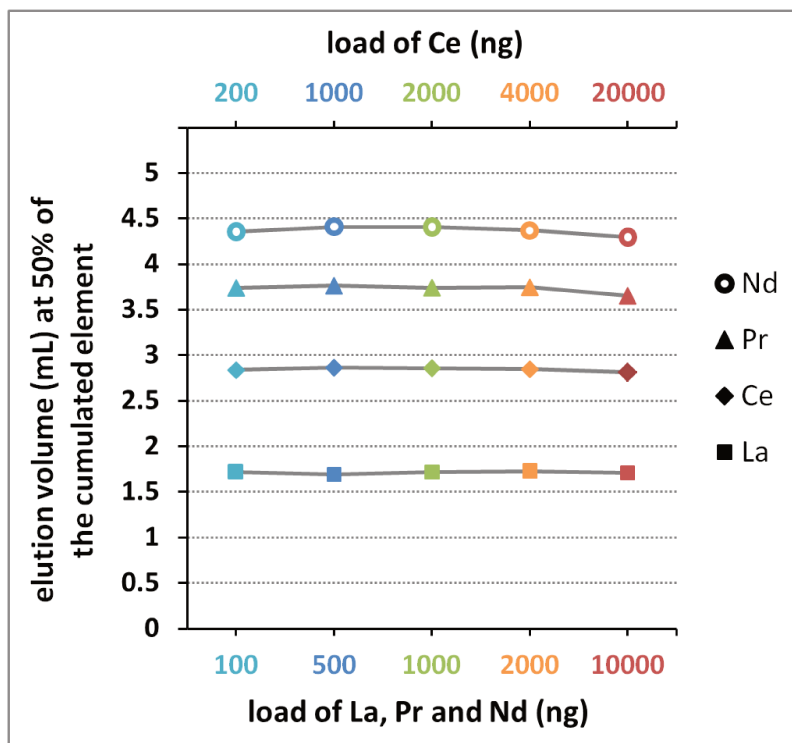


Figure 29: Test de la variation des courbes d'élution de La, Ce, Pr et Nd en fonction de la quantité d'échantillon chargé sur la colonne. L'échantillon systématiquement utilisé est Nancy-16rees + 1 quantité de Ce (Ce:Nd ratio de 2:1; description du standard tableau 2 page 38). Ainsi, 5 quantités de REEs ont été testées contenant, parmi les autres terres rares, 100 à 10000 ng de Nd. On observe aucune variation significative sur la courbe d'élution du néodyme si l'on fait varier la quantité des REEs chargées sans faire varier leurs proportions relatives.

C.1.d/- Comparaison des résines “couvercles” AG MP-1 et AG1 X8

Les tests précédents ont montré que plusieurs paramètres peuvent faire bouger la courbe d'élution du Nd sur la colonne chromatographique Ln Spec. Un décalage sur une chimie faite en routine où la récupération du Nd se fait toujours au même moment peut provoquer la perte de Nd, et donc un fractionnement des isotopes stables du Nd. Certains paramètres peuvent être contrôlés et fixés (volume d'échantillon chargé, quantité de résine, quantité d'échantillon chargé, etc.), mais ce n'est pas le cas de la composition relative des REEs que contient l'échantillon. Or pour rappel, la composition des échantillons que l'on cherche à étudier est extrêmement variable: roches magmatiques, roches sédimentaires, sols, plantes, aimants industriels, solutions synthétiques, etc. Il est donc impératif de trouver une chimie fiable et applicable à tous ces types d'échantillons.

Pour séparer le Nd des autres REEs, la résine Ln Spec se suffit à elle-même. Cependant, elle est très peu dense et est remise en suspension dès la moindre goutte d'éluant ajoutée. Pour éviter de perturber ainsi l'élution, il est coutume d'ajouter 1 à 2 cm d'une résine “couvercle” dense en haut de colonne. Cette résine est censée être totalement neutre lors de la chimie. Jusque là, nous avons seulement utilisé la résine

“couvercle” AG MP-1. Or, comme le montre la figure 30, l'utilisation de l'AG MP-1 ou de l'AG1 X8 ne donne pas le même résultat. On peut constater que la sensibilité de la courbe d'élution du Nd aux variations de quantité relative de LREEs (surtout de Ce) n'est observée qu'avec l'emploi de l'AG MP-1. Même entre des standards très différents (Ce:Nd ratios de 2:1 à 0:1), l'utilisation de l'AG1 X8 permet de détruire toute dépendance de l'élution du Nd à la proportion des autres REEs. Les variations observées précédemment sont donc dues uniquement à la résine AG MP-1. L'emploi de l'AG1 X8 résout le problème de décalage de l'élution du Nd et sera utilisé systématiquement comme résine “couvercle”.

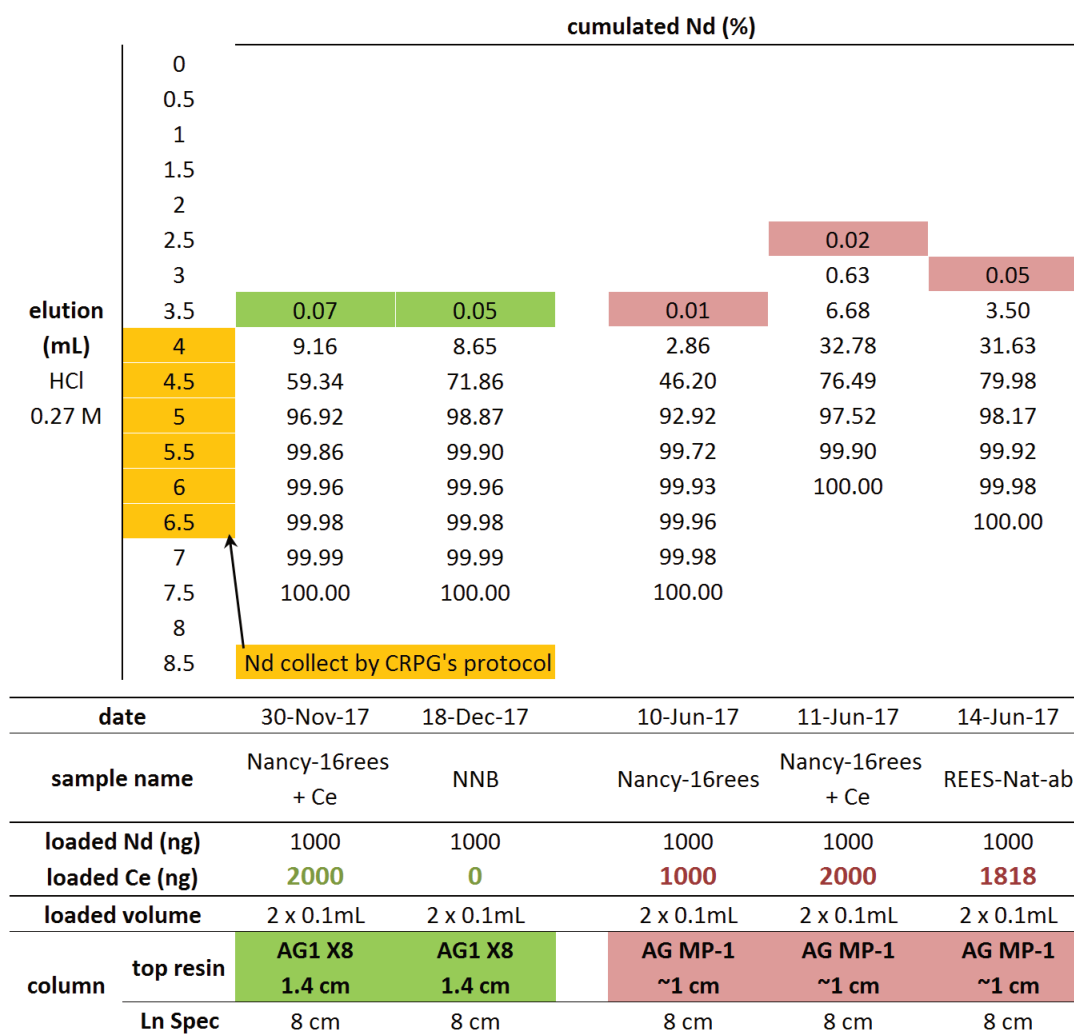


Figure 30: Comparaison de l'élution du Nd sur colonnes Ln Spec avec 2 résines “couvercles” différentes: AG1 X8 200-400 mesh et AG MP-1 100-200 mesh. Les résines “couvercles” sont des résines denses, censées être neutres vis-à-vis des REEs, et ayant le rôle de bouchon pour protéger la surface de la Ln Spec très peu dense. [Remarque: le “~”1 cm de AG MP-1 est dû à une absence de prise de notes de la hauteur exacte (au mm près) de résine. Les 3 tests avec la résine AG MP-1 ont été effectués avec une quantité de résine comparable. La hauteur de AG1 X8 est exactement de 1.4 ± 0.1 cm.] On constate que l'emploi de l'AG MP-1 rend l'élution du Nd sensible à la quantité relative des autres terres rares présentes dans l'échantillon, en particulier aux LREEs (surtout Ce). En revanche, l'emploi de l'AG1 X8 donne une élution du Nd insensible à la présence (Nancy-16rees: multi-REEs) ou l'absence totale (NNB: Nd pur) d'autres REEs. (composition des échantillons tableau 2 page 38; protocole du CRPG figure 20 page 58)

C.2/- Évolution Du Rendement Total De La Chimie

La question traitée dans les parties précédentes était d'optimiser le rendement sur colonne Ln Spec (récupération de 100% du Nd) pour éviter tout fractionnement des isotopes stables du Nd. Désormais, nous allons nous concentrer sur la question du rendement total du protocole de chimie (c'est-à-dire des étapes qui ne fractionnent pas les isotopes stables du Nd).

Le rendement total de la chimie doit être suffisamment important pour permettre de mesurer plusieurs fois (au minimum 3 fois) chaque échantillon au MC-ICPMS Neptune, impliquant que 900 ng de Nd doit au minimum passer en chimie (1000 ng pour avoir un peu de marge). Il est très difficile d'obtenir 1000 ng de Nd pour certains échantillons, en particulier pour les plantes qui peuvent être très peu concentrées en terres rares (problèmes de digestion si trop de matériel; partie 2.2-A.2).

Un problème survenu très fréquemment lors du développement du protocole est la perte de 98% du Nd entre les 2 colonnes de chimie (Tru Spec qui élimine la matrice, et Ln Spec qui sépare les REEs; détails figure 20 page 58). L'étape intermédiaire consiste à évaporer à sec le volume sortant de la Tru Spec (4.5 mL) contenant les REEs, puis à faire une reprise dans 0.2 mL de HCl 0.27 M (volume et milieu de chargement de la Ln Spec). Or, malgré de très nombreuses précautions et de multiples approches testées pour résoudre le problème, une partie de l'échantillon sec est difficilement remis en solution dans ce petit volume d'acide peu concentré. Visuellement, une sorte de "petite goutte grasse/gelatineuse" reste non dissoute, malgré des passages répétés du bécher (bécher fermé, à reflux) dans un bain à ultra-sons (à 60°C) pendant des heures voire jours, alternés par des chauffages sur plaque chauffante à température élevée (jusqu'à 110°C, en veillant à remuer régulièrement le bécher pour faire tomber les gouttes condensées et à ne surtout pas laisser l'échantillon sécher). De nombreuses variantes de reprise des échantillons ont été testées, sans résultat. Notre hypothèse est que ces "petites gouttes gelatineuses" sont des fragments de résine Tru Spec sur lesquels se fixe le Nd de l'échantillon en milieu HCl 0.27 M.

La solution qui a été retenue pour résoudre ce problème est l'utilisation d'une colonne de polissage (notée P). L'intérêt d'une colonne de polissage (photo figure 31) est de charger la fraction de solution contenant les REEs directement après la colonne Tru Spec sur la colonne P (sans séchage préalable). La colonne P filtre les résidus de résine Tru Spec éventuellement présents avec les terres rares. Pour cela, nous avons choisi une colonne de polissage que nous connaissons déjà bien: une colonne Ln Spec (8.0 ± 0.1 cm de résine Ln Spec + 1.4 ± 0.1 cm de résine "couvercle" AG1 X8). L'élution des REEs en fin de Tru Spec se fait en MQ (eau ultra pure, > 18 M Ω .cm, MilliQ Plus system). Nous avons commencé par simuler l'effet de l'enchaînement Tru+P, par le chargement de 4.5 mL d'un échantillon multi-REEs (en milieu MQ pur) sur une colonne Ln Spec. En MQ, les REEs restent fixées en haut de la colonne Ln Spec.

Est-il alors possible d'enchaîner tout simplement la colonne Tru Spec puis la colonne de séparation des REEs Ln Spec ? Non, un test dans des conditions réelles a été effectué: la fraction de REEs sortante de la colonne Tru Spec est en vérité dans un milieu MQ+traces de HNO_3 qui produit une chute partielle (et simultanée) des LREEs le long de la colonne Ln Spec. Ainsi, après la colonne Tru Spec, la colonne de polissage a été optimisée de sorte à récupérer un maximum de REEs en sortie de colonne: après avoir laissé couler les 4.5 mL venant de la Tru, on collecte les REEs par l'élution de 2.5 mL d'acide HCl 6 M.

Deux points importants sont à signaler. **1)** Il faut impérativement enchaîner la Tru et la P. Le chargement progressif de la fraction de la Tru vers la P a une caractéristique spécifique: le milieu de la fraction évolue (de moins en moins de traces de HNO_3 dans la MQ) lors de l'élution des 4.5 mL de la Tru. Si on récupère la fraction sortante de la Tru dans un bécher, puis dans un second temps, on la charge dans la colonne de polissage, l'homogénéisation de la concentration des 4.5 mL va induire 60% de perte de Nd

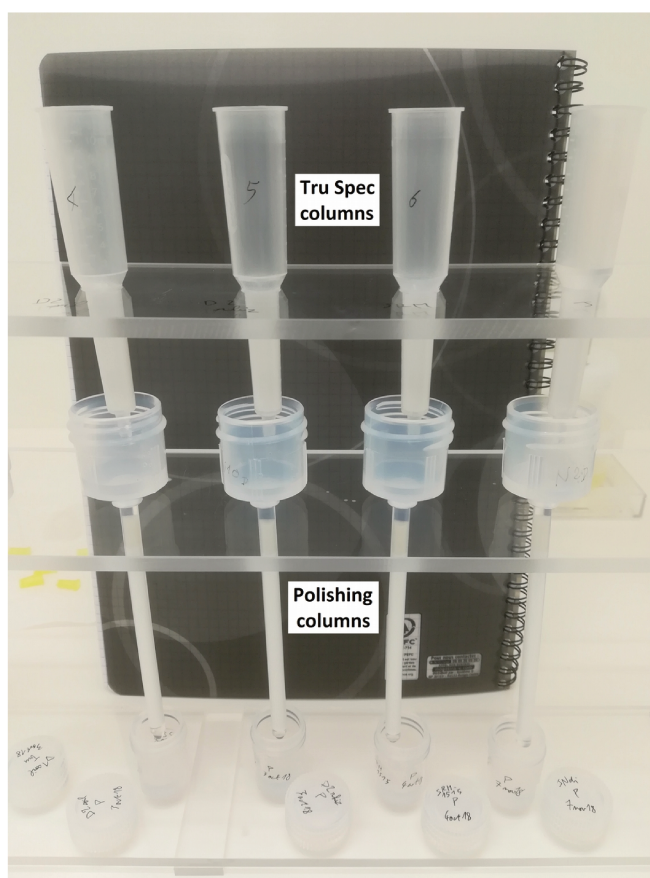


Figure 31: Etape de la chimie où les terres rares, sortant de la colonne Tru Spec, sont transférées dans la colonne de polissage puis, après ajout de 2.5 mL de HCl 6 M dans la colonne de polissage, sont collectées dans un bécher en Téflon. (photo: Nina Bothamy)

(sans fractionnement des isotopes stables). **2)** Un point non résolu dans le protocole de chimie développé est la perte d'environ 10% de Nd (chute partielle des LREEs lors du chargement des 4.5 mL venant de la Tru sur la P; sans fractionnement des isotopes stables). Si l'on cherche à collecter en sortie de P le volume correspondant aux 4.5 mL chargés par la Tru pour ne pas perdre de Nd, les problèmes de reprise observés sans la colonne de polissage reviennent (avec le risque de perdre 98% du Nd). Par conséquent, nous avons choisi de retenir la solution qui collecte environ 90% du Nd (et une partie des REEs) dans 2.5 mL de HCl 6 M après avoir attendu que les 4.5 mL chargés se soient écoulés.

Entre la colonne P et la Ln Spec, on procède à une évaporation à sec et à une reprise dans 0.2 mL de HCl 0.27 M. Cette fois-ci, la reprise ne pose pas de problème. Des tests complémentaires ont tout de même mis en évidence l'obtention d'un meilleur rendement de Nd avec une évaporation à basse température (65°C max).

2.4.D- Description du protocole de chimie

Le protocole de chimie développé et utilisé pour analyser les échantillons de cette thèse est détaillé figure 32. En résumé, il est constitué des étapes suivantes: **1)** un échantillon (contenant au minimum 1000 ng de Nd) après digestion est chargé sur une colonne Tru Spec dans 2 mL de HNO₃ 2 M; **2)** après avoir éliminer la matrice de l'échantillon en HNO₃ 2 M, les terres rares sont éluées avec de l'eau ultra pure (MQ) pour directement être chargées sur la colonne de polissage (notée P); **3)** le Nd et une partie des autres terres rares sont ensuite collectées dans un bécher en Téflon (photo figure 31); **4)** l'échantillon est alors évaporé entre 50 et 65°C puis, dès qu'il est sec, il est repris dans 0.2 mL de HCl 0.27 M. Ensuite, il est mis de façon alternative dans le bac à ultra-sons à 60-65°C pendant environ 1h et sur plaque chauffante à 110°C environ 1h (en remuant le bécher régulièrement pour faire tomber les gouttes condensées et ne pas faire sécher l'échantillon) jusqu'à reprise totale de l'échantillon. **5)** l'échantillon est chargé sur la colonne

Ln Spec dans 0.2 mL de HCl 0.27 M. **6)** le Nd est séparé des autres terres rares, et en particulier du Sm, et est collecté dans un bécher en Téflon. **7)** L'échantillon est évaporé à sec entre 50 et 65°C puis repris dans

Tru Spec column, matrix removal:

resin: 1.6 mL of Tru Spec 50-100 µm

column: biorad 2 mL, 10 mL reservoir

			HCl 1 M + HF 0.5 M	10 mL	Tru Spec column
			MQ	10 mL	
			column wash	HNO ₃ 2 M	
				10 mL	
				MQ	
				10 mL	
				HNO ₃ 2 M	
				10 mL	
		conditioning	HNO ₃ 2 M	5 mL	
		load	HNO ₃ 2 M	2 x 1 mL	
Polishing column	load	collect Nd + some REEs	matrix elution	HNO ₃ 2 M	6 x 1 mL
				MQ	0.5 mL
			drop by drop all of REEs	MQ	4.5 mL
			HCl 6 M	2.5 mL	

Polishing column:

resin: 1.4 ± 0.1 cm of AG1 X8 200-400 mesh + 8.0 ± 0.1 cm of Ln Spec 50-100 µm

column: 4.0 mm of internal diameter, in PFA

Ln Spec column, REEs separation:

resin: 1.4 ± 0.1 cm of AG1 X8 200-400 mesh + 8.0 ± 0.1 cm of Ln Spec 50-100 µm

column: 4.0 mm of internal diameter, in PFA

conditioning	HCl 0.27 M	2 x 0.4 mL	Ln Spec column
load	HCl 0.27 M	2 x 0.1 mL	
elution	HCl 0.27 M	3 x 0.1 mL	
	HCl 0.27 M	0.5 mL	
	HCl 0.27 M	2 mL	
collect Nd	HCl 0.27 M	4 mL	

Tru Spec resin thrown out after one utilisation

Polishing column and Ln Spec column washed with 12 mL of HCl 6 M and 12 mL of MQ between each utilisation. Used 15 times maximum.

MQ: ultrapure water (> 18 MΩ.cm, MilliQ Plus system)

Figure 32: Protocole de chimie développé et utilisé lors de cette thèse.

0.3 mL de HNO₃ 2%. Il est pour finir mis sur plaque chauffante à 110°C (en remuant le bécher régulièrement pour faire tomber les gouttes et ne pas laisser sécher l'échantillon) le temps qu'il faut pour

une reprise totale de l'échantillon (1h30 en moyenne). L'échantillon est alors prêt à être mesuré au MC-ICPMS Neptune Plus.

A chaque lot de chimie (composé d'une dizaine d'échantillons) on fait subir exactement le même protocole au standard de référence JNDi-1 pour vérifier que la chimie ne fractionne pas les échantillons. Aussi, un blanc de chimie est régulièrement fait (le même protocole sans échantillon) en parallèle des échantillons.

2.5- Validation du protocole complet

Le protocole d'analyse complet, développé et utilisé lors de cette thèse pour étudier le fractionnement des isotopes stables du néodyme, est composé de 4 étapes principales (décrites dans les parties précédentes de ce chapitre): 1) la préparation des échantillons, 2) la séparation chimique du Nd, 3) la mesure de la composition isotopique du Nd au MC-ICPMS Neptune, et 4) le traitement des données mesurées. Chaque étape a été pensée de sorte à ne pas modifier la signature originelle de l'échantillon. Est-ce que l'application du protocole dans son intégralité assure, comme attendues, la précision et la justesse des résultats ?

2.5.A- Vérification de la précision du protocole complet

Dans ce travail, l'échantillon mesuré ayant la plus grande valeur de δNd est le standard JDo-1 (standard géologique de référence, dolomite) avec un δNd de 0.076 ± 0.016 ‰/amu (2σ) correspondant à $\delta^{148}\text{Nd} = 0.304 \pm 0.063$ ‰ (2σ). Celui avec la valeur la plus basse est le standard JMC (solution synthétique, Nd pur) avec $\delta\text{Nd} = -0.255 \pm 0.015$ ‰/amu (2σ) ou $\delta^{148}\text{Nd} = 1.020 \pm 0.060$ ‰ (2σ). Ceci donne un rapport signal sur bruit (gamme de variation des valeurs extrêmes/ 2σ long terme du JNDi-1) de 8.0, 17.2, 17.4 et 18.9 pour respectivement $\delta^{145}\text{Nd}$, $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ et $\delta^{150}\text{Nd}$. Si le meilleur rapport signal sur bruit correspond au $\delta^{150}\text{Nd}$, l'utilisation d'un spike de ^{150}Nd par d'autres chercheurs du laboratoire (risque de contamination par des micro-traces éventuelles dans le laboratoire ou sur les fentes d'entrée et/ou les cônes du MC-ICPMS Neptune) nous a amenés à présenter préférentiellement les résultats du $\delta^{148}\text{Nd}$ dans ce mémoire.

Sur la figure 33, les résultats des mesures de plusieurs solutions synthétiques (décrites tableau 2 page 38) ainsi que de 2 standards géologiques de référence (JDo-1, dolomite; JMn-1, nodules de Mn) sont présentés. Ces résultats montrent que l'on peut nettement distinguer les échantillons les uns des autres, autant par leur valeur en $\epsilon^{143}\text{Nd}$ que par leur $\delta^{148}\text{Nd}$. Ceci prouve que les mesures effectuées ont une précision satisfaisante.

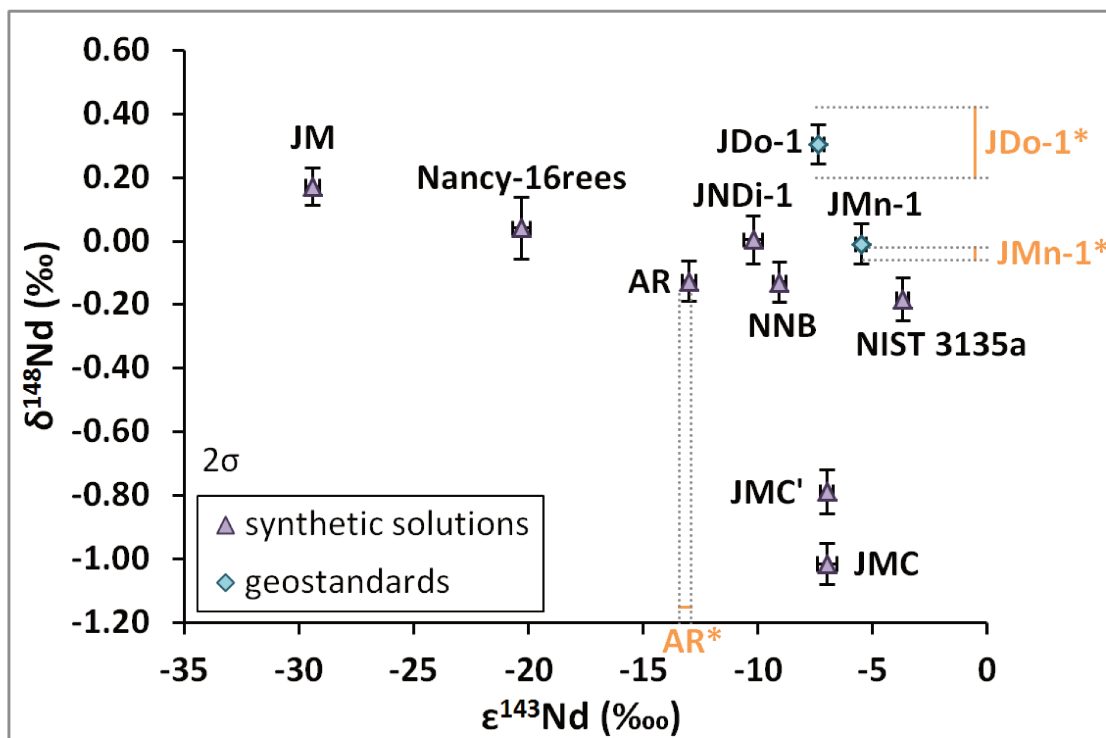


Figure 33: Déviation de la composition des isotopes stables du Nd par rapport au standard de référence JNDi-1 ($\delta^{148}\text{Nd}$ en ‰) en fonction de $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ (en ‰ pour dix mille). Les solutions synthétiques sont décrites tableau 2 page 38. JDo-1 (dolomite) et JMn-1 (nodules de manganèse) sont des standards géologiques de référence. JDo-1*, JMn-1* et AR* correspondent à la valeur (en 2σ) de la littérature du $\delta^{148}\text{Nd}$ de JDo-1 et JMn-1 respectivement de 0.31 ± 0.11 ‰ et de -0.04 ± 0.02 ‰ (Ohno and Hirata, 2013) et de l' $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ de Ames-Rennes (AR) de -13.17 ± 0.25 pour dix mille (Chauvel and Blichert-Toft, 2001) qui a été normalisé au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, et au rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ du JNDi-1, correspondant au rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511858$ de La Jolla Nd (valeurs de référence de Tanaka et al., 2000) On constate sur cette figure que la précision des mesures est tout à fait satisfaisante puisque l'on peut distinguer les échantillons les uns des autres par leur $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ comme par leur $\delta^{148}\text{Nd}$. Erreurs en 2σ .

2.5.B- Vérification de la justesse du protocole complet

B.1/- Ajout Dosé: Échantillon Passé En Chimie VS Standard Normal

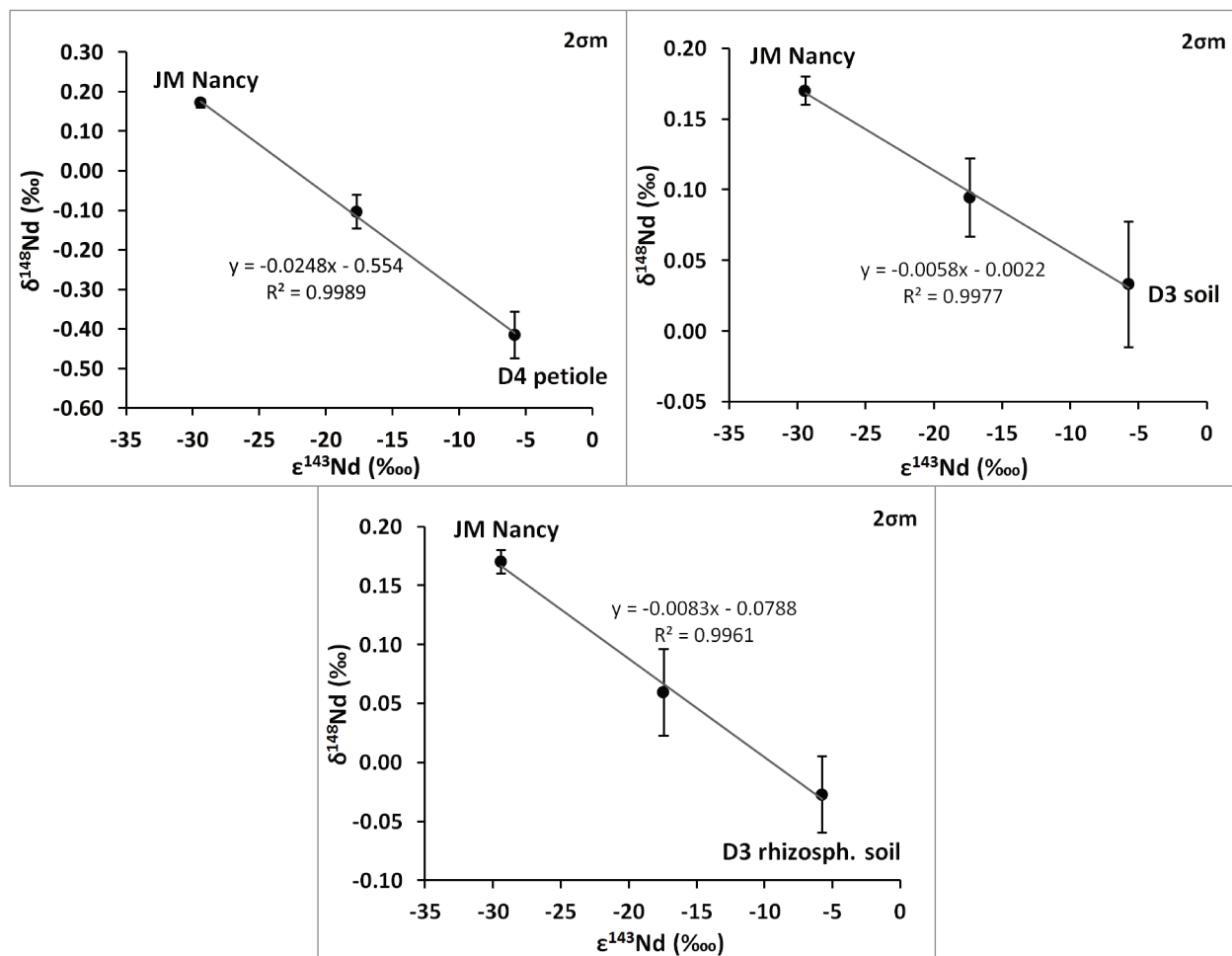


Figure 34: Résultats de 3 ajouts dosés entre une solution standard de Nd pur (JM Nancy, qui n'a pas subi de chimie) et 3 échantillons naturels qui ont été purifiés chimiquement (D4 petiole: tige d'une fougère *Dicranopteris linearis*; D3 soil: sol minier; D3 rhizospheric soil: sol minier collecté entre les racines d'une fougère; échantillons décrits chapitre 4). Ajouts dosés effectués juste avant mesure par le MC-ICPMS Neptune Plus: le JM Nancy utilisé dans les mélanges n'a donc pas subi de chimie, comme le pôle pur du JM Nancy. Erreurs en 2σ . Les coefficients des droites de régression ne tiennent pas compte des barres d'erreurs. R^2 : coefficient de détermination des droites de régressions. Les droites de mélange confirment que le MC-ICPMS n'a pas fractionné les isotopes stables du Nd. Une éventuelle dilution d'un effet de matrice n'est pas écartée.

Le principe d'un ajout dosé est décrit partie 2.3-B.5.a. En bref, un ajout dosé permet de vérifier, par le mélange d'un échantillon à la composition connue avec un autre à la composition inconnue, de vérifier que l'échantillon inconnu n'a subi aucun fractionnement isotopique lors de l'application du protocole. Le mélange forme alors une droite.

Des ajouts dosés ont été effectués entre une solution standard de Nd pur (non passée en chimie) et des échantillons naturels (inconnus) qui ont subi une purification chimique (figure 34). Les mélanges ont été faits juste avant le lancement de la séquence de mesure du MC-ICPMS. Ainsi, dans les mélanges, la portion de standard ajoutée n'a pas subi de chimie alors que celle de l'échantillon oui. Des échantillons avec des matrices différentes ont été testés: tiges d'une fougère, sol minier, sol minier prélevé autour des racines d'une fougère. D'après la figure 34, on constate que l'on obtient à chaque fois une droite de mélange. **Ceci permet d'affirmer que les mesures avec le MC-ICPMS Neptune n'ont pas fractionnées les isotopes stables du Nd des échantillons.**

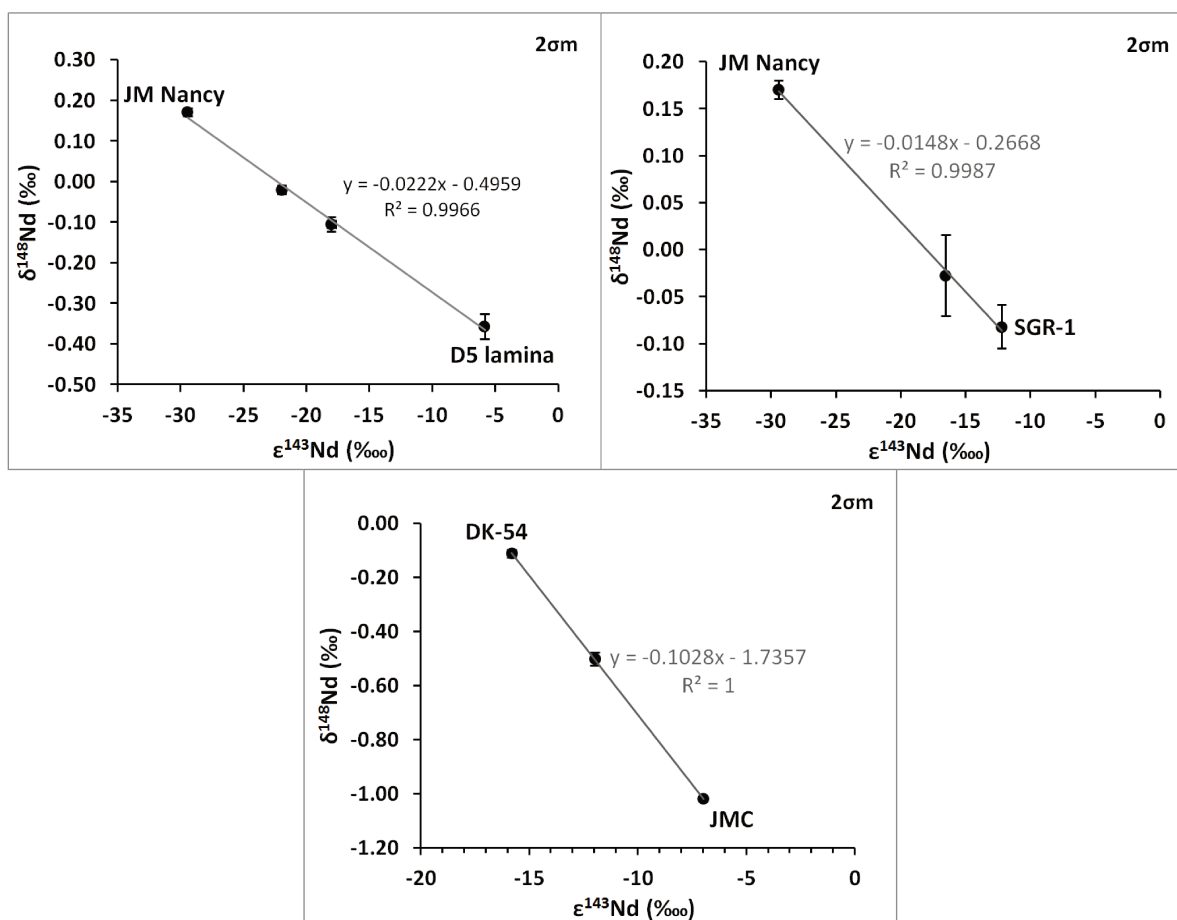


Figure 35: Résultats de 3 ajouts dosés entre une solution standard de Nd pur (JM Nancy ou JMC qui n'a pas subi de chimie) et 3 échantillons naturels qui ont été purifiés chimiquement (D5 lamina: feuilles de fougère *Dicranopteris linearis*; SGR-1: standard géologique de référence, 'shale' ou schiste argileux; DK-54: leucogranite). Mélanges effectués juste avant chimie: contrairement aux pôles purs de JM Nancy et JMC qui n'ont pas subi de chimie, les mélanges ont tous subi la chimie. Erreurs en 2 σ . Les coefficients des droites de régression ne tiennent pas compte des barres d'erreurs. R^2 : coefficient de détermination des droites de régressions. Les droites de mélange confirment que le protocole entier (chimie + MC-ICPMS) ne fractionne pas les isotopes stables du Nd. Une éventuelle dilution d'un effet de matrice n'est pas écartée.

B.2/- Ajout Dosé: Échantillon Et Standard Passés En Chimie

Des ajouts dosés (principe décrit partie 2.3-B.5.a) sur le protocole complet ont été effectués (figure 35). Les mélanges standard-échantillon ont été effectués avant chimie pour des échantillons de matrices variées (feuilles de fougère, shale, leucogranite). Seuls les pôles purs des solutions de Nd JM Nancy et JMC n'ont pas subi de chimie. Au vu des droites de mélange résultant de ces ajouts dosés, **on peut affirmer que le protocole entier (chimie + MC-ICPMS Neptune) développé lors de cette thèse ne fractionne pas les isotopes stables du Nd.**

Cependant, si la justesse et la précision sont vérifiées, il subsiste la possibilité qu'un effet de matrice ait eu lieu.

B.3/- Comparaison Des Résultats Aux Valeurs De La Littérature

Malgré ce doute persistant de la présence d'un effet de matrice sur les mesures de certains échantillons, plusieurs résultats obtenus avec le protocole développé répliquent des résultats de la littérature.

Les mesures répétées de la solution synthétique de Nd pur Ames-Rennes (notée AR) donnent un $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de -12.99 ± 0.31 (en pour dix mille, $n=19$, 2σ) avec notre protocole. La comparaison (figure 36) avec le résultat de Chauvel and Blichert-Toft (2001) avec un $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de -13.17 ± 0.25 ($n=50$, 2σ) montre que **le protocole analytique de cette thèse parvient à répliquer les valeurs en $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de la littérature.**

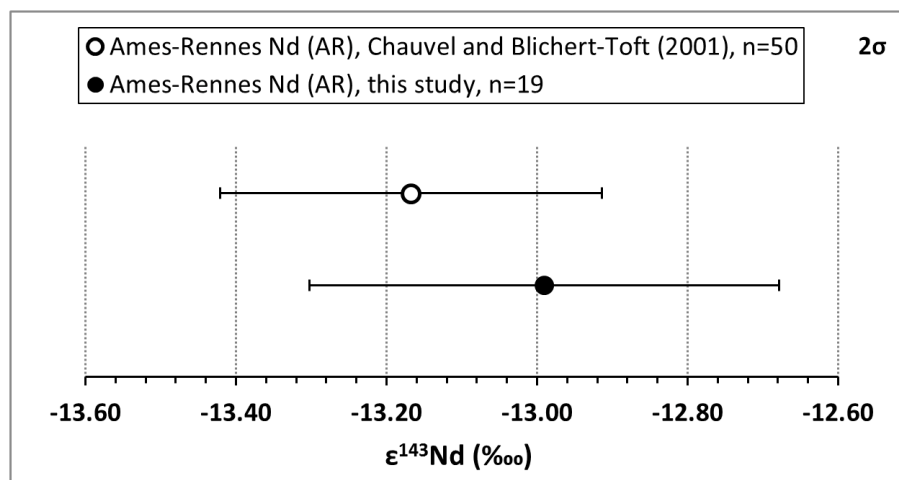


Figure 36: Comparaison de la valeur de l' $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de la solution synthétique de Nd pur Ames-Rennes (notée AR) entre la littérature (Chauvel and Blichert-Toft, 2001) et cette étude. Valeurs: $\epsilon^{143}\text{Nd} = -12.99 \pm 0.31$ pour dix mille (AR, this study, $n=19$) et $\epsilon^{143}\text{Nd} = -13.17 \pm 0.25$ pour dix mille (AR, Chauvel and Blichert-Toft (2001), $n=50$). Erreurs en 2σ . Pour être comparables, les valeurs ont toutes été normalisées au rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, et au rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ du JNDi-1, correspondant au rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511858$ de La Jolla Nd (valeurs de référence de Tanaka et al., 2000). On constate que le protocole analytique développé lors de cette thèse permet de répliquer les résultats en $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de la littérature.

Remarque: les $\epsilon^{143}\text{Nd}$ de JM Nancy ($\epsilon^{143}\text{Nd} = -29.41 \pm 0.04$, $n=67$, 2σ) et du JM de Wakaki and Tanaka (2012) ($\epsilon^{143}\text{Nd} = -7.59 \pm 0.02$, 2σ) sont très différents. Les deux solutions JM (nom donné aux échantillons fabriqués par l'entreprise Johnson Matthey) ne sont donc pas les mêmes : la matière première des échantillons a fort probablement une composition différente en Nd.

Nous avons mesurés le δNd (‰) des standards géologiques de référence JDo-1 (dolomite) et JMn-1 (nodules de Mn), précédemment mesurés par (Ohno and Hirata, 2013). La figure 37 montre que nos résultats sont très comparables à ceux de (Ohno and Hirata, 2013). **L'application du protocole analytique développé lors de cette thèse permet de répliquer les résultats en δNd de la littérature.** Puisque notre étude est la première à avoir mesuré le δNd d'échantillons avec des matrices organiques (végétaux) nous n'avons pas pu comparer nos données avec celles de la littérature. Le doute de la présence d'un effet de matrice sur les mesures de ces échantillons ne peut être complètement écarté mais semble relativement contraint s'il existe.

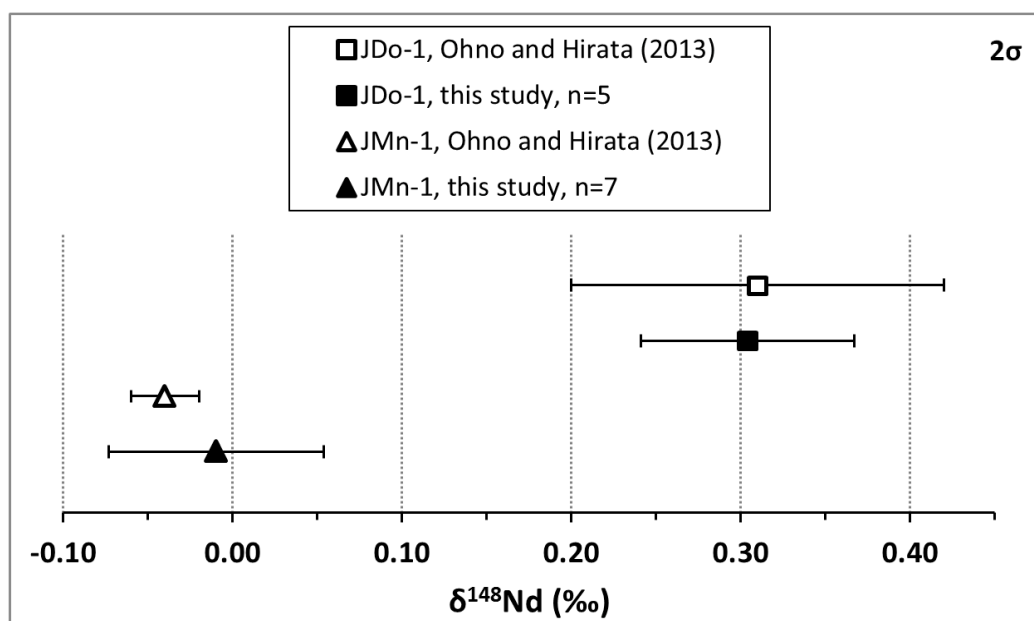


Figure 37: Comparaison du $\delta^{148}\text{Nd}$ (‰) mesuré entre la littérature (Ohno and Hirata, 2013) et cette étude. JDo-1 (dolomite) et JMn-1 (nodules de manganèse) sont deux standards géologiques de référence. Valeurs: $\delta^{148}\text{Nd} = 0.31 \pm 0.11$ ‰ (JDo-1, Ohno and Hirata, 2013); $\delta^{148}\text{Nd} = 0.30 \pm 0.06$ ‰ (JDo-1, this study, $n=5$); $\delta^{148}\text{Nd} = 0.04 \pm 0.02$ ‰ (JMn-1, (Ohno and Hirata, 2013); $\delta^{148}\text{Nd} = 0.01 \pm 0.06$ ‰ (JMn-1, this study, $n=7$). Erreurs en 2σ . On constate que le protocole analytique développé lors de cette thèse permet de répliquer les résultats en δNd de la littérature.

B.4/- Effet De La Durée Du Stockage D'un Échantillon Dans Du Plastique

Pour conserver un échantillon dans de bonnes conditions, il est recommandé de le stocker dans un contenant constitué d'un matériau adapté (ex. le Téflon, utilisé par défaut lors de cette étude). Or, la solution synthétique de Nd nommée JMC' (détails tableau 2 page 38) nous a été donnée après un stockage en milieu acide (HNO_3 3-4%, 100 $\mu\text{g/g}$ de Nd) depuis plus de 10 ans dans un contenant en plastique de moindre qualité (polypropylène PP ou polyéthylène HDPE). Les plastiques de faible qualité ont la capacité de relarguer des impuretés dans l'échantillon (Moody and Lindstrom, 1977). On peut se demander si ces impuretés modifient la valeur du fractionnement des isotopes stables du Nd par effet de matrice lors de la mesure par le MC-ICPMS Neptune. Aussi, on peut s'interroger sur l'effet de l'adsorption du Nd sur les molécules organiques constitutives des parois du contenant (fractionnement isotopique ?).

Les mesures régulières de deux échantillons de NNB (Nd pur) de 1 et 2 $\mu\text{g/g}$ stockés dans des tubes de plastique (polypropylène, PP) de 15 et 50 mL ont été effectuées sur une durée de 1 an (figure 38). Ce test montre que sur cette durée la mesure du $\delta^{148}\text{Nd}$ n'est pas impactée. Cependant, ce type de stockage est à éviter dès que possible car les erreurs internes des mesures sont plus grandes (le 2σ figure 38 correspond à

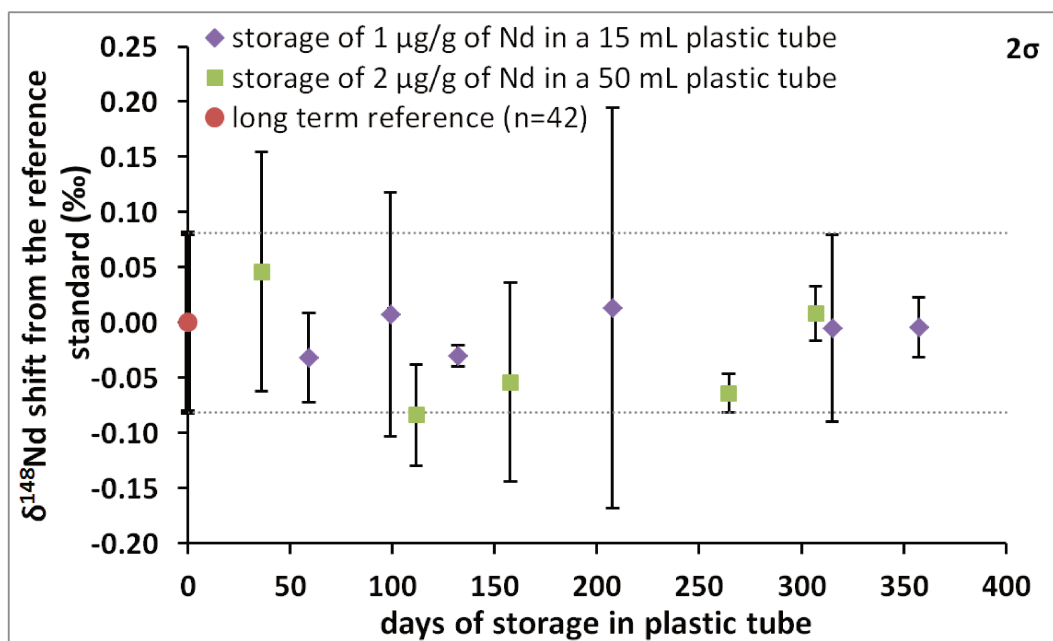


Figure 38: Effet de la durée (en jours) de stockage d'un échantillon (ici NNB, solution de Nd pur, milieu HNO_3 2%) dans des contenants en plastique (polypropylène, PP) sur le fractionnement des isotopes stables du Nd. Données obtenues par mesure au MC-ICPMS Neptune Plus. Chaque point représente la moyenne de 2 à 3 mesures (sauf pour le point de référence où $n=42$). Les échantillons sont en temps normal stocké dans des contenants en Téflon dans le cadre de cette étude.

la moyenne de 2 à 3 mesures). Les impuretés contenues dans l'échantillon ont aussi tendance à encrasser l'Apex HF qui introduit l'échantillon dans le MC-ICPMS. Ce test ne reproduit pas exactement les conditions de stockage de l'échantillon JMC' (durée? type de plastique?), mais semble être une bonne approximation de l'effet des impuretés relarguées par le plastique sur le $\delta^{148}\text{Nd}$. Aussi, ce test a montré que l'adsorption éventuelle d'une partie du Nd sur les molécules organiques constitutives des tubes n'a pas engendré de fractionnement des isotopes stables du Nd dans les conditions testées.

2.6- Conclusion

Mesurer de façon juste et précise la composition des isotopes stables, d'échantillons aux matrices variées, crée plusieurs contraintes majeures par rapport à la mesure seule de l' $\epsilon^{143}\text{Nd}$. Le protocole développé lors de cette thèse a été méticuleusement testé et calibré de sorte à répondre à ces contraintes. Il permet la mesure simultanée de δNd et de $\epsilon^{143}\text{Nd}$, et est désormais prêt à être appliqué.

Comme expliqué plus haut (partie 2.4.B), l'étape de séparation chimique du Nd des autres REEs peut engendrer un fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd. Dans le prochain chapitre, nous tentons de répondre à la question qui en découle :

✕ Est-ce que certains processus industriels peuvent fractionner de façon dépendante de la masse les isotopes du Nd ?

Si oui, quelles sont les caractéristiques de ce fractionnement ? Et est-il possible d'utiliser ces caractéristiques pour tracer du Nd qui a subi des processus anthropiques dans l'environnement ?

Abstract

Since few decades, rare earth elements (REEs) are considered as emerging pollutant. Anthropogenic lanthanum, samarium and gadolinium have already been reported in natural waters. And it is only a matter of time for neodymium (Nd) of anthropogenic origin to be reported in the environment, given its growing demand for new technologies and permanent magnets. Nd concentration in soils and sediments is high enough to prevent the discrimination of anthropogenic from natural Nd. For this reason, we propose the use of the Nd stable isotopic composition, expressed as $\delta^{148}\text{Nd}$, the relative permil (‰) deviation from the isotopic composition of the pure Nd JNdi-1 reference standard, to help their distinction. The measurement of $\delta^{148}\text{Nd}$ used a MC-ICPMS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) with sample-standard bracketing technique, allowing the determination of precise and accurate Nd isotopic variations. Our results show that Nd-magnets (Neo) and man-made purified Nd materials are not significantly different in average (respectively $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.105 ± 0.023 and -0.120 ± 0.141 ‰). More importantly, they are different from terrestrial rocks ($\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.051 ± 0.031 ‰). In addition, A small deficit in ^{150}Nd (around 5 ppm/‰/amu) is observed for anthropic materials, too small to be consistent with nuclear field effect, but in full agreement with the theoretical expectation from mass-dependent kinetic isotopic fractionation. The mass-dependent fractionation of Nd by chromatographic separation is also consistent with a kinetic isotopic fractionation. The purification of Nd from other light REEs by industrial processes involves chromatographic separation and, therefore, is likely to produce anthropic Nd enriched in light isotopes, associated with a small deficit in ^{150}Nd . Both are resolvable with current MC-ICPMS technology and could be useful to trace incoming anthropogenic pollution in the environment.

Introduction

The neodymium (Nd) is one of the rare earth elements (REEs) used in industry for various applications (e.g. metallurgy, battery alloys, ceramics) but overwhelmingly (70%) in permanent magnets (Emsley 2011; Dutta et al., 2016). Nd-magnets (Neo) contain 20 to 35% of Nd and are present in new technologies (CD, DVD, or computer hard drive). By far, the increasing use of Neo is linked to the current energy transition. Wind turbine requires 40-200 kg of Nd per MW (Moss et al., 2011; Shaw and Constantinides 2012), while electric car and electric bike can even have a greater share in Neo consumption in the future (Brown, 2016). By 2035, neodymium demand may be almost 40% of the total demand of REEs compared to the 20% that it is today (Alonso et al., 2012). In addition, Neo are not currently recycled and might not be in the near future (Yang et al. 2017; Diehl et al. 2018).

Anthropogenic contaminations by REEs have already been reported in continental waters, for gadolinium (Gd), lanthanum (La), samarium (Sm) or cerium (Ce) (Kulaksız and Bau, 2013 and reference therein, Hissler et al., 2015). In the environment, anthropogenic Nd has not yet been reported but it is only a matter of time, given the fragility and susceptibility to corrosion for Neo (Sagawa et al., 1987). Another source of contamination is the increasing industrial processing and exponential rise of REEs mine production (Haxel et al., 2002). Thus, the growing demand associated to environmental vulnerability, anthropogenic Nd can be considered as an emerging pollutant in the environment.

In natural waters, Nd, like all the other REEs, is present at ppt level, and by analogy with Gd (Tepe et al., 2014; Merschel et al., 2015), the use of the concentration difference can be a sufficient tool to identify anthropogenic Nd contamination. But, except in solution, Nd concentrations in the environment are in most case above the ppm level (Freslon et al., 2014 and references therein), making anthropogenic Nd contamination difficult to detect in most cases by the use of the REEs concentration only (e.g. Olmez et al., 1991). Here, we propose the measurement of the mass-dependent Nd isotopic signatures as a new tool to help the distinction of anthropogenic from natural Nd. The technique presented here also provides variations in the abundance of ^{143}Nd from the radioactive decay of ^{147}Sm , and as such obtains information on the source materials (e.g. Piepgras et al., 1979; Biscaye et al., 1997; Frank, 2002; Lahd Geagea et al., 2008; Li et al., 2009) used in human activity.

The study of stable Nd isotopes variations is recent. Analysis of commercial Nd oxide reagents of high purity (Wakaki and Tanaka, 2012) shows that Nd stable isotopic variations could be inherited from the source materials, or be caused by isotopes fractionation during the industrial purification of Nd from REEs ores. The latter is further suggested since the stable Nd isotopic compositions of various geological reference materials and terrestrial samples showed only very small natural variations (Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017, 2020a, 2020b). In this study, we report the stable isotopic variations of Nd affected by anthropogenic processes, and investigate the use of the mass-dependent Nd isotopic analysis as a new tool to trace Nd pollution in the environment.

Materials and method

Samples. 6 man-made purified Nd samples and 7 Nd-magnets (Neo) were selected for this study, in addition to the JNdi-1, a pure Nd solution (Tanaka et al., 2000) used as the reference standard. Man-made purified samples (commercially available) are pure Nd in solution of dilute HNO_3 that mainly correspond from the dissolution of Nd oxides. 4 correspond to Nd-concentration standard solutions: NNB, JMC (Luais et al., 1997), JMC' and NIST 3135a (Table 1). The other 2 are solutions

used for their $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio: JM-Nancy (J&M in Henry et al., 1997) and AR (Ames Rennes Nd in Chauvel and Blichert-Toft, 2001). Also, we used a multi-REEs concentration standard (Nancy-16rees; Table 1) containing the 14 naturally occurring lanthanides, Y and Sc. The 7 Neo are all made of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ but differ by their specific pull force, and are coming from the Magnet Expert Ltd Company. Their fragility and susceptibility to corrosion (Sagawa et al., 1987) is diminished by Ni-Cu-Ni coating and by increasing the temperature resistivity (Tmax). We choose magnets with distinct pull force and distinct Tmax (Table 2).

Table 1. Source of the Purified Nd

Sample	material	source
Jndi-1	solution	Tanaka et al. (2000)
AR	solution	Ames-Rennes (Chauvel and Blichert-Toft, 2001)
JM-Nancy	metal	Johnson Matthey (Henry et al. 1997)
JMC'	solution	Johnson Matthey
JMC	solution	Johnson Matthey (Luais et al. 1997)
NIST3135a	solution	NIST, batch 140527
NNB	solution	PlasmaCAL SCP SCIENCE, batch S151113011
Nancy-16rees	solution	Astasol, batch 0001

Table 2. Type of Nd-magnet (Neo) studied

Sample	material	source	size (mm)	T max (°C)	vertical pull (kg)	coating
N35	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	3x3x3	80	0.28	Ni-Cu-Ni
N42	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	5x2x0.5	80	0.10	Ni-Cu-Ni
N45	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	5x1x1.5	80	0.19	Ni-Cu-Ni
N45H	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	5x5x1	120	0.40	Ni-Cu-Ni
N45SH	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	Ø10 x1.5	150	1.10	Ni-Cu-Ni
N50	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	5x5x1.2	80	0.40	Ni-Cu-Ni-Au
N52	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Magnet Expert Ltd	Ø10 x2	80	1.60	Ni-Cu-Ni

Degree of purification. We used a Thermo Scientific X-series 2 quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) to measure concentrations of La, Ce, praseodymium (Pr), Nd and Sm in purified Nd samples. Since all our samples have a high purity of Nd, they were introduced with Nd concentration of at least 1 ppm to allow the measurement of trace amount of other REEs. Samples were diluted in 0.5 M HCl with 10 ppb of indium as internal standard. Wash time of 7 min between each measurement allowed full decontamination. At 2σ level, the external reproducibility, calculated from 5 repeated measurements of the NNB solution is 3 and 4 ppt/ppm for (La+Ce+Pr)/Nd and Sm/Nd ratios, respectively.

Mass spectrometry. The variations of the Nd isotopic composition were obtained using a Thermo Scientific Neptune Plus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) coupled to an Apex HF desolvating nebulizer with an aspiration rate of 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. The 9 Faraday cups of the multi-collector were used to measure, in static low-resolution mode, the 7 Nd isotopes (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd) together with 2 isotopes of Sm (^{147}Sm and ^{149}Sm), to confirm the lack of Sm isobaric interferences on the ^{144}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd .

The standard-sample-standard bracketing technique (e.g. Halicz et al., 1999) has been applied to Nd isotopes. Solutions were introduced at concentration of 50 ppb of Nd in 2% (by volume) HNO_3 , generating an average ^{146}Nd beam of 1.3×10^{-11} A on the central collector. A negligible cross-contamination ($< 0.8 \times 10^{-14}$ A) between the sample and the standard was achieved by aspirating 2% HNO_3 wash solution for 12 min between analyses. Our protocol consists of the measurement of standard and sample isotopes values 4 and 3 times, respectively, for 200 s each, allowing the calculation of five brackets, and each value corresponds to their average. Each 200 s measurement consists of 100 s acquisition of the signal (8.389 s x 12 cycles), repeated twice. A single measurement requests almost 2h and consumes up to 40 ng of Nd.

Nd stable isotopic compositions are expressed as the permil deviation from the isotopic composition of the JNdi-1 as follows:

$$\delta^m\text{Nd} = \left(\frac{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{JNdi-1}}} - 1 \right) \times 10^3$$

where $m = 145, 146, 148$ or 150 . Since the intensities of samples and standards were matched within 10% of each other, the delta notation and the bracketing technique reduce any contribution from the cross-contamination and isobaric interferences (e.g. Galy et al., 2001). At 2σ level, the external reproducibility, calculated from 48 repeated measurements of the JNdi-1 standard, is 0.031, 0.040, 0.071 and 0.107 ‰ for $\delta^{145}\text{Nd}$, $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\delta^{150}\text{Nd}$, respectively (Table 3). Previous studies have established that terrestrial Nd stable isotopic compositions tend to follow mass-dependent laws (e.g. Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017), implying that the largest variations should be displayed by $\delta^{150}\text{Nd}$ followed by $\delta^{148}\text{Nd}$. However, some of the literature data have been acquired using a double-spike method or MC-ICPMS that prevented the study of $\delta^{150}\text{Nd}$. Thus, in the following, we will discuss the $\delta^{148}\text{Nd}$, but also introduce the Δ' notation to calculate the deviation from the thermodynamic mass-dependent behavior of 2 stable isotope ratio (Young and Galy 2004). Here, it is applied to $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ with:

$$\Delta^{148-150}\text{Nd}' = 10^3 \times \ln \left(\frac{10^3 \delta^{148}\text{Nd}}{10^3} \right) - \beta \times 10^3 \times \ln \left(\frac{10^3 \delta^{150}\text{Nd}}{10^3} \right)$$

where β is the exponent relating the thermodynamic fractionation factors for two isotope ratios (Young et al. 2002) and has a maximum value of 0.6756 for $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ using their

reduced masses including molecular masses tending toward infinity (Hayles et al. 2017). At 2 σ level, the external reproducibility of $\Delta^{148-150}\text{Nd}$, calculated from 48 repeated measurements of the JNdi-1 standard, is 0.042‰ (Table 3).

We also measured the radiogenic signature of ^{143}Nd , expressed as $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ with the CHUR (chondritic uniform reservoir) for reference (DePaolo and Wasserburg, 1976) such as $\varepsilon^{143}\text{Nd} = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}/(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}})-1]\times 10^4$ using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios normalized to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ (Wasserburg et al., 1981) by the exponential law, and to the JNdi-1 ratio $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ (Tanaka et al., 2000), and using a true bracketing linear correction following Wilson et al. (2012).

Table 3. Nd isotopic composition of purified Nd and Neo

Sample	(La+Ce+Pr)/Nd ppt/ppm	Sm/Nd ppt/ppm	$\varepsilon^{143}\text{Nd}$	2 σ	$\delta^{145}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{146}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{150}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\Delta^{148-150}\text{Nd}$ ‰	2 σ	N
Purified Nd															
Jndi-1	9	29	-10.20	0.35	0.001	0.031	0.003	0.040	0.008	0.071	0.014	0.107	-0.001	0.042	48
AR	17	18	-12.98	0.33	-0.030	0.030	-0.064	0.045	-0.134	0.087	-0.195	0.140	-0.002	0.043	19
JM-Nancy	86	17	-29.40	0.29	0.052	0.022	0.097	0.027	0.175	0.034	0.279	0.071	-0.012	0.051	10
JMC'			-6.99	0.27	-0.196	0.040	-0.392	0.033	-0.783	0.078	-1.158	0.079	-0.001	0.047	11
JMC	14	13	-6.97	0.28	-0.244	0.039	-0.497	0.024	-1.011	0.062	-1.503	0.061	0.005	0.046	14
NIST3135a	<1	16	-3.67	0.28	-0.045	0.045	-0.092	0.060	-0.202	0.127	-0.286	0.174	-0.009	0.043	14
NNB	25	16	-9.02	0.30	-0.029	0.033	-0.062	0.038	-0.131	0.072	-0.180	0.099	-0.009	0.045	45
Neo															
N35	233600	818	-19.09	0.21	-0.028	0.030	-0.069	0.005	-0.117	0.042	-0.209	0.026	0.024	0.026	3
N42	309400	<1	-21.22	0.21	-0.030	0.052	-0.051	0.041	-0.128	0.073	-0.141	0.079	-0.033	0.064	4
N45	304012	114	-22.39	0.30	-0.045	0.042	-0.069	0.059	-0.105	0.083	-0.158	0.132	0.002	0.013	3
N45H	289412	35	-20.52	0.20	-0.026	0.042	-0.056	0.026	-0.133	0.048	-0.151	0.048	-0.031	0.016	3
N45SH	246834	115	-12.25	0.15	-0.018	0.012	-0.019	0.021	-0.052	0.046	-0.040	0.030	-0.025	0.052	4
N50	224310	29	-18.82	0.56	-0.025	0.045	-0.051	0.027	-0.127	0.064	-0.173	0.096	-0.010	0.029	3
N52	238365	<1	-17.19	0.26	-0.029	0.039	-0.041	0.034	-0.074	0.123	-0.116	0.149	0.004	0.038	4

Chemical treatment. Neo were dissolved at ambient temperature in 4 mL of concentrated distilled HNO_3 under extractor hood. After dilution with de-ionized water and evaporation, an aliquot containing 2 μg of Nd in 2 M HNO_3 was taken, ready for chemical separation of Nd from all the other elements contained in Neo. Indeed, their structural formula is $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and they often contain some Dy and other elements as traces (e.g. Sagawa et al., 1987). Nd purification is required since the accurate measurement of stable isotopic variations by MC-ICPMS can be disturbed by isobaric interferences and matrix effects (e.g. Galy et al. 2001). Our chemical protocol adapted the chromatographic separation used for the measurement of $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ (Pin and Zalduegui, 1997). Since the Ln-resin produced mass-dependent fractionation of Nd (Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al. 2016), we calibrated the volume corresponding to the collection of Nd in order to recover 100% of Nd, and avoid any isotopic bias. A 100% recovery was achieved in 3 steps. First, the use of a column filled with 1.6 mL Tru-resin 50-100 μm that removed all major and trace elements from REEs in 2 M HNO_3 . The addition of 4.5 mL of ultrapure water (>18 M $\Omega\cdot\text{cm}$, MilliQ Plus system) released all the REEs from the Tru-resin directly into a second column composed of a bed of 0.6 mL of

AG1 X8 resin 200-400 mesh above 3.2 mL of Ln-resin 50-100 μm . The second step consisted in collecting all Nd and some other REEs by the addition of 2.5 mL of 6 M HCl. After evaporation and dilution in 0.2 mL of 0.27 M HCl, the third separation consisted in loading onto another column, with an internal diameter of 4.0 mm, composed of a bed of 0.6 mL of AG1 X8 resin 200-400 mesh above 3.2 mL of Ln-resin 50-100 μm that separated Nd from La, Sm, Eu and all the heavy REEs. The full elution of Nd required 4 mL of 0.27 M HCl. Regularly, JNdi-1 standard followed the same chemistry procedure to validate the lack of stable isotopic fractionation by this protocol.

Unfortunately, the purification of Nd from light REEs (Ce and Pr) would have required a different chemical protocol (e.g. Rehkamper et al. 1996) and the occurrence of up to 40% of the Ce and Pr initially present in the sample and still present after the purification of Nd on Ln-resin (e.g. McCoy-West et al., 2020a) might induce inaccuracy in the $\delta^{\text{m}}\text{Nd}$ due to matrix effects. However, using our protocol, the addition of Pr (up to 0.7 Pr/Nd mass ratio) or Ce (up to 5Ce/Nd mass ratio) to the NNB solution had no effect on the $\delta^{\text{m}}\text{Nd}$ measurement during the MC-ICPMS analysis (Supporting information Figure S1).

The mass-dependent fractionation of Nd by chromatographic separation (Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al. 2016) has been further tested using 1 to 3 μg of pure Nd solutions (NNB and JMC) and of the multi-REEs solution Nancy-16rees loaded onto the same column used for Nd chemical separation from other REEs (AG1 X8 with Ln Spec resin). Then, fractions of Nd were regularly collected.

Results and discussion

Accuracy of the data. The accuracy of radiogenic data, can be validated for 2 solutions already studied (AR and JM-Nancy) since their $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of -12.98 ± 0.33 (2σ , $N=19$) and -29.40 ± 0.29 (2σ , $N=10$), respectively (Table 3), are consistent with literature values of -13.21 ± 0.25 and -29.53 ± 0.47 , respectively (Chauvel and Blichert-Toft, 2001; Henry et al. 1997). The $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of the JM-Nancy (Henry et al. 1997; this study) is more than 21 ϵ units lower than the JM Nd used by Wakaki and Tanaka (2012). Such solutions were produced by the dissolution of pure Nd metal, and this huge difference likely reflects the use of different source materials by Johnson-Matthey Company to produce Nd metal. Thus, these 2 JM can be considered as two distinct samples.

The accuracy of the stable isotopic compositions, presented in this study, has been validated by the standard addition method. JM-Nancy and JMC solutions were mixed in known proportions. The variable mixing proportion, calculated by weight, allowed the calculation of an estimated $\epsilon^{143}\text{Nd}$. When the propagation of mixing uncertainties is taken into account, the estimated $\epsilon^{143}\text{Nd}$ agrees with the measured $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of the mix solutions (Figure 1). Such agreement and the small uncertainties

associated with the measured $\epsilon^{143}\text{Nd}$ suggested the use of the measured $\epsilon^{143}\text{Nd}$ as a more precise measurement of the mixing proportion. The linear correlation between the measured $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of the mixing is not offset from values of the pure JM-Nancy and JMC solutions (Figure 1) and supports the accurate determination of the stable isotopic variation of Nd with our protocol. Only one of our studied solutions was already measured against the JNdi-1 in the literature, the NIST3135a, with a $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.04 ± 0.11 (2σ , $N=11$, Ma et al., 2013). At $2\sigma_{\text{mean}}$ level, this value is different from the $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.20 ± 0.13 (2σ , $N=14$, Table 3) of NIST3135a reported in this study. However, the accuracy of our measurements has been validated by the standard addition method, and thus a $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.20‰ for NIST3135a is more accurate.

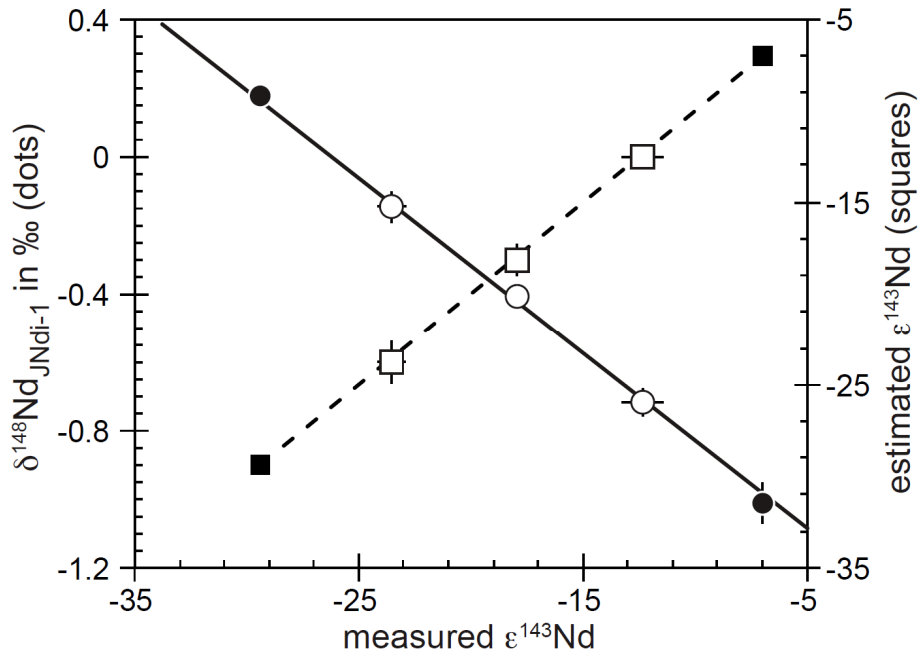


Figure 1: Stable Nd isotopic composition ($\delta^{148}\text{Nd}$, left axis, dots) and estimated radiogenic Nd isotopic composition ($\epsilon^{143}\text{Nd}$, right axis, squares) as a function of the measured $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of the mixture of 2 purified Nd solutions (JM-Nancy and JMC, filled symbols). For the expected and measured $\epsilon^{143}\text{Nd}$ data, the dashed line corresponds to the theoretical mixing of the JM-Nancy and JMC solutions. The plain line corresponds to the least squares linear regression of the mixed solutions (Table S3). The extrapolation of this regression goes through the measured isotopic compositions of both pure solutions, validating the accuracy of the $\delta^{148}\text{Nd}$ measured in this study.

Variable source of anthropogenic Nd. Except N35 and N50, all Neo have different $\epsilon^{143}\text{Nd}$, with a total range around 10 ϵ units (Table 3), suggesting that their Nd originate from different batches if not different REEs ores. The purified Nd samples have an even greater range (almost 26 ϵ units) in $\epsilon^{143}\text{Nd}$. Therefore, the natural source of REEs is diverse for the set of studied industrially purified Nd materials (Table 3).

Table 4. Stable Nd isotopic fingerprint of natural and anthropogenic material

Material	Reference	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	$2\sigma_{\text{mean}}$	$\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ ‰	$2\sigma_{\text{mean}}$	N
Purified Nd	this study	-0.348	0.368	-0.005	0.005	6
Purified Nd	[1]	-0.120	0.141	nd		22
Neo	this study	-0.105	0.023	-0.010	0.016	7
Anthropic material	this study	-0.217	0.176	-0.008	0.009	13
Anthropic material	[1]	-0.116	0.109	nd		29
terrestrial rocks	[2]	-0.053	0.016	nd		44
terrestrial rocks	[3]	-0.051	0.031	nd		58

[1]: Wakaki and Tanaka 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013;

Saji et al. 2016; McCoy-West et al., 2020a; this study

[2]: McCoy-West et al., 2017, 2020a, 2020b

[3]: Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; McCoy-West et al., 2017, 2020a, 2020b

nd: not determined

Stable Nd isotopic variations. The purified Nd samples present a range of 1.19‰ in $\delta^{148}\text{Nd}$ associated with a $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ very close to 0 (Table 3), in agreement with the previous findings of variable stable isotopic compositions of pure Nd metal and solutions (Wakaki and Tanaka 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al. 2016; McCoy-West et al., 2020a). Including the literature (Fig. 2, Table 4), the $\delta^{148}\text{Nd}$ of purified Nd samples has a range and an average of 1.45‰ and $-0.120 \pm 0.141\%$ ($2\sigma_{\text{mean}}$, N=22), respectively. On the contrary, the $\delta^{148}\text{Nd}$ of the Neo is rather constant, with an average value of $-0.105 \pm 0.023\%$, ($2\sigma_{\text{mean}}$, N=7, Table 3) despite variable sources of Nd exhibited by variable $\epsilon^{143}\text{Nd}$ (Table 3). The average stable isotopic composition for both the Neo and the purified Nd materials are similar, with a $\delta^{148}\text{Nd}$ around -0.1% (Table 4). The average $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ of anthropic materials (purified Nd and Neo of this study) is $-0.008 \pm 0.009\%$ ($2\sigma_{\text{mean}}$, N=13), and could suggest a nuclear field shift effect on ^{150}Nd for JNdi-1 already proposed for pure Nd solutions (Saji et al. 2016). Nevertheless, industrially purified Nd have 1) distinct stable isotopic composition than JNdi-1, and are all related by mass-dependent behavior, 2) on average a $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.1% , irrespective of its natural origin, and 3) a significant spread in their $\delta^{148}\text{Nd}$ (Table 4).

The range and average value of the $\delta^{148}\text{Nd}$ for natural terrestrial samples is more difficult to determine since the large majority of the data reported $\delta^{146}\text{Nd}$ (e.g. McCoy-West et al., 2017) or $\delta^{145}\text{Nd}$ (Saji et al. 2016), with only few reporting $\delta^{148}\text{Nd}$ (Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013). However, in some cases, the $\delta^{148}\text{Nd}$ has been measured simultaneously to the $\delta^{146}\text{Nd}$ and those 2 are related by the linear relationship of $\delta^{148}\text{Nd} = 2.00037 \times \delta^{146}\text{Nd}$ (McCoy-West et al., 2020a). Using this, the $\delta^{148}\text{Nd}$ of terrestrial rocks has an average of $-0.051 \pm 0.031\text{‰}$ ($2\sigma_{\text{mean}}$, $N=58$, Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; McCoy-West et al., 2017, 2020a, 2020b; Table 3). Some small differences between data produced in different laboratories have been reported (e.g. McCoy-West et al. 2020a), but the average $\delta^{148}\text{Nd}$ of rock samples, estimated here, is not different from a smaller but self-consistent dataset (Table 3, McCoy-West et al., 2017, 2020a, 2020b). Consequently, on average, there is a difference of $\sim 0.05\text{‰}$ between the $\delta^{148}\text{Nd}$ of anthropic materials and terrestrial rocks (Table 4). In addition, anthropic materials are characterized by a far greater spread in the $\delta^{148}\text{Nd}$ than terrestrial rocks (Figure 2).

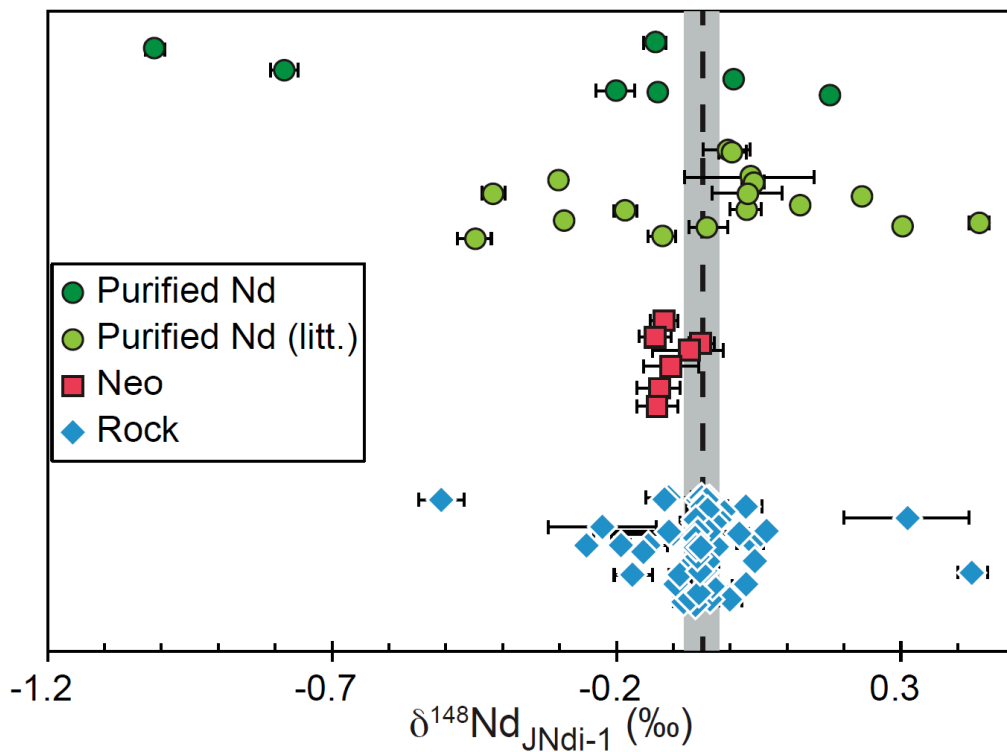


Figure 2: Compilation of stable Nd isotope composition measured in purified Nd (green circles), Neo (red square) and terrestrial rocks (blue diamonds). References correspond to those in Table 4. The dashed line and the gray area correspond to the mean and 95 % confidence level of the mean of the terrestrial rocks, respectively.

Nature of the stable Nd isotopic variations in anthropic materials. All terrestrial materials, despite a diverse origin exhibited by their variable $\epsilon^{143}\text{Nd}$, are related by mass dependent partitioning of isotopes (e.g. Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017). So, the enrichment in light isotopes in anthropic materials by comparison to terrestrial rocks is likely to be related to an isotopic fractionation during the

purification of Nd from the other REEs. Cation exchange is used to obtain individual lanthanides because it is one of the most successful tools to obtain these elements with a high degree of purity (e.g. Spedding et al., 1956; Powell, 1964; Kolodynska and Hubicki, 2012). However, there is no correlation between the degree of purification (Sm/Nd ratio or relative abundance of La, Ce and Pr to Nd) and the $\delta^{148}\text{Nd}$ or the $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of the purified Nd samples (Table 3). In addition, the Neo have a greater level (~ 3 orders of magnitude, Table 3) of impurities than the purified Nd samples but the Neo are characterized by a $\delta^{148}\text{Nd}$ similar to the average of the purified Nd samples (Table 4). Several cation exchange resins with various chemical protocols exist to separate the REEs that might be different from one Nd man-made samples to another. The industrial protocols are likely to be not unique and also to include several steps. However, Ln-resin produces mass-dependent fractionation of Nd (Ohno and Hirata, 2013; Saji et al. 2016) and a detailed study of such fractionation can give a general sense of mass-dependent fractionation of Nd by most industrial processes. A detailed description of the mass-dependent fractionation of Nd by chromatographic separation is provided in the Supporting Information. For anthropic materials and chromatographic isotopic fractionation (Tables 3 and S2), the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ is always close to 0. In detail, however, a significant correlation is found between the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ and the $\delta^{148}\text{Nd}$ of purified Nd samples (Figure 3). Such correlation becomes significant when the number of repeat analyses is greater than 10 (Table 3), allowing reduced uncertainties. It also suggests that Neo are on the same trend. Only JNdi-1 is outside the trend and using the y-intercept of the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ - $\delta^{148}\text{Nd}$ linear relationship (Figure 3), JNdi-1 data would be consistent with an excess of 9 ppm or 29 ppm of ^{148}Nd or ^{144}Nd , respectively, or a deficit of 14 ppm of ^{150}Nd with respect to all the other anthropic materials studied here. Such offset of the standard can have different origin (purification, mixing, ...) and has already been reported for other isotopic systems (e.g. Mg; Tipper et al. 2008). The negative co-variation (Figure 3) implies a small excess of ^{150}Nd associated to the enrichment in heavy isotopes by mass-dependent fractionation. Using the slope of $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ - $\delta^{148}\text{Nd}$ (Figure 3), we can estimate that the excess of ^{150}Nd is around 20 ppm for a rise in $\delta^{148}\text{Nd}$ of 1‰, so ~ 5 ppm/‰/amu. This is almost 2 orders of magnitude smaller than the enrichment in ^{150}Nd of 395 ppm/‰/amu related to nuclear field effect (Saji et al. 2016). However, the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ corresponds to the deviation from a thermodynamic mass-dependent fractionation (hence the maximum value of 0.6756 for β). Other values for β are possible. For instance the minimum value for thermodynamic equilibrium is 0.6734 using molecular masses of $^{148}\text{Nd-M}$ $^{150}\text{Nd-M}$ and $^{144}\text{Nd-M}$ with M a macromolecule with a mass tending toward infinity (Hayles et al. 2017). The absolute minimum for β (0.6666) is reached when kinetic isotopic fractionation is considered (Young et al. 2002). In that case, a negative relationship between $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ and $\delta^{148}\text{Nd}$ is expected. And the field defined in such space by all possible β (0.6666 to 0.6711) characterizing kinetic isotopic fractionation (Figure 3) is consistent with the slope defined by anthropic materials (excluding JNdi-1). The effect of kinetic isotopic fractionation is, however, too small to explain the excess of ^{150}Nd reported previously (Saji et al. 2016).

The discrepancy between the 2 studies is likely to result from the different treatment of the data collected by MC-ICPMS. Nuclear field effect appears in purified Nd samples and chromatographic isotopic fractionation after several corrections of the data, including some parameterization (Saji et al. 2016). Or this could be an analytical artifact, already reported in MC-ICPMS (e.g. Newman et al. 2009; Xu et al. 2015). In this study no correction or parameterization of the data have been applied, suggesting that previous report of nuclear field effect on purified Nd samples might be the result of a mathematical artifact.

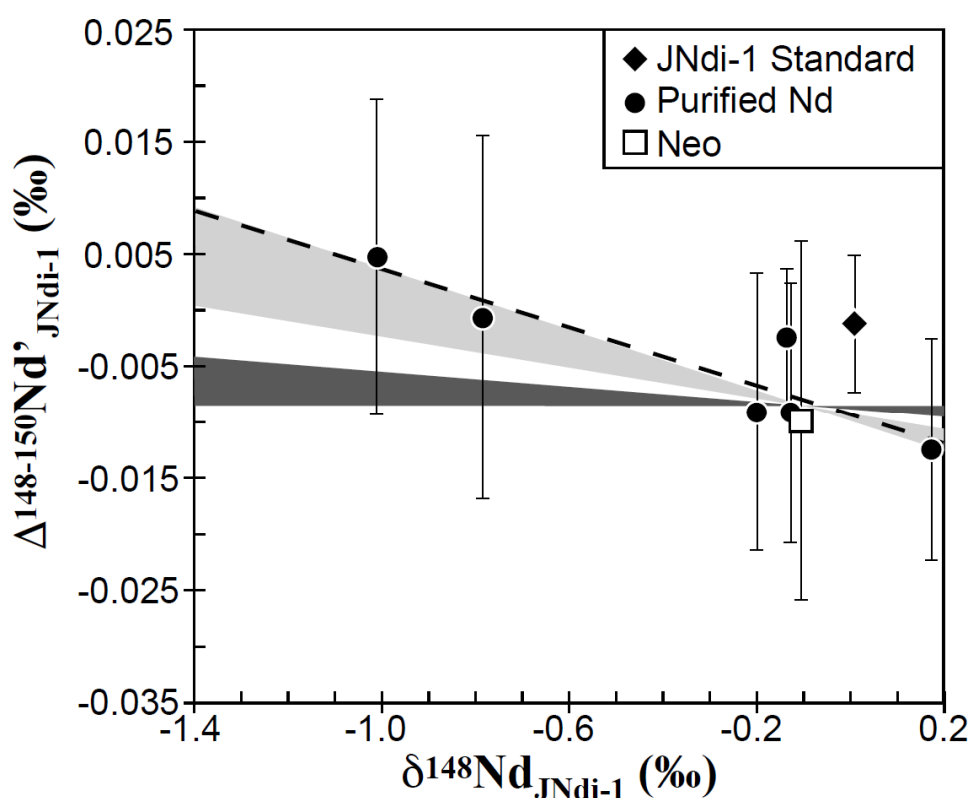


Figure 3: The $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ as a function of the $\delta^{148}\text{Nd}$ for anthropogenic material. The error bar corresponds to $2\sigma_{\text{mean}}$. The dashed line corresponds to the least squares linear regression of the purified Nd. The shaded areas represent the theoretical domain for a kinetic mass-dependent isotopic fractionation (light grey) and thermodynamic mass-dependent isotopic fractionation (dark grey). The least squares linear regression of the purified Nd is in close agreement with a kinetic mass-dependent isotopic fractionation. The JNdi-1, also a purified Nd, has been excluded from the relationship (see text).

The 3 different tests of chromatographic isotopic fractionation (Table S2) are also consistent with a negative co-variation of $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ and $\delta^{148}\text{Nd}$, albeit with poorer precision related to a smaller number of repeat analyses. However, the $\delta^{148}\text{Nd}$ of the fractions of chromatographic separation correlate well with the accumulated eluted Nd on a probability scale (Figure 4), and consistent with previous findings (Wakaki and Tanaka 2012). So, chromatographic tests are consistent with the concept of theoretical plates. (e.g. Glueckauf, 1955; 1958, Supporting Information). This implies that chemical equilibrium is reached at each theoretical plate along the column and is associated to isotopic enrichment by liquid chromatography. The size of the Ln-resin column in our experimental technique,

and the interpretation of the elution curves, led to a number of theoretical plates in the column around 100 (Supporting Information). Such small number associated to the time of the elution – typically a few hours – is enough to reach of a chemical equilibrium between the di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid (HDEHP) of the Ln-resin and Nd. However, this is not enough to reach an isotopic equilibrium since the isotopic data are more consistent with kinetic isotopic fractionation (Figure 3). The isotopic fractionation factor between $(\text{Nd}^{3+})\text{-Cl}^{-3}$ in aqueous solution and the complex Nd-HDEHP is 0.999969 ± 0.000004 for the $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio (Supporting Information). Per mass unit, this is roughly half of the isotopic fractionation factor between the 2 complexes of Nd with α -hydroxyisobutyric acid and sulfonic acid (value of 0.999964 ± 0.000003 for the $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, Wakaki and Tanaka 2012). Consequently, the separation of Nd from other REEs by cation-exchange resins is the result of equilibration with the resin at each theoretical plate, but a kinetic effect is likely to dominate the isotopic shift. In addition, we can see that with different kinds of REEs complexes, we obtain the same systematic of mass-dependent Nd isotopic fractionation: the heavier isotopes fall at the beginning of the elution, together with the tail of the lighter-than-Nd REEs (Ce and Pr). The industrial use of Nd generally requires high purity of Nd (>99%). And a full separation of Nd from light REEs is difficult to achieve (e.g. Rehkamper et al. 1996; Pin and Zalduegui 1997; Ohno and Hirata 2013). An easy way to obtain high purity of Nd is to collect only the eluted fraction where other LREEs are not present. In that case, it seems that high purity Nd will be enriched in light isotopes by a kinetic mass dependent isotopic fractionation. In particular, this might explain the enrichment in light Nd isotopes for the Neo compared to the average of terrestrial rocks (Figure 2). Also, this hypothesis could explain the enrichment of Nd in light isotopes of many purified Nd samples by comparison to terrestrial rocks (Table 4).

The far greater spread in the $\delta^{148}\text{Nd}$ of anthropic materials than in the $\delta^{148}\text{Nd}$ of terrestrial rocks could correspond to the variability in the industrial process in term of 1) purity achieved and 2) isotopic fractionation factor dependent on temperature and ligands. Moreover, the industrial purification of Nd might correspond to several step of purification, enhancing the isotopic fractionation by a Rayleigh-type distillation. In consequence, we propose that an anthropogenic Nd pollution in the environment could be identified by the shift towards more negative $\delta^{148}\text{Nd}$ values than the range of natural terrestrial samples. More detailed investigations are needed to define precisely the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ of natural terrestrial samples but geological processes are likely to be characterized by near-equilibrium isotopic fractionation implying that the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ of anthropic materials would be higher than the $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ of natural terrestrial samples. In that case the combination of $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\Delta^{148-150}\text{Nd}'$ values would be a very distinctive fingerprint of anthropogenic Nd pollution.

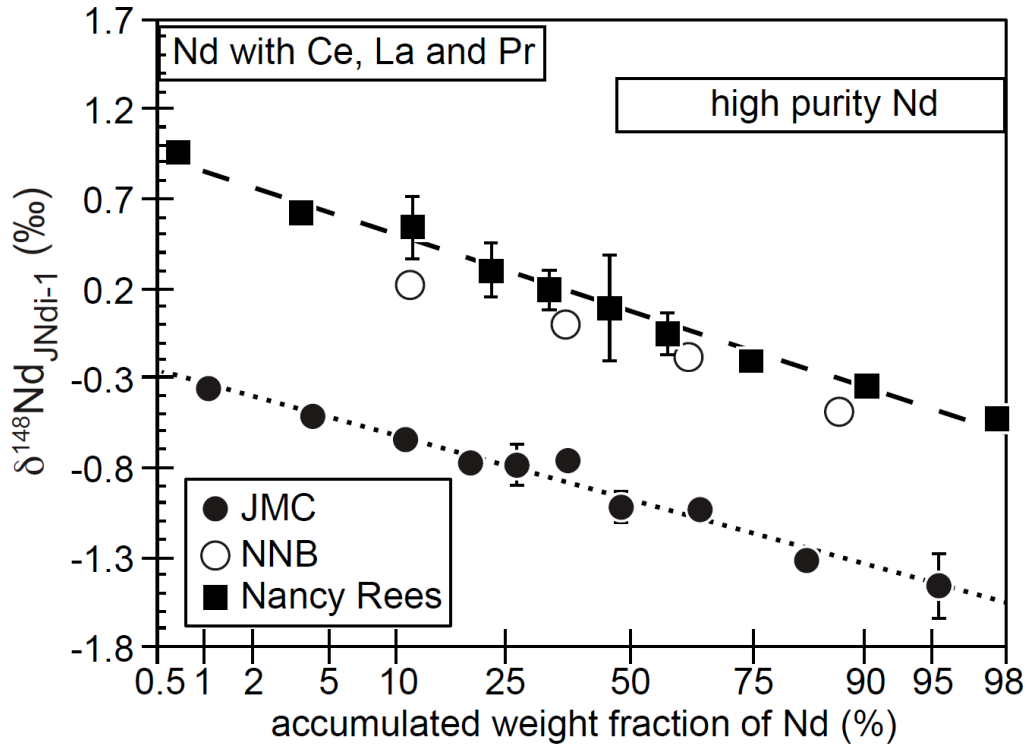


Figure 4: The $\delta^{148}\text{Nd}$ of the column chromatography experiments plotted against the accumulated weight fraction of Nd in a probability scale. Each Nd solution used in the experiments (JMC, NNB and Nancy Rees) has their own stable Nd isotopic composition. On the experimental purification of Nd in these chromatography experiments, the first Nd to come out of the purification system still bears other REEs (Ce, La and Pr). If high purity Nd is required for the industrial purpose, these fractions should not be kept. However, these fractions are also enriched in heavy Nd. As a consequence, high purity Nd, produced by chromatographic purification, will have a lower $\delta^{148}\text{Nd}$ than its initial raw material.

Acknowledgments

This research has been funded by Région Lorraine (Chaire d'excellence to AG) and the French National Research Agency through the national program "Investissements d'Avenir" (ANR-10-LABX-21-01/LABEX RESSOURCES21). We gratefully acknowledge Damien Cividini and Aimeryc Schumacher for help during clean lab work and Nd isotope measurements at CRPG.

References

- Alonso, E., A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, and R. E. Kirchain, 2012, Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies: *Environmental Science & Technology*, v. 46, no. 6, p. 3406–3414, doi: 10.1021/es203518d.
- Biscaye, P. E., F. E. Grousset, M. Revel, S. Van der Gaast, G. A. Zielinski, A. Vaars, and G. Kukla, 1997, Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland: *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 102, no. C12, p. 26765–26781, doi: 10.1029/97JC01249.
- Brown, D. N., 2016, Fabrication, Processing Technologies, and New Advances for RE-Fe-B Magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 52, p. 1–9, doi: 10.1109/TMAG.2016.2535482
- Chauvel, C., and J. Blichert-Toft, 2001, A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 190, no. 3–4, p. 137–151, doi: 10.1016/S0012-821X(01)00379-X.
- DePaolo, D. J., and G. J. Wasserburg, 1976, Nd isotopic variations and petrogenetic models: *Geophysical Research Letters*, v. 3, no. 5, p. 249–252, doi: 10.1029/GL003i005p00249.
- Diehl, O., M. Schönfeldt, E. Brouwer, A. Dirks, K. Rachut, J. Gassmann, K. Güth, A. Buckow, R. Gauß, R. Stauber, and O. Gutfleisch, 2018, Towards an Alloy Recycling of Nd–Fe–B Permanent Magnets in a Circular Economy: *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 4, p. 163–175, doi: 10.1007/s40831-018-0171-7
- Frank, M., 2002, Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input: *Reviews of Geophysics*, v. 40, no. 1, doi: 10.1029/2000RG000094.
- Freslon, N., G. Bayon, S. Toucanne, S. Bermell, C. Bollinger, S. Chéron, J. Etoubleau, Y. Germain, A. Khripounoff, E. Ponzevera, M.-L. Rouget, 2014, Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 140, p. 177–198, doi: 10.1016/j.gca.2014.05.016.
- Galy, A., N. S. Belshaw, L. Halicz, and R. K. O’Nions, 2001, High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 208, no. 1, p. 89–98, doi: 10.1016/S1387-3806(01)00380-3.
- Glueckauf, E., 1955, Theory of chromatography. Part 9. The “theoretical plate” concept in column separations: *Transactions of the Faraday Society*, v. 51, p. 34–44, doi: 10.1039/TF9555100034
- Glueckauf, E., 1958, Theory of chromatography. Part 11. Enrichment of isotopes by chromatography: *Transactions of the Faraday Society*, v. 54, p. 1203–1205, doi: 10.1039/TF9585401203.
- Halicz, L., A. Galy, N. S. Belshaw, and R. Keith O’Nions, 1999, High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS): *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, no. 12, p. 1835–1838, doi: 10.1039/A906422B.
- Haxel, G. B., J. B. Hedrick, G. J. Orris, P. H. Stauffer, and J. W. Hendley II, 2002, Rare earth elements: critical resources for high technology, USGS 2327–6932.
- Hayles, J. A., X. Cao, and H. Bao, 2017, The statistical mechanical basis of the triple isotope fractionation relationship: *Geochemical Perspectives Letters*, v. 3, p. 1–11, doi: 10.7185/geochemlet.1701.
- Henry, P., E. Deloule, and A. Michard, 1997, The erosion of the Alps: Nd isotopic and geochemical constraints on the sources of the peri-Alpine molasse sediments: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 146, no. 3, p. 627–644, doi: 10.1016/S0012-821X(96)00252-X.
- Hissler, C., R. Hostache, J. F. Iffly, L. Pfister, and P. Stille, 2015, Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 347, no. 5–6, p. 294–303, doi: 10.1016/j.crte.2015.01.003.
- Kolodynska, D., and Z. Hubicki, 2012, Investigation of Sorption and Separation of Lanthanides on the Ion Exchangers of Various Types, in A. Kilislioglu, ed., *Ion Exchange Technologies: InTech*.
- Kulaksız, S., and M. Bau, 2013, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 362, p. 43–50, doi: 10.1016/j.epsl.2012.11.033.
- Lahd Geagea, M., P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, and M. Millet, 2008, Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes: *Environmental Science & Technology*, v. 42, no. 3, p. 692–698, doi: 10.1021/es071704c.
- Li, G., J. Chen, J. Ji, J. Yang, and T. M. Conway, 2009, Natural and anthropogenic sources of East Asian dust: *Geology*, v. 37, no. 8, p. 727–730, doi: 10.1130/G30031A.1.

-
- Luais, B., P. Telouk, and F. Albarède, 1997, Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 22, p. 4847–4854, doi: 10.1016/S0016-7037(97)00293-7.
- Ma, J., G. Wei, Y. Liu, Z. Ren, Y. Xu, and Y. Yang, 2013, Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, no. 12, p. 1926–1931, doi: 10.1039/C3JA50229E.
- McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, G. M. Nowell, and K. W. Burton, 2017, The neodymium stable isotope composition of the silicate Earth and chondrites: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 480, p. 121–132. doi: 10.1016/j.epsl.2017.10.004
- McCoy-West, A. J., Millet, M.-A., Nowell, G. M., Nebel, O., and K. W. Burton, 2020a, Simultaneous measurement of neodymium stable and radiogenic isotopes from a single aliquot using a double spike: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.35, p. 388–402. doi: 10.1039/C9JA00308H
- McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, G. M. Nowell, and K. W. Burton, 2020b, The Neodymium Stable Isotope Composition of the Oceanic Crust: Reconciling the Mismatch Between Erupted Mid-Ocean Ridge Basalts and Lower Crustal Gabbros, v. 8:25. doi: 10.3389/feart.2020.00025
- Merschel, G., M. Bau, L. Baldewein, E. L. Dantas, D. Walde, and B. Bühn, 2015, Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasília: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 347, no. 5–6, p. 284–293, doi: 10.1016/j.crte.2015.01.004.
- Moss, R.L., E. Tzimas, H. Kara, P. Willis, and J. Kooroshy, 2011, Critical Metals in Strategic Energy Technologies Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies. JRC Scientific and Technical Report. EUR 24884 EN –2011 (European Union, 2011).
- Newman, K., P. A. Freedman, J. Williams, N. S. Belshaw, and A. N. Halliday, 2009, High sensitivity skimmers and non-linear mass dependent fractionation in ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, p. 742–751, doi: 10.1039/B819065H
- Ohno, T., and T. Hirata, 2013, Determination of Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Cerium and Neodymium in Geochemical Samples by MC-ICPMS: *Analytical Sciences*, v. 29, no. 1, p. 47–53, doi: 10.2116/analsci.29.47.
- Olmez, I., E. R. Sholkovitz, D. Hermann, and R. P. Eganhouse, 1991, Rare earth elements in sediments off Southern California: a new anthropogenic indicator: *Environmental Science & Technology*, v. 25, no. 2, p. 310–316, doi: 10.1021/es00014a015.
- Piepgas, D. J., G. J. Wasserburg, and E. J. Dasch, 1979, The isotopic composition of Nd in different ocean masses: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 45, no. 2, p. 223–236, doi: 10.1016/0012-821X(79)90125-0.
- Pin, C., and J. F. S. Zalduegui, 1997, Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks: *Analytica Chimica Acta*, v. 339, no. 1, p. 79–89, doi: 10.1016/S0003-2670(96)00499-0.
- Powell, J. E., 1964, The separation of rare earths by ion exchange: *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, v. 1, p. 62–84.
- Rehkamper, M., Gartner, M., Galer, S.J.G., Goldstein, S.L., 1996. Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm–Nd and La–Ce chronometry. *Chemical Geology*, 129, 201–208, doi: 10.1016/0009-2541(95)00143-3
- Sagawa, M., H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, 1987, Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials: *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 26, no. 6R, p. 785.
- Saji, N. S., D. Wielandt, C. Paton, and M. Bizzarro, 2016, Ultra-high-precision Nd-isotope measurements of geological materials by MC-ICPMS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 31, no. 7, p. 1490–1504, doi:10.1039/C6JA00064A.
- Shaw, S., and Constantinides, S., 2012, Permanent magnets: the demand for rare earths. In: 8th international rare earths conference, Arnold Magnetic Technologies, Hong Kong
- Spedding, F. H., J. E. Powell, and E. J. Wheelwright, 1956, The Stability of the Rare Earth Complexes with N-Hydroxyethylethylenediaminetriacetic Acid: *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, no. 1, p. 34–37, doi:10.1021/ja01582a007.
- Tanaka, T. et al., 2000, JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium: *Chemical Geology*, v. 168, no. 3, p. 279–281, doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4.
- Tepe, N., M. Romero, and M. Bau, 2014, High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012: *Applied Geochemistry*, v. 45, p. 191–197, doi:10.1016/j.apgeochem.2014.04.006.
-

Tipper, E. T., P. Louvat, F. Capmas, A. Galy, and J. Gaillardet, 2008, Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method: *Chemical Geology*, v. 257, p. 65-75, doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.016

Wakaki, S., and T. Tanaka, 2012, Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 323-324, p. 45-54, doi:10.1016/j.ijms.2012.06.019.

Wasserburg, G. J., S. B. Jacobsen, D. J. DePaolo, M. T. McCulloch, and T. Wen, 1981, Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, no. 12, p. 2311-2323, doi:10.1016/0016-7037(81)90085-5.

Wilson, D. J., A. M. Piotrowski, A. Galy, and I. N. McCave, 2012, A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 341-344, p. 35-47, doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009.

Xu, L., Z. Hu, W. Zhang, L. Yang, Y. Liu, S. Gao, T. Luo, and S. Hu, 2015, In situ Nd isotope analyses in geological materials with signal enhancement and non-linear mass dependent fractionation reduction using laser ablation MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 30, no. 1, p. 232-244, doi:10.1039/C4JA00243A.

Yang, Y., A. Walton, R. Sheridan, K. Guth, R. Gauß, O. Gutfleisch, and K. Binnemans, 2017, REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review: *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 3, p. 122-149, doi:10.1007/s40831-016-0090-4

Young, E. D., A. Galy, and H. Nagahara, 2002, Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, no. 6, p. 1095-1104, doi: 10.1016/S0016-7037(01)00832-8.

Young, E. D., and A. Galy, 2004, The Isotope Geochemistry and Cosmochemistry of Magnesium: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 55, p. 197-230, doi: 10.2138/gsrmg.55.1.197

Supporting Information

The effect of variable amount of Ce and Pr in the Nd solution analyzed against the JNdi-1 standard, a pure Nd solution, by pour analytical protocol has been tested. The addition of Pr (up to 0.7 Pr/Nd mass ratio) or Ce (up to 5 Ce/Nd mass ratio) to the NNB solution had no effect on the $\delta^{148}\text{Nd}$ measurement during the MC-ICPMS analysis (Table S3).

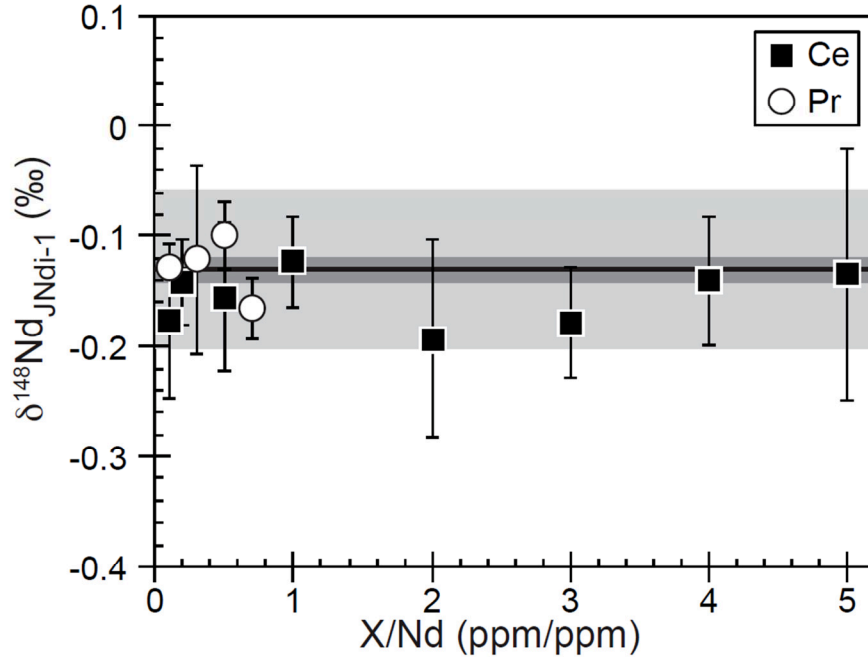


Figure S1: Stable Nd isotopic composition ($\delta^{148}\text{Nd}$) of the NNB purified Nd material as a function of the amount of Ce (filled squares) or Pr (open dots) added to Nd and expressed as the Ce/Nd or Pr/Nd mass ratio. The error bar corresponds to 2σ . The plain line, light gray area and dark gray areas correspond to the mean $\delta^{148}\text{Nd}$, the 2σ and the 2σ mean of the NNB, respectively.

Table S1. Measured Nd isotopic composition of purified Nd (NNB sample) doped with Ce or Pr

Sample	Ce/Nd ppm/ppm	Pr/Nd ppm/ppm	$\epsilon^{143}\text{Nd}$	2σ	$\delta^{145}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{146}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{150}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\Delta^{148-150}\text{Nd}$ ‰	2σ	N
NNB	0.1	0	-8.98	0.28	-0.045	0.020	-0.087	0.030	-0.177	0.122	-0.261	0.117	-0.001	0.045	3
NNB	0.2	0	-8.99	0.33	-0.038	0.042	-0.067	0.038	-0.142	0.067	-0.199	0.083	-0.008	0.026	3
NNB	0.5	0	-9.04	0.15	-0.041	0.029	-0.067	0.052	-0.155	0.117	-0.195	0.148	-0.023	0.038	3
NNB	1	0	-8.89	0.14	-0.024	0.037	-0.052	0.035	-0.123	0.083	-0.168	0.114	-0.010	0.016	4
NNB	2	0	-9.10	0.61	-0.049	0.034	-0.084	0.019	-0.193	0.090	-0.251	0.100	-0.024	na	1
NNB	3	0	-9.13	0.43	-0.050	0.035	-0.120	0.030	-0.178	0.050	-0.301	0.051	0.025	na	1
NNB	4	0	-9.07	0.55	-0.051	0.044	-0.056	0.030	-0.140	0.059	-0.201	0.088	-0.005	na	1
NNB	5	0	-8.88	0.92	-0.032	0.061	-0.064	0.006	-0.135	0.115	-0.179	0.063	-0.014	na	1
NNB	0	0.1	-9.17	0.04	-0.028	0.007	-0.075	0.029	-0.129	0.011	-0.177	0.009	-0.009	0.017	2
NNB	0	0.3	-9.07	0.36	-0.032	0.065	-0.059	0.085	-0.121	0.149	-0.140	0.190	-0.026	0.033	3
NNB	0	0.5	-8.93	0.13	-0.027	0.028	-0.043	0.042	-0.099	0.053	-0.128	0.060	-0.013	0.041	3
NNB	0	0.7	-8.97	0.30	-0.039	0.053	-0.072	0.026	-0.165	0.048	-0.219	0.078	-0.017	0.053	3

Description of the mass-dependent fractionation of Nd by chromatographic separation. 3 different column chromatography experiments have been performed. 3 μg of pure Nd solution JMC and of the multi-REEs solution Nancy-16Rees and 1 μg of pure Nd solution of NNB were evaporated and dissolved in 0.2 mL of 0.27 M HCl. Then, each solution was loaded onto a column, with an internal diameter of 4.0 mm, composed of a bed of 0.6 mL of AG1 X8 resin 200-400 mesh above 3.2 mL of Ln-resin 50-100 μm . Eluate of 0.27 M HCl was added to the column and the total volume of eluate and corresponding amount of collected Nd are reported in Table S2.

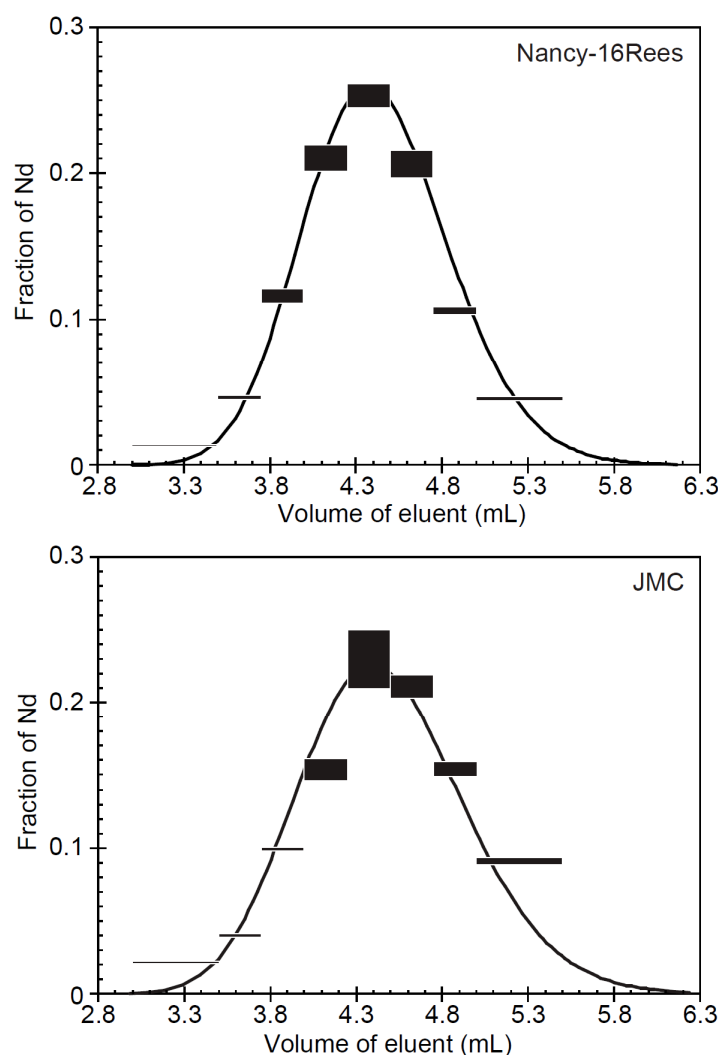


Figure S2: Fraction of Nd as a function of the elution volume. The area of each of the rectangle corresponds to the fraction (or combined fractions) collected and incorporates the uncertainties in their Nd amount (Table S2). Solid curve represents the theoretical elution curve of $N = 110$ and 90 for Nancy-16Rees and JMC, respectively.

For the test with 1 μg of Nd of NNB, only 4 fractions were separated. For the 2 tests with 3 μg of Nd, 10 fractions were collected (Table S2). For practical purposes of the fitting of liquid chromatographic data to the well-known bell-shaped elution band, it is important that the width of each eluted band around the peak of the elution is identical (Glueckauf, 1955). Therefore, the fractions corresponding to 0.125 mL (3-1-(1)A and 3-1-(1)B) have been regrouped. The elution curves for Nancy-16Rees and JMC have been fitted according to the concept of theoretical plates (Glueckauf, 1955). The

peak elution volume has been set to 4.375 mL and for both experiments the data (Figure S2) are within uncertainties of the theoretical expectation (equation 25 in Glueckauf, 1955) with only slight differences in the number of theoretical plates (N) and the maximum concentration (cmax). For N the possible values are 100 to 130 and 85 to 95 for Nancy-16Rees and JMC, respectively.

Table S2. Nd isotopic composition of elution fraction for 3 anthropogenic Nd (NNB, Nancy-16Rees, and JMC)

Sample	Eluate mL	Nd ng	±	$\epsilon^{143}\text{Nd}$	2 σ	$\delta^{145}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{146}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\delta^{150}\text{Nd}$ ‰	2 σ	$\Delta^{148-150}\text{Nd}$ ‰	2 σ	N
NNB																
full recovery				-8.96	1.02	-0.032	0.006	-0.075	0.032	-0.122	0.007	-0.188	0.072	0.005	0.041	2
N1				-9.04	0.41	-0.026	0.020	-0.065	0.035	-0.145	0.023	-0.180	0.025	-0.023	0.040	2
N2_2-7	4.000	236	15	-9.07	0.61	0.044	0.031	0.112	0.021	0.226	0.041	0.311	0.021	0.016	na	1
N2_3-1-(1)	4.250	271	22	-9.01	0.26	0.025	0.047	0.001	0.027	0.005	0.020	0.035	0.011	-0.019	na	1
N2_3-1-(2)	4.500	257	12	-9.02	0.25	-0.047	0.049	-0.094	0.016	-0.184	0.029	-0.274	0.063	0.001	na	1
N2_3-2	5.000	256	9	-8.84	0.41	-0.141	0.012	-0.250	0.005	-0.494	0.039	-0.715	0.048	-0.010	na	1
Σ^*		1020		-8.99	0.38	-0.031	0.036	-0.060	0.019	-0.117	0.035	-0.167	0.041	-0.004		
Nancy-16Rees																
full recovery				-20.33	0.34	0.006	0.026	0.024	0.054	0.063	0.076	0.071	0.122	0.015	0.048	5
2-6	3.500	42	2	-19.61	0.46	0.243	0.047	0.443	0.033	0.961	0.069	1.426	0.183	-0.003	na	1
2-7-(1)	3.750	144	4	-20.44	0.08	0.123	0.028	0.301	0.060	0.621	0.054	0.925	0.099	-0.004	na	1
2-7-(2)	4.000	362	17	-20.20	0.40	0.123	0.026	0.280	0.104	0.538	0.172	0.813	0.309	-0.011	0.036	2
3-1-(1)A	4.125	295	13	-20.27	0.14	0.082	0.030	0.156	0.083	0.301	0.152	0.445	0.276	0.000	0.034	2
3-1-(1)B	4.250	372	14	-20.28	0.22	0.034	0.042	0.096	0.069	0.191	0.110	0.327	0.219	-0.030	0.038	3
3-1-(2)A	4.375	407	17	-20.38	0.04	0.023	0.101	0.053	0.162	0.096	0.298	0.165	0.368	-0.016	0.049	2
3-1-(2)B	4.500	382	10	-20.35	0.03	-0.005	0.003	-0.007	0.082	-0.051	0.122	-0.038	0.223	-0.026	0.028	2
3-2-(1)	4.750	644	31	-20.28	0.03	-0.033	0.028	-0.086	0.027	-0.205	0.001	-0.301	0.005	-0.001	0.004	2
3-2-(2)	5.000	330	9	-20.17	0.09	-0.067	0.062	-0.160	0.024	-0.346	0.072	-0.505	0.103	-0.005	0.003	2
3-3	5.500	141	5	-20.02	0.39	-0.110	0.022	-0.230	0.045	-0.530	0.082	-0.795	0.085	0.007	na	1
Σ^*		3119		-20.27	0.14	0.019	0.040	0.039	0.073	0.059	0.117	0.103	0.187	-0.011		
JMC																
full recovery				-7.01	0.32	-0.251	0.030	-0.485	0.040	-1.010	0.031	-1.445	0.076	-0.034	na	1
2-6	3.500	66	3	-7.27	0.21	-0.096	0.020	-0.195	0.015	-0.358	0.033	-0.512	0.089	-0.013	na	1
2-7-(1)	3.750	123	3	-6.86	0.56	-0.125	0.034	-0.256	0.017	-0.519	0.024	-0.761	0.039	-0.005	na	1
2-7-(2)	4.000	303	3	-6.91	0.52	-0.184	0.016	-0.309	0.025	-0.649	0.020	-0.951	0.042	-0.007	na	1
3-1-(1)A	4.125	197	6	-6.98	0.18	-0.183	0.038	-0.386	0.018	-0.776	0.027	-1.153	0.073	0.003	na	1
3-1-(1)B	4.250	272	18	-6.93	0.31	-0.185	0.040	-0.378	0.055	-0.788	0.114	-1.172	0.163	0.003	0.004	2
3-1-(2)A	4.375	307	39	-6.96	0.18	-0.191	0.029	-0.383	0.013	-0.764	0.066	-1.168	0.092	0.025	0.004	2
3-1-(2)B	4.500	393	23	-7.02	0.25	-0.253	0.018	-0.501	0.028	-1.021	0.086	-1.487	0.133	-0.016	0.004	2
3-2-(1)	4.750	644	27	-7.06	0.21	-0.255	0.027	-0.505	0.005	-1.035	0.032	-1.535	0.020	0.003	na	1
3-2-(2)	5.000	470	17	-6.92	0.45	-0.334	0.030	-0.660	0.012	-1.320	0.058	-1.997	0.124	0.030	0.026	2
3-3	5.500	278	8	-7.07	0.28	-0.361	0.032	-0.726	0.078	-1.466	0.183	-2.205	0.202	0.024	na	1
Σ^*	43.750	3053		-6.99	0.30	-0.243	0.028	-0.481	0.025	-0.977	0.067	-1.456	0.097	0.007		

Σ^* : correspond to the sum of all the eluted fractions

Following the method presented in Glueckauf, 1958, the isotopic fractionation factor between $(\text{Nd}^{3+})\text{-Cl}^{-3}$ in aqueous solution and the complex Nd-HDEHP has been determined because the linear relationship between the relative mass differences plotted on the probability scale corresponds to the isotopic fractionation factor divided by the square root of N. Such diagram is similar to Figure 4, except that the isotopic composition on the y-axis is not expressed on a delta scale using a single reference but on a mass difference relative to the whole Nd of each material. The fitting of the $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio data was performed using Isoplot 3.75 at 2 σ level. The slopes for NNB, Nancy-16Rees

Sample	Proportion of JMC	$\epsilon^{143}\text{Nd}$	2σ	$\delta^{145}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{146}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	2σ	$\delta^{150}\text{Nd}$ ‰	2σ	N
Mix1	0.25	-12.33	0.91	-0.170	0.008	-0.329	0.035	-0.719	0.042	-1.049	0.090	2
Mix2	0.5	-17.97	0.19	-0.094	0.041	-0.191	0.007	-0.406	0.034	-0.590	0.093	2
Mix3	0.75	-23.51	0.66	-0.044	0.039	-0.066	0.063	-0.147	0.047	-0.223	0.177	2

[illegible]

Chapitre 4: Fractionnement biologique des isotopes stables du Nd

4.1- Article n°2

Article en cours de préparation pour publication (Journal: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, GCA).

[illegible]

Neodymium stable isotope fractionation of biological materials (ferns, plants and lichen) in rare earth element mining context

Nina Bothamy^{1,*}, Albert Galy¹ and Jean-Louis Morel²

¹CRPG, CNRS, Université de Lorraine, UMR 7358, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54501, France

²Laboratoire Sols et Environnement, INRA-Université de Lorraine, 2 avenue de la Forêt de Haye, TSA
40602, F-54518 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

*Corresponding author: ninabothamy@gmail.com

Key words: mass-dependent fractionation; Nd isotopes; *Dicranopteris linearis*;

clay minerals; ion-adsorption REE deposits.

Abstract

In the context of large-scale rare earth element (REE) mining extraction, the REEs including Nd are emerging pollutant in the environment. Polluted soil remediation (phytoremediation) is a promising technique to remove, transfer and stabilized REE contamination in soils. Among the various types of plants tested, *Dicranopteris linearis* ferns (also called *D. dichotoma*) are of peculiar interest, but their ability to accumulate REEs is still under-constrained. Here, we determine the mass-dependent neodymium isotopic composition ($\delta^{148}\text{Nd}$ in ‰, isotopic deviation from the JNdi-1 reference standard) of the different fern fractions (roots, rhizome, petiole, lamina; Dingnan county, Jiangxi province, China), the soils from which they grew and a fern-free red soil near fern sampling site (anomalous leached soils).

The REE distribution patterns of 14 REEs, the concentrations of Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca and K, and the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were used in the soil-fern system to interpret the $\delta^{148}\text{Nd}$ stable isotope variabilities of ferns and biological standards (lichen BCR-482, aquatic plant duck weed BCR-670 and apple leaves SRM-1515). For the first time in the literature, we report Nd stable isotopic variations in biological materials with $\delta^{148}\text{Nd}$ ranging from -0.415 ± 0.060 ‰ (fern petiole) to -0.011 ± 0.022 ‰ (duck weed; 2σ). Systematic δNd variations were obtained in the soil-fern system, characterized by enrichment in light Nd isotopes from soil materials to laminae (average difference between the soil materials and the fern fronds of -0.320 ± 0.042 ‰, 2σ). Our results show that δNd fractionation is systematically correlated to LREEs/HREEs fractionation (light REEs/heavy REEs) for the full studied samples (all soil and biological materials). In addition, strong correlations of REEs and Nd (concentrations, distribution and δNd) with Mn into ferns suggest that similar migration mechanisms for REEs, Nd and Mn occurred. With similar δNd and concentration ratio of $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$ than fern laminae, the apple leaves standard support the hypothesis that REEs and Mn migration mechanisms can be correlated for many other different plants. The lichen and the duck weed standard, with different nutrients uptake (atmospheric dust and water, respectively) than ferns and apple trees (soils), do not show the correlation between REEs and Mn. In addition, we identified potential systematic δNd fractionation among soil materials. It appears that the degradation in rhizospheric soil of clay minerals (kaolinite, on which REEs are mostly adsorbed) by biological agents induces stable Nd isotopic fractionation by desorption, and then adsorption of Nd on clays of the downward soil.

The peculiar elemental composition of the anomalous leached soil is obviously related to REE acidic extraction by mining. Such as other soil materials, the δNd of the an. leached soil is correlated to the degradation of kaolinite. For both biological or mining degradation of clays, the degraded soil seem characterized by enrichment in light Nd isotopes and/or enrichment in heavy Nd isotopes in the downward soil. Non-balanced Nd isotopic compositions in the soil profile could be useful to distinguish natural soils from soils impacted by REE mining extraction in the environment.

1. Introduction

At the exception of promethium (Pm, no stable isotope), the 14 rare earth elements (REEs) from lanthanum (La) to lutetium (Lu) can form trivalent cations (i.e., REE^{3+}) and have very similar chemical behaviors. Two groups are generally distinguished: the light REEs (LREEs, from La to europium (Eu)) and the heavy REEs (HREEs, from gadolinium (Gd) to Lu), depending on their ionic radius (decreasing from La to Lu), and their increasing relative atomic mass. Only two are redox-sensitive: cerium (Ce) and Eu occurring under both different valence states (i.e., Ce^{3+} , Ce^{4+} ; Eu^{3+} , Eu^{2+}).

REEs have become essentials in some decades, now commonly used in different domains such as new technologies (e.g. neodymium (Nd) magnets for hard drives), renewable energy (e.g. Nd magnets for wind turbines), medical applications, metallurgy, crop fertilizers in East Asian agriculture, and for many other and increasing applications (Bau and Dulski, 1996; Tyler, 2004; Binnemans et al., 2013). The growth rate of REE demand is expected to increase at an overall rate of ~5 % by 2035 (Alonso et al., 2012). Among REEs, Nd represents 20 to 30% of the total REE demand (Alonso et al., 2012).

For sustaining this growing demand, the REE mining production worldwide has increased by 40% between 2010 and 2019, while the production in China represented 99% of the total world production in 2010, and officially more than 63% in 2019 (Cordier, 2011; Gambogi, 2020). The REE reserve of China represents a third of the world's reserves (Gambogi, 2020), and occurs into three principal geological deposits: mixed bastnaesite and monazite ores (83.7%), bastnaesite ores (10.6%) and ion-adsorption clays (2.9%; Su, 2009; Yang et al., 2013). As REEs are easier to extract from clays, such types of deposits represent 35 % of the total Chinese REE production since 2009 (Yang et al., 2013).

The peculiar ion-adsorption deposits have only been found in the world in seven adjacent provinces of southern China, including the Jiangxi province, and result from the chemical weathering of granitic rocks, in which REEs adsorb on clay minerals in the resulting soil (the so-called 'weathering crust'; e.g. Murakami and Ishihara, 2008; Yang et al., 2013; Li et al., 2017). In this context, REEs are extracted through the direct injection of leaching solutions (generally 3-5% ammonium sulfate) within the weathering crust, and then collected in tanks at the bottom of the slope (Yang et al., 2013). Such mining procedures produce serious environmental damages such as high acidity pH (Liu et al., 2019), removal of topsoil and vegetation, groundwater contaminations, landslides, high concentrations of ammonium, sulfate and REEs in water as well as contamination of related biological reservoirs (Yang et al., 2013). In addition, the unusual high concentrations of REEs can have adverse effects on animals, bacteria, fungi and plants (Rim et al., 2013; Pagano et al., 2015; Wakabayashi et al., 2016).

Consequently, the anomalous supply of REEs in the environment is considered as an emerging pollution and a major environmental challenge for the years to come.

For decades, ferns *Dicranopteris linearis* (or *D. dichotoma*) have been studied for their ability to accumulate REEs (Ozaki et al., 1997) up to concentration of 4030 mg.kg⁻¹ (14 REEs; Wei et al., 2001; Liu et al., 2019). For comparison, the second best REEs accumulator known among fern species can only accumulate up to 1200 mg.kg⁻¹ (14 REEs + yttrium (Y), *Pronephrium simplex*; Lai et al., 2005, 2006; Grosjean et al., 2020). Thanks to its affinity for acid soils, deforested or burned forests and abandoned farmlands or mining areas (pioneer species; Wei et al., 2001), *D. linearis* thus represent a powerful tool for the phytoremediation of polluted substrates (Shan et al., 2003; Liu et al., 2018).

Several studies have focused on REE accumulation mechanisms, locations and characteristics into ferns (Wei et al., 2001, 2005; Shan et al., 2003; Wang et al., 2005; Liu et al., 2019, 2020). It appears that *D. linearis* show large enrichments of LREEs over HREEs in the frond (petiole + lamina; Ozaki et al., 1997; Wyttenbach et al., 1998; Wei et al., 2001), induced during the migration processes from soil to lamina (Wei et al., 2001), independently of the availability of REEs in the soil or substrate (Grosjean et al., 2020). In addition, manganese (Mn) and REEs co-localization has been found in lamina (Liu et al., 2020), possibly associated to Si-REEs co-deposition (Liu et al., 2019, 2020).

The REE distribution into biological materials is generally study with patterns of REEs or maps of elemental distribution, (e.g. Ozaki et al., 1997; Wyttenbach et al., 1998; Wei et al., 2001; Liu et al., 2019, 2020). Although these techniques allow identifying and quantifying the REE migration, they do not represent appropriate tools for deciphering the process occurring during the different migration steps. Similarly, the determination of the radiogenic ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio (¹⁴³Nd resulting from the radioactive decay of ¹⁴⁷Sm) has been extensively used in geological and biological contexts. The long half-life of ¹⁴⁷Sm (107 x 10⁹ y; Kossert et al., 2009) makes the determination of the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio an interesting tool for tracking source material, the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio being considered conservative at environmental scale studies during geological or biological processes (Biscaye et al., 1997; Grousset and Biscaye, 2005; Lahd Geagea et al., 2007; Guéguen et al., 2012). Although powerful, this technique does not provide either information on the processes involved in samples.

The determination of stable isotope isotopic compositions (e.g. C, N, S, O, H) have already demonstrated high abilities in the study of biogeochemical processes (e.g. Peterson and Fry, 1987; Dawson et al., 2002; Barbour, 2007). Among REEs, Nd is the best candidate for stable isotope analyses, because of (i) its high abundance relatively to other REEs (28 ppm; Taylor, 1964) and (ii) the simultaneous supply of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratio. Such an approach has been applied for studying geological

or laboratory anthropic processes (e.g. Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013; McCoy-West et al., 2017, 2020), but to our knowledge, was never applied to biological or mining materials.

In this study, we report the first determination of the Nd stable isotopic compositions of biological materials, including *D. linearis* fern fractions (laminae, petioles, rhizomes and roots), a type of epiphytic lichen (grown on trees), and two angiosperms (flowering plants): apple leaves and duck weed aquatic plant. In addition, we also determined the Nd isotopic composition of the soils where ferns grew. We explore and demonstrate the high ability of Nd stable isotopes for better understanding (i) how REE accumulators like ferns behave and (ii) the general REE biogeochemical cycle. Furthermore, our results show the potential of stable isotopes of Nd to identify and trace the REE mining extraction products in the environment.

2. Samples

2.1. Ferns and soils collected samples

The collection site is located in the Dingnan county of Ganzhou city, Jiangxi province, China (latitude: 24°59'31.44"N, longitude: 115°02'55.14"E; Figs. 1A-B). Five living ferns *Dicranopteris linearis*, also called *Dicranopteris dichotoma*, were collected in April 2018 in the non-exploited area sandwiched between different REE extraction mine areas (Figs. 1B-C). Although revegetation programs are in progress since 2015 in old mining areas downstream to the collection site, recent upstream mining is still active. Ferns grew naturally with other pioneer plants (grasses, miscanthus, pines), with no amendment or remediation. Each collected *D. linearis* specimen is called Di, with i = 1 to 5 referring to the collecting site. In each case, the whole fern was collected (lamina, petiole, rhizome and roots; Figs. 1D-E). The five Di ferns came from disconnected rhizomes and are thus genetically different. One frond was collected (frond = petiole + lamina) for each Di fern, except for D3 for which two fronds were sampled on the same rhizome (petioles and laminae gathered as one frond for analysis). In the South of Jiangxi province, the soil profile is usually divided into three horizons: A (humic layer, 0-1 m thick), B (fully weathered zone, 4-10 m thick, occasionally up to 40 m) and C (semi-weathered zone, 2-3 m thick, occasionally up to 20 m; Li et al., 2017). Ferns were sampled in the slope, crossing the soil profile vertically, where part of the topsoil was removed since at least 2005 (physically removed by mining or eroded because of soil instabilities caused by mining). The rhizospheric soil (soil around roots; 0-10 cm deep; named 'Di rhizospheric soil' or 'Di rhiz. soil') and the soil beneath roots (10-20 cm deep; named 'Di soil') were sampled for each Di fern, all characterized by red color, without precise data on their vertical position in the soil profile. The ferns were collected from the North of the collection area to the South in this order: D1, D2 and D3, each spaced of approximately 3 m, and then D4 close to D5, both spaced of 3 m of D3. The 'anomalous

leached soil' or 'an. leached soil' is a red soil sampled at the surface, in the same area than Di ferns (dotted white area; Figs. 1B-C) but in an area where no plant are growing.

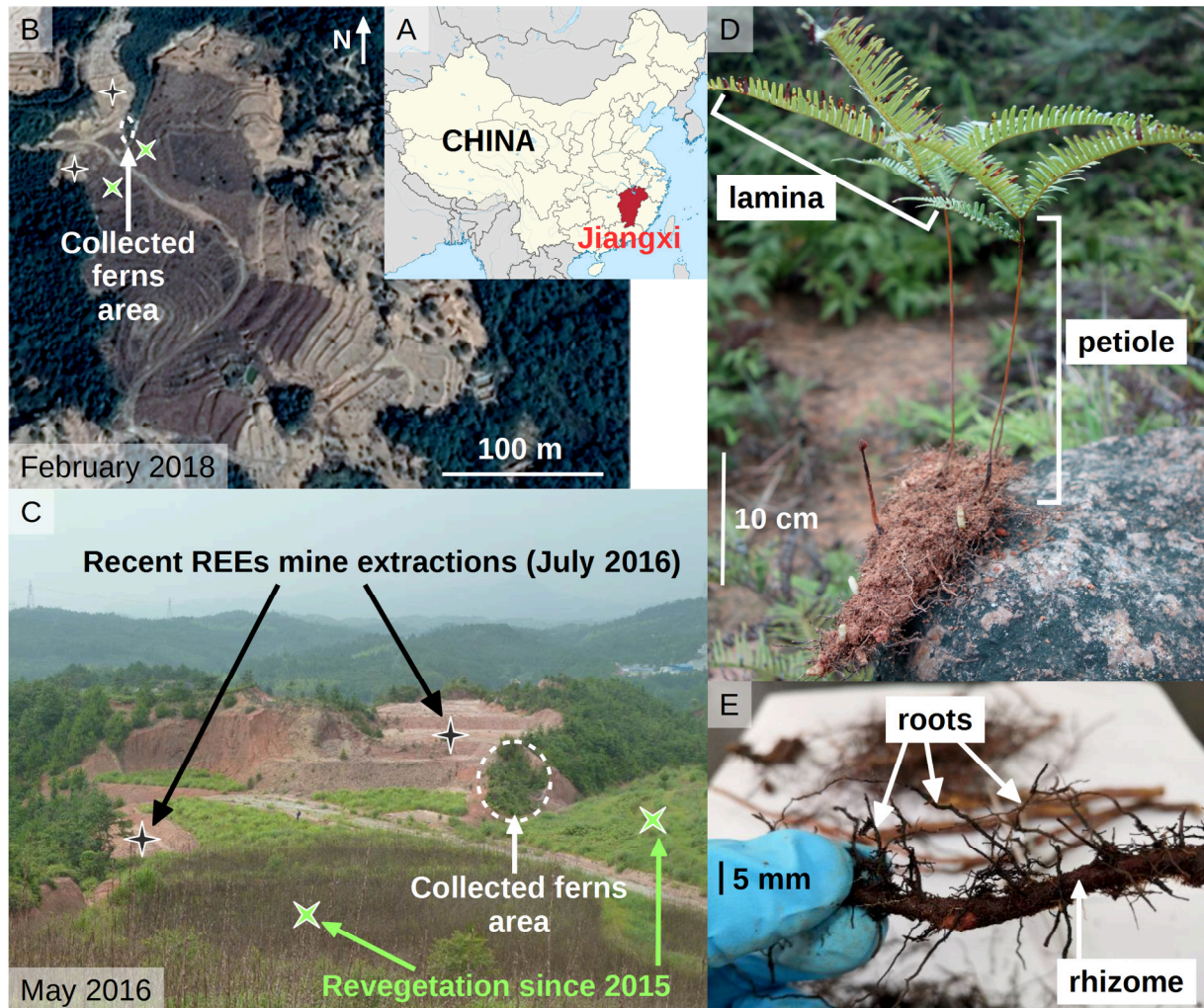


Figure 1: A: Location of the Jiangxi province in China. The Dingnan county of Ganzhou city is at the South of the province. B: Aerial view of the REEs mine (latitude: $24^{\circ}59'31.44''N$, longitude: $115^{\circ}02'55.14''E$; Google Earth view). C: Ferns were collected in April 2018. Photo by H. Huot. D and E: Example of one fern *Dicranopteris linearis* specimen with two fronds (frond = petiole + lamina). Photo D by J.-L. Morel and E by Z. Shichen.

2.2. Other samples

We analyzed three existing certified biological reference standards: BCR-482 (epiphytic lichen collected on pine trees, *Pseudevernia furfuracea* species; Quevauviller et al., 1996), SRM-1515 (apple leaves, equal amounts of Golden Delicious and Rome varieties) and BCR-670 (aquatic floating plant, also called duck weed, *Lemna minor* species; Kramer et al., 2002). Each sample was supplied in dry powder.

We used the JNdi-1 Nd pure synthetic solution for reference standard (Tanaka et al., 2000). The JDo-1 (dolomite) and JMn-1 (manganese nodules) geologic reference standards, the JMC (Luais et al., 1997), Ames Rennes (named 'AR'; Chauvel and Blichert-Toft, 2001) and JM-Nancy (Henry et al., 1997) synthetic Nd pure solutions were also used to verify the accuracy and precision of the isotopic analytic method. The V464 plant standard (oak leaves) was used as internal standard for elemental analysis of fern fractions.

3. Analytical methods

For all the procedure, we used ultra-pure water (MQ, >18 M Ω .cm, MilliQ Plus system) and highly pure acids. Hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) were purified by distillation from analytical grade acids. Seastar concentrated hydrofluoric acid (HF) was supplied and Teflon vessels were used.

3.1. Preparation of samples

Homogenization. Ferns were divided into four fractions (lamina, petiole, rhizome and roots; Figs. 1D-E), rinsed with MQ, freeze-dried, put 1h on an aluminum foil in an oven at 300°C, and hand crushed in an agate mortar and pestle. The remaining roots were removed from the collected soils (particularly in Di rhizospheric soils, few in Di soils, rare in an. leached soil). Soils were freeze-dried and crushed mechanically in agate mortar and pestle. Other samples were supplied already homogenized in dry powder.

Digestion. Aliquots of 1.6 g, 0.1 g, 0.7 g, 0.04-0.1 g, 0.05 g, 0.05 g, 0.2 g and 0.45 g (dry weight), respectively of BCR-482, SRM-1515, BCR-670, fern fractions, collected soils, JMn-1, JDo-1 and V464, were prepared for analyze. To facilitate the digestion, all samples (except JDo-1) were dried one night in platinum crucible at 600°C in order to eliminate organic matter and volatile elements.

SRM-1515 was placed in a vial with 5 mL of 3 M HCl, put closed on a hot plate 24h at 100°C, and evaporated to dryness at 90°C. JDo-1, such as in Ohno and Hirata (2013), was placed in a vial with 5 mL of 3 M HCl at room temperature 24h, centrifuged to remove non dissolved particles (carbons particles a priori) and put in a new vial to evaporate to dryness at 90°C. The method applied to other samples is composed of four steps. 1) Each sample was placed in a vial (called v1) with 5 mL of 3 M HCl and put closed on a hot plate 24h at 100°C. After cooling and decantation, the liquid fraction was extracted and laid aside in a new vial (called v2), and 5 mL of MQ were added in v1. After decantation, the liquid fraction was again laid aside in v2, in order to isolate the calcium (Ca) contents of samples (especially for geologic materials) that could produce fluorides in the next step. The solid fraction of v1 was transferred in a vial (v3) that can be closed with a spanner to assure airtightness at high

temperature. 2) V1 was washed 2 times with 6 M HCl, putting it close each time on a hot plate 24h at 100°C, and then transferring the full contents in v2. V3 was evaporated to dryness, cooled, filled with 2 mL of high concentrated HNO₃ (~16 M) and 2 mL of high concentrated HF (~28 M), and put close on a hot plate 110°C for 48h, plus 130°C another 48h if necessary. 3) After cooling, v3 was evaporated to dryness, filled with 3 mL of 3 M HCl, put close on a hot plate at 110°C for 24h, and then, the full clear contents was transferred in v2. 4) V3 was washed as v1. V2 was evaporated to dryness at 90°C. Then, evaporated vials of all samples were filled with 2 mL of 2 M HNO₃, and finally put close on a hot plate at 110°C for 24h.

3.2. Elemental analysis

Elemental concentrations of Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K and 14 REEs were measured by the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in France. Powder of porphyryzed collected soils, and BCR-482 standard, were given to the SARM and analyzed following the procedure described in Carignan et al. (2001). Fern fractions were given to the SARM as solutions after being prepared for chemical purification of Nd. Aliquots containing 100 to 4000 ng of Nd were given for each fern fraction of lamina, petiole, rhizome and roots. The V464 standard followed the same preparation and was used as internal standard to correct fern concentrations for analytical bias caused by sample preparation (Tabs. 1 and 2). All measurements are bulk concentrations of each sample.

3.3. Chemical separation for isotopic analysis

After digestion, samples went through 2 major steps of chromatographic separation: i) the first aims to remove all matrix elements; ii) the second separate Nd from other REEs, and especially from Sm that could produce isobaric interferences.

i) The step one begins by the use of 1.6 mL of Tru Spec 50-100 µm resin in 2 mL Bio-Rad column. Sample is loaded in 2 mL of 2 M HNO₃. Major and trace elements are removed with 6 mL of 2 M HNO₃ and 0.5 mL of MQ. Then, all REEs are eluted with 4.5 mL of MQ, falling directly drop by drop in a polishing column (1.4 ± 0.1 cm of AG1 X8 200-400 mesh and 8.0 ± 0.1 cm of Ln Spec 50-100 µm, 4.0 mm of internal diameter, in PFA). All Nd with the major part of other REEs are finally collected by 2.5 mL of 6 M HCl added in the polishing column. The sample is evaporated to dryness at maximum 65°C, filled with 0.2 mL of 0.27 M HCl, and alternatively put close in hot plate and in ultrasound bath to assure full dissolution. ii) Then, the sample is loaded in 0.2 mL of 0.27 M HCl in Ln Spec column (same resin and column parameters than the polishing column), eluted by 2.8 mL of 0.27 M HCl, and the full Nd contents finally collected with 4 mL of 0.27 M HCl. To finish, the sample is evaporated to dryness at maximum 65°C, filled with 0.3 mL of 2% (by volume) HNO₃, and alternatively put close in hot plate and in ultrasound bath to assure full dissolution.

Tru Spec resin is thrown out after one utilization, the polishing and Ln Spec columns are washed with 12 mL of 6 M HCl and 12 mL of MQ between each utilization, used 15 times maximum. Ln Spec resin is known for its ability to produce Nd mass-dependent isotopic fractionation (Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016). The chemical protocol was rigorously tested and calibrated in order to avoid every potential risk of stable isotopic fractionation.

3.4. Isotopic analysis of neodymium

The Nd isotopic composition of samples were measured using a Thermo Scientific Neptune Plus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS), at plasma power of 1200 W, coupled to an Apex HF desolvating nebulizer with an aspiration rate of 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Data were purchased in static low-resolution mode with the repartition on the 9 faraday cups of the 7 Nd isotopes (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd), with 2 samarium (Sm) isotopes (^{147}Sm and ^{149}Sm), in order to check for the absence of Sm isobaric interferences on the ^{144}Nd , ^{148}Nd and ^{150}Nd .

To correct for instrumental fractionation, we used the standard-sample-standard bracketing (e.g. Halicz et al., 1999) involving 7 ‘individual measurements’ to produce by their average one measurement ($n=1$) as follows: std-sple-std-sple-std-sple-std, where std is the JNdi-1 reference standard and sple the same sample measured 3 times. One individual measurement consists in 200 s signal acquisition composed of 12 cycles of 8.389 s, repeated twice, and consumes around 100 ng of Nd. So, for minimum 3 repeated full measurements, around 1000 ng of Nd is required. Samples were introduced in 2% HNO_3 media (by volume), at concentration of 50 ng g^{-1} of Nd (concentration matched at 10% between sample and standard), generating on the ^{146}Nd central collector 1.3×10^{-11} A. A negligible cross-contamination ($<0.8 \times 10^{-14}$ A on the central collector) is achieved between each individual measurement by aspirating 2% HNO_3 wash solution for 12 min. One measurement of the JNdi-1 against itself is done at the beginning of each daily sequence, and one measurement of another pure Nd standard each 4 samples.

Nd stable isotopic compositions are expressed as the permil deviation from the isotopic composition of the JNdi-1 as follows:

$$\delta^m\text{Nd} = \left(\frac{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^m\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{JNdi-1}}} - 1 \right) \times 10^3$$

where $m = 146, 148$ or 150 . The 2σ external reproducibility (‘ 2σ ’: 95% confidence interval; ‘ $2\sigma_m$ ’: $2\sigma/\sqrt{n}$ with n the number of measurements), calculated from 130 repeated measurements of the JNdi-1 standard, are ± 0.039 ‰, ± 0.076 ‰, ± 0.105 ‰ pour $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\delta^{150}\text{Nd}$. The highest and lower values measured with our protocol are $\delta\text{Nd} = 0.076 \pm 0.016$ ‰/amu (2σ , JDo-1) and $\delta\text{Nd} = -0.255 \pm 0.015$ ‰/amu (2σ , JMC), giving signal/noise ratio of 17.2, 17.4 and 18.9 respectively for $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\delta^{150}\text{Nd}$. To compare $\delta^m\text{Nd}$ values between two samples numbered 1 and 2, we use the notation $\Delta^m\text{Nd}_{1-2}$ (‰) defined as follows:

$$\Delta^m Nd_{1-2} = \delta^m Nd_1 - \delta^m Nd_2$$

Also, simultaneously of Nd stable isotopes, we measured the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of the radiogenic ^{143}Nd isotope. The common notation is $\varepsilon^{143}\text{Nd}$, representing the per ten thousand deviation from the CHUR (CHondritic Uniform Reservoir; DePaolo and Wasserburg, 1976) as follows:

$$\varepsilon^{143}\text{Nd} = \left(\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \times 10^4$$

The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio were normalized to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ (Wasserburg et al., 1981), and to the JNdi-1 ratio $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$, corresponding to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.511858 for the old Nd isotopic reference standard La Jolla Nd (Tanaka et al., 2000).

Accuracy of the stable isotopic compositions was successfully verified by the standard addition method (Supplementary information, Tab. S1). Also, we measured the $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ of AR and JM-Nancy Nd standards and obtained -12.99 ± 0.31 (2σ , $n=19$) and -29.41 ± 0.30 (2σ , $n=67$) respectively, replicating literature data of -13.17 ± 0.25 (2σ , Chauvel and Blichert-Toft, 2001) and -29.53 ± 0.47 (2σ , Henry et al., 1997). The JM of Wakaki and Tanaka (2012), with 22 ε units difference, is obviously not the same sample than JM-Nancy. This kind of Nd synthetic solutions being produced by the dissolution of pure Nd metals, they just had not the same original materials. In addition, we successfully replicated the two geostandards JDo-1 and JMn-1, with respectively $\delta^{148}\text{Nd}$ of 0.30 ± 0.06 ‰ (2σ , $n=5$) and 0.01 ± 0.06 ‰ (2σ , $n=7$), consistent with literature values of 0.31 ± 0.11 ‰ and 0.04 ± 0.02 ‰ (2σ ; Ohno and Hirata, 2013). Thus, we successfully verified the reliability of our analytical protocol and of the resulting Nd isotopic compositions.

Table S1: Standard addition tests to verify the good accuracy of Nd isotopic measurements.

	$\delta^{146}\text{Nd}$ (‰)	2 σ m	$\delta^{148}\text{Nd}$ (‰)	2 σ m	$\delta^{150}\text{Nd}$ (‰)	2 σ m	$\epsilon^{143}\text{Nd}$	2 σ m	n	r^2
JMC	-0.502	0.005	-1.017	0.008	-1.509	0.013	-6.97	0.05	60	0.9992
mix 1/4:3/4	-0.329	0.025	-0.719	0.030	-1.049	0.064	-12.33	0.64	2	
mix 1/2:1/2	-0.191	0.005	-0.406	0.024	-0.590	0.066	-17.97	0.13	2	
mix 3/4:1/4	-0.066	0.045	-0.147	0.033	-0.223	0.125	-23.51	0.47	2	
JM-Nancy	0.090	0.000	0.170	0.010	0.270	0.010	-29.41	0.04	67	
D5 lamina	-0.173	0.014	-0.358	0.031	-0.519	0.046	-5.82	0.11	7	0.9966
mix 1/2:1/2	-0.026	0.013	-0.106	0.017	-0.163	0.018	-17.99	0.34	4	
mix 1/3:2/3	0.020	0.036	-0.021	0.010	-0.032	0.037	-21.95	0.32	3	
JM-Nancy	0.090	0.000	0.170	0.010	0.270	0.010	-29.41	0.04	67	
D4 petiole	-0.202	0.022	-0.415	0.060	-0.603	0.085	-5.82	0.04	5	
mix 1/2:1/2	-0.045	0.020	-0.103	0.042	-0.166	0.065	-17.70	0.12	4	0.9989
JM-Nancy	0.090	0.000	0.170	0.010	0.270	0.010	-29.41	0.04	67	
D3 rhizospheric soil	-0.006	0.012	-0.027	0.032	-0.031	0.045	-5.76	0.08	7	
mix 1/2:1/2	0.038	0.017	0.059	0.037	0.097	0.052	-17.43	0.02	5	
JM-Nancy	0.090	0.000	0.170	0.010	0.270	0.010	-29.41	0.04	67	
D3 soil	0.033	0.019	0.033	0.045	0.082	0.066	-5.73	0.11	6	0.9961
mix 1/2:1/2	0.056	0.019	0.095	0.028	0.147	0.033	-17.35	0.20	3	
JM-Nancy	0.090	0.000	0.170	0.010	0.270	0.010	-29.41	0.04	67	

r^2 : linear correlation coefficient between the 2 pure poles and mixes for each standard addition test with $x=\epsilon^{143}\text{Nd}$ and $y=\delta^{148}\text{Nd}$.

Supplementary information:

Accuracy of the stable isotopic compositions was verified by the standard addition method. JM-Nancy and JMC pure Nd solutions were mixed in known proportions. The straight line obtained between the pure poles and the mixes (with $\epsilon^{143}\text{Nd}$ in x axis and $\delta^m\text{Nd}$ in y axis) confirmed that the MC-ICPMS does not fractionate Nd stable isotopic compositions (Tab. S1). The standard addition method was also applied to Di fern fractions (D4 petiole and D5 lamina) and soils (D3 rhizospheric soil and soil) that went through the chemical separation (Tab. S1). In all cases tested, straight lines were obtained between pure poles and mixes, with correlation coefficient superior to 0.99, assuring that no stable isotopic fractionation occurred during the application of the full analytical protocol. However, standard addition method does not allow verifying if potential matrix effects occurred. In order to remove doubts about it, we successfully replicated measurements of the literature.

4. Results

4.1. Elemental composition of the collected soils and ferns

4.1.1. Major elements in soils and ferns

Aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn), magnesium (Mg), calcium (Ca) and potassium (K) concentrations were measured in all soil materials and fern fractions (Tab. 1), with the loss on ignition (LOI). Silicon (Si) was analyzed only in soil materials, fern fractions being digested before elemental analysis, affecting the Si contents of fern samples.

Di soils have LOI, Al and Fe (respectively from 3.02 to 4.49 g.kg⁻¹, 10035 to 8160 mg.kg⁻¹ and 2970 to 2124 mg.kg⁻¹) progressively decreasing toward the down of the collected slope from D1 to D5 soils (Tab. 1). For Si and K contents (respectively from 30220 to 33385 and 2244 to 2482 mg.kg⁻¹) we observed the opposite, progressive increasing from D1 to D5 soils. Only D3 soil shows relative enrichment in Al, Fe and K compared to other Di soils. Di rhizospheric soils show more composition variabilities than Di soils. The an. leached soil presents major element concentrations in the same range than Di soil materials (rhizospheric soils and soils). The Di soil materials and the an. leached soil contain low concentration in Mn (from 8 to 32 mg.kg⁻¹), while Mn soil contents worldwide varies between 20 and 3000 mg.kg⁻¹ (average ~600 mg.kg⁻¹; Shao et al., 2017). Major element concentrations and LOI obtained for all soil materials and the an. leached soil are equivalent to already studied soils in the Dingnan county (e.g. Wei et al., 2001; Murakami and Ishihara, 2008).

In ferns, we report high accumulation of Al (total accumulation average of 12548 mg.kg⁻¹; Tab. 1). Such as from D1 to D5 soils, the total Al accumulation progressively decreases from D1 to D5 ferns (17625 to 11856 mg.kg⁻¹), but including D3 fern while D3 soil is relatively enriched. Di fern laminae contain up to 4116 mg.kg⁻¹ of Al, consistent with the literature (Liu et al., 2019). Our Al and total REEs contents in fern laminae (respectively average of 3511 ± 1693 mg.kg⁻¹ and 1589 ± 791 mg.kg⁻¹, 2σ; Tabs. 1 and 2) correspond to middle age fern contents among the young, middle or mature age *D. linearis* described in Liu et al. (2019). Using the Si:Al and Si:REEs ratios of Liu et al. (2019), we estimated the Si we should have in laminae (average of 5142 ± 2476 mg.kg⁻¹, 2σ; Tab. 1). This estimation of Si gives Si:Ca ratio of {1.0}:{2.6 ± 1.2}, consistent with the Si:Ca ratio of {1.0}:{2.5 ± 1.3} of middle age ferns in Liu et al. (2019), and meaning that the five studied ferns had equivalent age. The Mn contents increase from roots to laminae in ferns (Tab. 1). The total Mn fern contents are in average 1894 mg.kg⁻¹ for the five studied specimens (1561 to 2400 mg.kg⁻¹). Because plants generally require 20-40 mg.kg⁻¹ of Mn for essential biological needs (e.g. photosynthesis and respiration; Shao et al., 2017), the Mn accumulation of ferns is 41 to 120 times higher than they require. This is common for plants to accumulate excessive amount of Mn (Millaleo et al., 2010; Shao et al., 2017).

Table 1: Major element contents of samples.

type	sample	Si mg/kg	2σ	Al mg/kg	2σ	Fe mg/kg	2σ	Mn mg/kg	2σ	Mg mg/kg	2σ	Ca mg/kg	2σ	K mg/kg	2σ	LOI g/kg
Ferns																
lamina	D1	5679 ^a	2500	4040	<10%	191	<10%	1283	<10%	2014	<10%	1841	<10%	7055	<10%	
lamina	D2	5812 ^a	2536	4116	<5%	131	<5%	1356	<5%	1533	<5%	1750	<5%	4956	<5%	
laminae	D3	6430 ^a	2890	4101	<5%	188	<5%	1872	<5%	1355	<5%	2320	<5%	3685	<5%	
lamina	D4	4451 ^a	1952	3092	<5%	166	<5%	1183	<5%	1543	<5%	2158	<5%	3135	<5%	
lamina	D5	3337 ^a	1484	2209	<5%	208	<5%	1385	<5%	1190	<5%	1735	<5%	5646	<5%	
	average	5142^a	2476	3511	1693	177	59	1416	534	1527	617	1961	527	4895	3130	
petiole	D1	N.D.		387	<10%	281	<10%	198	<10%	236	<10%	230	<10%	2597	<10%	
petiole	D2	N.D.		250	<5%	N.D.		268	<5%	167	<5%	N.D.		2437	<5%	
petioles	D3	N.D.		575	<5%	93	<5%	356	<5%	182	<5%	277	<5%	3729	<5%	
petiole	D4	N.D.		438	<5%	98	<5%	235	<5%	161	<5%	164	<5%	2077	<5%	
petiole	D5	N.D.		404	<5%	106	<5%	276	<5%	155	<5%	192	<5%	1524	<5%	
	average			411	233	144	183	267	117	180	65	216	98	2473	1629	
rhizome	D1	N.D.		1371	<10%	127	<10%	67	<10%	248	<10%	181	<10%	5762	<10%	
rhizome	D2	N.D.		1279	<5%	70	<5%	72	<5%	198	<5%	N.D.		4553	<5%	
rhizome	D3	N.D.		1200	<5%	105	<5%	80	<5%	133	<5%	N.D.		4447	<5%	
rhizome	D4	N.D.		1052	<5%	102	<5%	82	<5%	225	<5%	175	<5%	4956	<5%	
rhizome	D5	N.D.		1167	<5%	101	<5%	132	<5%	280	<5%	180	<5%	5326	<5%	
	average			1214	240	101	41	87	52	217	111	179	6	5009	1093	
roots	D1	N.D.		11826	<10%	2253	<10%	98	<10%	410	<10%	371	<10%	4603	<10%	
roots	D2	N.D.		7710	<5%	1220	<5%	46	<5%	276	<5%	N.D.		3760	<5%	
roots	D3	N.D.		7115	<5%	1307	<5%	92	<5%	418	<5%	304	<5%	4623	<5%	
roots	D4	N.D.		7411	<5%	1399	<5%	62	<5%	315	<5%	209	<5%	5560	<5%	
roots	D5	N.D.		8076	<5%	1476	<5%	80	<5%	332	<5%	215	<5%	5112	<5%	
	average			8428	3866	1531	830	76	43	350	123	275	155	4732	1343	
Σelement whole fern	D1	N.D.		17625	<10%	2853	<10%	1646	<10%	2907	<10%	2624	<10%	20017	<10%	
	D2	N.D.		13354	<5%	1421	<5%	1743	<5%	2175	<5%	1750	<5%	15706	<5%	
	D3	N.D.		12991	<5%	1693	<5%	2400	<5%	2087	<5%	2900	<5%	16483	<5%	
	D4	N.D.		11992	<5%	1765	<5%	1561	<5%	2244	<5%	2706	<5%	15728	<5%	
	D5	N.D.		11856	<5%	1891	<5%	1873	<5%	1957	<5%	2323	<5%	17608	<5%	
	average			12548	4717	1692	1094	1894	662	2116	740	2420	896	17108	3602	
rhiz. soil	D1	29631	<2%	10207	<2%	2915	<10%	8	>25%	100	<20%	44	<25%	2393	<10%	4.40
rhiz. soil	D2	31394	<2%	8756	<2%	2514	<10%	9	>25%	98	<20%	41	<25%	2446	<10%	4.13
rhiz. soil	D3	34741	<2%	6625	<2%	2396	<10%	20	>25%	80	<20%	< D.L.		2681	<10%	2.76
rhiz. soil	D4	34072	<2%	7211	<2%	2358	<10%	12	>25%	83	<20%	41	<25%	1755	<10%	3.18
rhiz. soil	D5	33642	<2%	7573	<2%	2256	<10%	23	>25%	85	<20%	32	<25%	1965	<10%	3.42
	average	32696	4249	8074	2848	2488	511	14	13	89	19	39	10	2248	756	3.58
soil	D1	30220	<2%	10035	<2%	2970	<10%	10	>25%	104	<20%	< D.L.		2244	<10%	4.49
soil	D2	31511	<2%	8680	<2%	2649	<10%	8	>25%	95	<20%	79	<25%	2245	<10%	4.04
soil	D3	32048	<2%	8838	<2%	2727	<10%	10	>25%	101	<20%	< D.L.		2646	<10%	3.48
soil	D4	32408	<2%	8563	<2%	2580	<10%	32	>25%	88	<20%	41	<25%	2335	<10%	3.16
soil	D5	33385	<2%	8160	<2%	2124	<10%	25	>25%	71	<20%	< D.L.		2482	<10%	3.02
	average	31914	2336	8855	1411	2610	618	17	22	92	26	60	54	2390	345	3.64
an. leached soil		34806	<2%	7051	<2%	2359	<10%	8	>25%	98	<20%	< D.L.		2229	<10%	2.62
Other biological materials																
oak leave	V464	N.D.		419	<21	235	<12	1276	<64	1155	<58	10117	<506	3074	<154	
oak leave ^b	V464 ^b	N.D.		N.D.		240 ^b	14	1257 ^b	36	1150 ^b	40	10460 ^b	280	2970 ^b	100	
lichen	BCR-482	N.D.		N.D.		N.D.		N.D.		N.D.		N.D.		N.D.		
lichen ^{c/d}	BCR-482 ^{c/d}	N.D.		1103 ^{c1}	24	800 ^d	36	32 ^d	2	~578 ^{c2}		2624 ^{c2}	360	3900 ^{c2}	448	
duck weed ^{d/e}	BCR-670 ^{d/e}	N.D.		852 ^d	112	1016 ^d	20	1529 ^d	38	5 ^e	<1	28000 ^e	1100	24440 ^e	930	
apple leaves ^f	SRM-1515 ^f	N.D.		285 ^f	6	83 ^f	3	54 ^f	1	2710 ^f	120	15250 ^f	100	16080 ^f	210	

^a: estimated values from Si:Rees and Si:Al ratios obtained by Liu et al. (2019) for middle age ferns.

^b: reference values of V464 given as indicative values by INRA (Institut National de la Recherche Agronomique), USRAVE (Unité de Service et de Recherche en Analyses Végétales et Environnementales) website.

^c: data from Quevauvillier et al. (1996). ¹: certified values. ²: indicative values.

^d: average of the data from the GeoReM database.

^e: data from Oucif et al. (2019).

^f: certified values by NIST (National Institute of Standards and Technology).

LOI: loss of ignition

N.D.: no data

D.L.: detection limit

Table 2: Rare earth element contents of samples.

type	sample	La	2σ	Ce	2σ	Pr	2σ	Nd	2σ	Sm	2σ	Eu	2σ	Gd	2σ	Tb	2σ	Dy	2σ	Ho	2σ	Er	2σ	Tm	2σ	Yb	2σ	Lu	2σ	ΣREEs	La/Yb _{PAAS}	La/Yb _{soil}	
		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg			
Ferns																																	
lamina	D1	677.97	<10%	286.06	<10%	140.59	<10%	440.57	<10%	71.70	<10%	7.46	<10%	33.22	<10%	4.60	<10%	19.77	<10%	2.96	<10%	6.47	<10%	0.64	<10%	3.69	<10%	0.43	<10%	1696.14	13.55	10.23	
lamina	D2	765.05	<5%	319.62	<5%	138.35	<5%	410.60	<5%	57.09	<5%	5.77	<5%	19.85	<5%	3.39	<5%	14.21	<5%	2.08	<5%	4.34	<5%	0.41	<5%	1.98	<5%	0.22	<5%	1742.96	28.51	24.30	
laminae	D3	919.88	<5%	291.23	<5%	179.29	<5%	532.62	<5%	79.77	<5%	8.27	<5%	36.33	<5%	5.24	<5%	22.73	<5%	3.44	<5%	7.22	<5%	0.78	<5%	4.14	<5%	0.50	<5%	2091.43	16.39	14.30	
lamina	D4	630.03	<5%	82.09	<5%	128.26	<5%	386.40	<5%	58.56	<5%	6.51	<5%	30.01	<5%	3.97	<5%	17.55	<5%	2.69	<5%	6.01	<5%	0.59	<5%	3.35	<5%	0.43	<5%	1356.44	13.90	5.84	
lamina	D5	479.45	<5%	60.58	<5%	99.90	<5%	307.19	<5%	47.45	<5%	5.49	<5%	26.81	<5%	3.39	<5%	14.87	<5%	2.39	<5%	5.09	<5%	0.52	<5%	3.03	<5%	0.38	<5%	1056.52	11.68	5.88	
	average	694.48	326.27	207.92	251.13	137.28	57.06	415.47	164.15	62.91	25.56	6.70	2.32	29.24	12.68	4.12	1.60	17.83	7.05	2.71	1.05	5.83	2.27	0.58	0.27	3.24	1.63	0.39	0.21	1588.70	16.81	12.11	
petiole	D1	17.20	<10%	6.12	<10%	2.29	<10%	6.49	<10%	0.80	<10%	0.07	<10%	0.25	<10%	0.04	<10%	0.29	<10%	0.03	<10%	0.07	<10%	0.01	<10%	0.04	<10%	0.01	<10%	33.71	34.78	26.27	
petiole	D2	27.71	<5%	8.97	<5%	3.23	<5%	8.85	<5%	1.00	<5%	0.09	<5%	0.27	<5%	0.06	<5%	0.26	<5%	0.04	<5%	0.09	<5%	0.01	<5%	0.03	<5%	0.00	<5%	50.61	71.00	60.52	
petioles	D3	35.68	<5%	9.21	<5%	5.26	<5%	15.56	<5%	2.44	<5%	0.27	<5%	1.57	<5%	0.24	<5%	1.25	<5%	0.22	<5%	0.53	<5%	0.06	<5%	0.35	<5%	0.05	<5%	72.68	7.51	6.55	
petiole	D4	31.30	<5%	3.26	<5%	4.21	<5%	11.96	<5%	1.62	<5%	0.17	<5%	0.92	<5%	0.12	<5%	0.58	<5%	0.10	<5%	0.23	<5%	0.03	<5%	0.15	<5%	0.02	<5%	54.66	15.91	6.68	
petiole	D5	22.80	<5%	2.40	<5%	3.56	<5%	10.60	<5%	1.55	<5%	0.18	<5%	0.98	<5%	0.13	<5%	0.63	<5%	0.10	<5%	0.24	<5%	0.03	<5%	0.15	<5%	0.02	<5%	43.36	11.11	5.60	
	average	26.94	14.43	5.99	6.30	3.71	2.21	10.69	6.81	1.48	1.28	0.16	0.15	0.80	1.11	0.12	0.16	0.60	0.79	0.10	0.15	0.23	0.37	0.02	0.04	0.14	0.26	0.02	0.03	51.00	28.06	21.13	
rhizome	D1	27.06	<10%	13.32	<10%	5.45	<10%	18.17	<10%	3.47	<10%	0.44	<10%	2.95	<10%	0.47	<10%	2.54	<10%	0.48	<10%	1.19	<10%	0.14	<10%	0.94	<10%	0.12	<10%	76.74	2.12	1.60	
rhizome	D2	26.12	<5%	9.39	<5%	4.11	<5%	12.64	<5%	2.13	<5%	0.24	<5%	1.72	<5%	0.27	<5%	1.46	<5%	0.27	<5%	0.65	<5%	0.07	<5%	0.43	<5%	0.05	<5%	59.56	4.46	3.80	
rhizome	D3	74.60	<5%	20.00	<5%	14.78	<5%	49.67	<5%	10.49	<5%	1.33	<5%	9.81	<5%	1.48	<5%	8.18	<5%	1.49	<5%	3.73	<5%	0.43	<5%	2.72	<5%	0.35	<5%	199.05	2.02	1.76	
rhizome	D4	86.43	<5%	10.40	<5%	17.28	<5%	58.41	<5%	11.50	<5%	1.55	<5%	10.30	<5%	1.41	<5%	7.58	<5%	1.33	<5%	3.29	<5%	0.38	<5%	2.31	<5%	0.30	<5%	212.47	2.76	1.16	
rhizome	D5	75.16	<5%	7.08	<5%	14.80	<5%	49.61	<5%	9.71	<5%	1.32	<5%	8.73	<5%	1.21	<5%	6.38	<5%	1.12	<5%	2.73	<5%	0.30	<5%	1.90	<5%	0.24	<5%	180.29	2.92	1.47	
	average	57.87	57.90	12.04	9.96	11.28	12.09	37.70	41.51	7.46	8.66	0.98	1.18	6.70	8.10	0.97	1.12	5.23	6.08	0.94	1.08	2.32	2.68	0.26	0.31	1.66	1.91	0.21	0.24	145.62	2.86	1.96	
roots	D1	286.26	<10%	220.37	<10%	95.84	<10%	356.22	<10%	87.01	<10%	10.83	<10%	67.11	<10%	10.44	<10%	56.90	<10%	9.83	<10%	26.04	<10%	3.34	<10%	23.82	<10%	3.10	<10%	1257.12	0.89	0.67	
roots	D2	156.43	<5%	86.89	<5%	45.30	<5%	158.99	<5%	35.49	<5%	4.39	<5%	27.29	<5%	4.27	<5%	23.46	<5%	4.10	<5%	10.31	<5%	1.24	<5%	8.29	<5%	1.05	<5%	567.50	1.39	1.19	
roots	D3	510.76	<5%	183.58	<5%	151.13	<5%	534.41	<5%	127.55	<5%	16.07	<5%	111.37	<5%	16.96	<5%	93.87	<5%	15.88	<5%	39.86	<5%	4.92	<5%	33.48	<5%	4.28	<5%	1844.13	1.13	0.98	
roots	D4	776.49	<5%	96.91	<5%	242.25	<5%	871.28	<5%	213.66	<5%	29.44	<5%	172.61	<5%	24.81	<5%	133.15	<5%	22.40	<5%	56.39	<5%	6.70	<5%	46.43	<5%	5.58	<5%	2698.11	1.23	0.52	
roots	D5	706.27	<5%	100.08	<5%	217.50	<5%	778.89	<5%	184.04	<5%	24.84	<5%	145.46	<5%	21.16	<5%	113.98	<5%	18.75	<5%	46.96	<5%	5.58	<5%	38.35	<5%	4.60	<5%	2406.45	1.36	0.69	
	average	487.24	531.05	137.57	120.83	150.40	164.20	539.96	588.04	129.55	143.89	17.11	20.35	104.77	117.14	15.53	16.51	84.27	88.38	14.19	14.56	35.91	36.19	4.36	4.25	30.07	29.35	3.72	3.47	1754.66	1.20	0.81	
Σelement whole fern	D1	1008.48	<10%	525.87	<10%	244.17	<10%	821.44	<10%	162.98	<10%	18.80	<10%	103.53	<10%	15.55	<10%	79.50	<10%	13.31	<10%	33.78	<10%	4.13	<10%	28.49	<10%	3.67	<10%	3063.71			
	D2	975.31	<5%	424.88	<5%	191.00	<5%	591.08	<5%	95.71	<5%	10.49	<5%	49.12	<5%	7.99	<5%	39.39	<5%	6.48	<5%	15.39	<5%	1.73	<5%	10.73	<5%	1.33	<5%	2420.64			
	D3	1540.93	<5%	504.03	<5%	350.45	<5%	1132.26	<5%	220.26	<5%	25.93	<5%	159.07	<5%	23.92	<5%	126.02	<5%	21.03	<5%	51.35	<5%	6.18	<5%	40.70	<5%	5.17	<5%	4207.30			
	D4	1524.25	<5%	192.65	<5%	392.01	<5%	1328.06	<5%	285.34	<5%	37.67	<5%	213.84	<5%	30.31	<5%	158.86	<5%	26.52	<5%	65.92	<5%	7.69	<5%	52.23	<5%	6.32	<5%	4321.68			
	D5	1283.68	<5%	170.14	<5%	335.75	<5%	1146.29	<5%	242.75	<5%	31.83	<5%	181.98	<5%	25.89	<5%	135.85	<5%	22.37	<5%	55.02	<5%	6.42	<5%	43.44	<5%	5.23	<5%	3686.62			
	average	1331.04	541.67	322.93	341.26	317.30	165.08	1049.42	587.82	211.02	147.51	26.48	21.37	151.00	130.98	22.03	17.82	115.03	95.95	19.10	15.98	46.92	39.73	5.50	4.67	36.77	32.12	4.51	3.86	3539.99			
rhiz. soil	D1	116.13	<5%	157.40	<5%	26.73	<10%	99.21	<5%	19.87	<5%	2.60	<5%	16.15	<5%	2.45	<15%	14.23	<5%	2.87	<10%	7.70	<5%	1.15	<10%	7.46	<15%	1.11	<10%	475.07	1.15	0.87	
rhiz. soil	D2	91.30	<5%	113.71	<5%	21.17	<10%	76.94	<5%	15.30	<5%	2.03	<5%	12.58	<5%	1.91	<15%	11.60	<5%	2.34	<10%	6.24	<5%	0.93	<20%	6.08	<15%	0.91	<20%	363.02	1.11	0.94	

4.1.2 REE contents in soils and ferns

Concentration of each of the 14 REEs was measured in all collected soils and fern fractions (lamina, petiole, rhizome and roots; Tab. 2). The total REE concentrations of the five Di soils range from 395 to 1003 mg.kg⁻¹ and from 363 to 670 mg.kg⁻¹ for the Di rhizospheric soils, consistent with the variability already observed in the (i) Jiangxi province (range of 400 to 885 mg.kg⁻¹, Chao et al., 2016; range of 236 to 509 mg.kg⁻¹, Liu et al., 2019) and (ii) Dingnan county (REE contents up to 1060 mg.kg⁻¹; Murakami and Ishihara, 2008; Xu et al., 2017). Two groups of Di soils can be distinguished: the first with average total REEs of 471 mg.kg⁻¹ (D1 to D3), the second with an average of 903 mg.kg⁻¹ (D4 and D5).

The total REE concentrations of each fern fraction are in the order lamina, root > rhizome > petiole as already reported by Wei et al. (2001), with average respectively of 1589, 1755, 146 and 51 mg.kg⁻¹ (Tab. 2). Laminae are enriched in REEs compared to roots for 3 studied ferns (D1 to D3), and the opposite for the 2 others (D4 and D5). The accumulation of the 14 REEs in the whole ferns are from 2421 to 4322 mg.kg⁻¹, with average of 3540 mg.kg⁻¹, corresponding to 4.3 to 8.6 times the REE contents of Di soils. This is consistent with the important capacity of REE accumulation already observed in ferns, with REE concentrations up to 4030 mg.kg⁻¹ (Wei et al., 2001; Shan et al., 2003; Liu et al., 2019). The sum of La, Ce, praseodymium (Pr) and Nd represents from 79.5 to 90.2 % of the total REE fern contents in our samples, consistent with Shan et al. (2003), which used the term of hyperaccumulation specifically for these four rare earth elements in *Dicranopteris linearis*.

In order to support the Nd isotopic results allowing the study of biological or weathering processes, the ideal normalization of REE patterns of collected soil materials would be the bedrock of the soil profile. Without precise information on the bedrock, we chose to normalize to the Post Archean Australian Shale (PAAS; McLennan, 2001), representing the average continental crust composition. This limits as much as possible to the putative effect of weathering processes contrary to the commonly used chondrite normalization in plants studies that show the cumulated REE fractionations occurring during numerous geologic processes (Piper and Bau, 2013). All Di rhizospheric soils and soils exhibit the same pattern shape, presenting Ce and Eu negative anomalies (Figs. 2A-B). Only the anomalous leached soil shows different pattern shape, with HREEs following the curve of the D5 soil and an unexpected decrease of LREEs to the heavy rare earth Gd included. Except for D3 sampling site showing similar concentrations, all Di rhizospheric soils are depleted in REEs compared to their corresponding soil (of 8.1%, 9.9%, 16.6% and 46.6% respectively for D2, D1, D5 and D4). The (La/Yb)_{PAAS} ratio gives average values of 1.60 (from 1.15 to 2.38) and 1.46 (from 1.11 to 1.96) respectively for Di soils and Di rhizospheric soils, showing that all measured soils are globally enriched in LREEs compared to the PAAS, even the anomalous leached soil with ratio of 1.15.

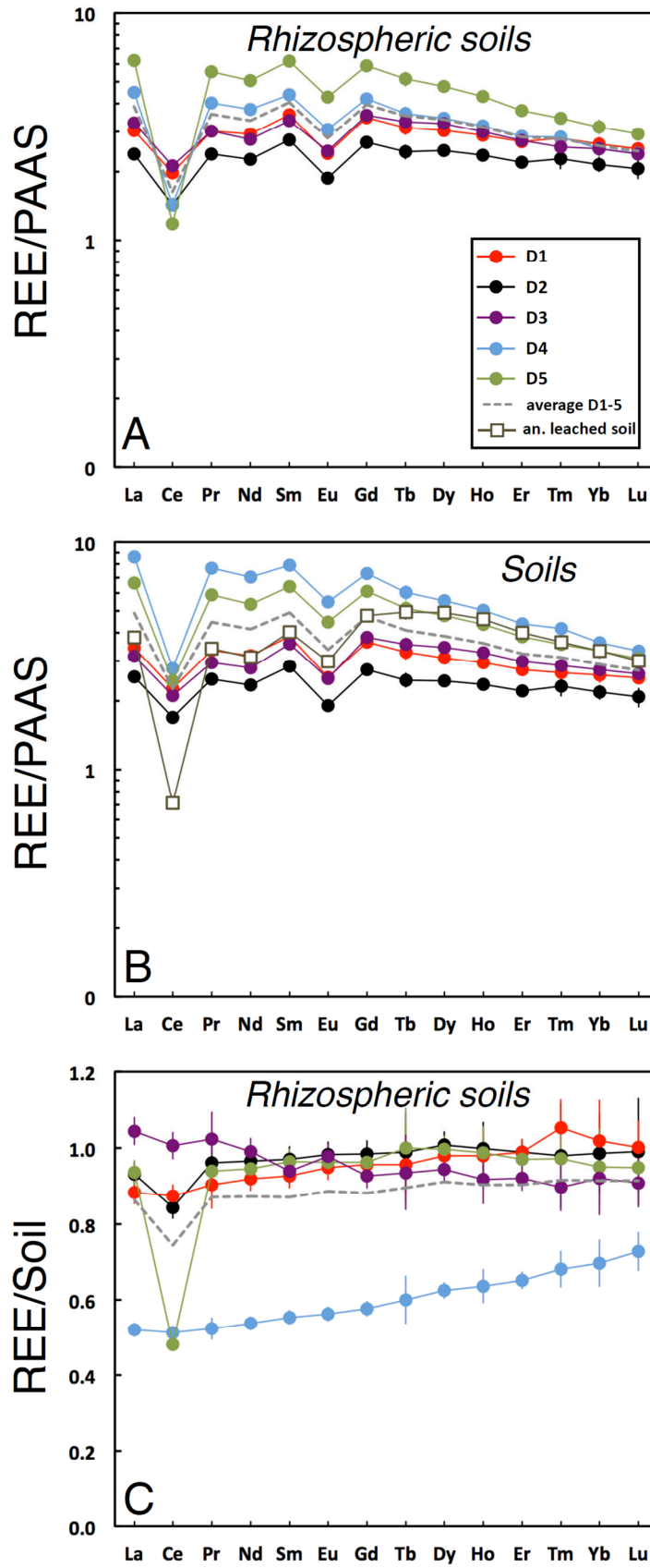


Figure 2: A and B: Individual rare earth element patterns of each Di soil and Di rhizospheric soil ($i=1$ to 5), and of the anomalous leached soil, normalized to the PAAS (Post Archean Australian Shale; McLennan, 2001). Logarithmic scale; errors in 2σ . C: Individual rare earth element patterns of rhizospheric soils for the five Di, normalized to their own Di soil. Linear scale; errors in 2σ .

In order to specifically observe the biological-related processes, we normalized the fern REE concentrations to the respective REE signatures of soils from which they grew. As usually in the literature, we present the REE pattern average of the five Di, at logarithmic scale (Fig. 3). Results are characterized by high enrichment of LREEs in laminae and petioles compared to soils, and global enrichment of REEs in laminae and roots with the lower REE concentrations observed in rhizomes and petioles. We also observed global loss of REEs in rhizospheric soils compared to soils. Ce negative anomalies are present for all samples. Biogeochemical-related REE patterns are commonly represented in logarithmic scale whereas the linear scale enables subtle variations to be revealed (e.g. Ding et al., 2005). Thus, we present the REE patterns of each individual Di at linear scale (Figs. 2C, 4A-D). These results show that laminae and petioles are not alone to be enriched in LREEs over HREEs, rhizomes are too (Figs. 4A-D). Also, roots have not flat patterns as suggested by the logarithmic scale (Fig. 3) but are enriched in medium rare earth elements (MREEs, here Sm to Dy; Fig. 4D). These results are all systematics for the five fern specimens, supporting that these variations are significant and reliable (Figs. 4A-D). In addition, the calculation of the $(La/Yb)_{soil}$ ratio supports these observations. We obtained $(La/Yb)_{soil}$ values of 12.11, 21.13, 1.96 and 0.81 (averages of the five Di) respectively for laminae, petioles, rhizomes and roots (Tab. 2). Laminae (from 5.84 to 24.30), petioles

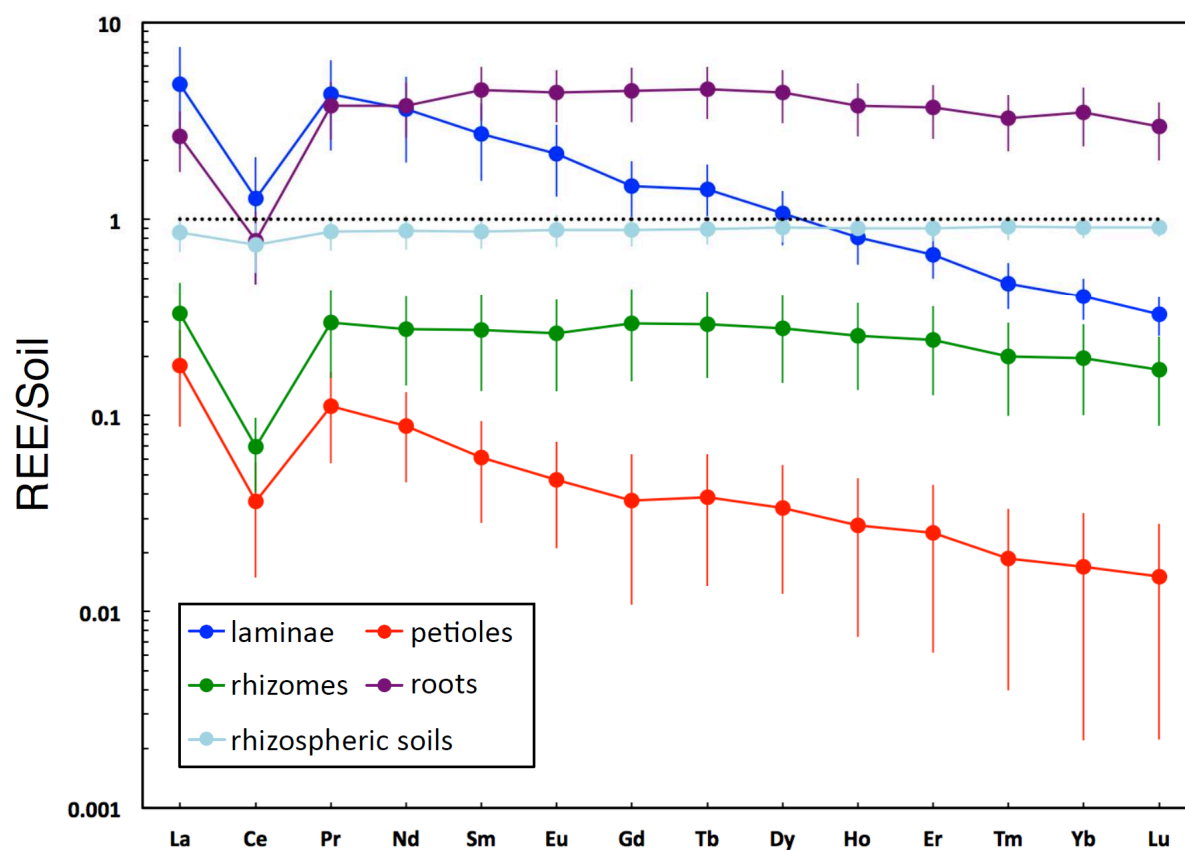


Figure 3: Average of the rare earth element patterns of fern fractions and rhizospheric soils for the five Di ($i=1$ to 5), normalized to their own Di soil. Logarithmic scale; errors in $2\sigma_m$.

(from 5.60 to 60.52) and rhizomes (from 1.16 to 3.80) have all their five Di $(La/Yb)_{soil}$ ratios superior to 1 with variations in the intensity of the fractionation, describing systematic LREE enrichment in all these fern fractions. Because the global trend of REE patterns of roots is not progressive from La to Yb (Fig. 4D), the 0.81 average $(La/Yb)_{soil}$ ratio can only say that roots are globally depleted in La over Yb compared to soil, roots showing on the other hand MREE enrichment with $(Gd/Yb)_{soil}$ average of 1.33. Another supply of the linear scale REE patterns is the highlight of the variabilities existing between Di rhizospheric soils and Di soils (Fig. 2C). Three rhizospheric soils follow almost the same pattern shape (D1, D2 and D5) with $(La/Yb)_{soil}$ respectively of 0.87, 0.94 and 0.99 (average 0.93; Tab. 2), representing slight LREE depletion to flat trend. D3 rhizospheric soil is the only one presenting slight LREE enrichment ($(La/Yb)_{soil}$ ratio of 1.13), and D4 the higher LREE depletion ($(La/Yb)_{soil}$ ratio 0.75) with global total REE depletion compared to its soil.

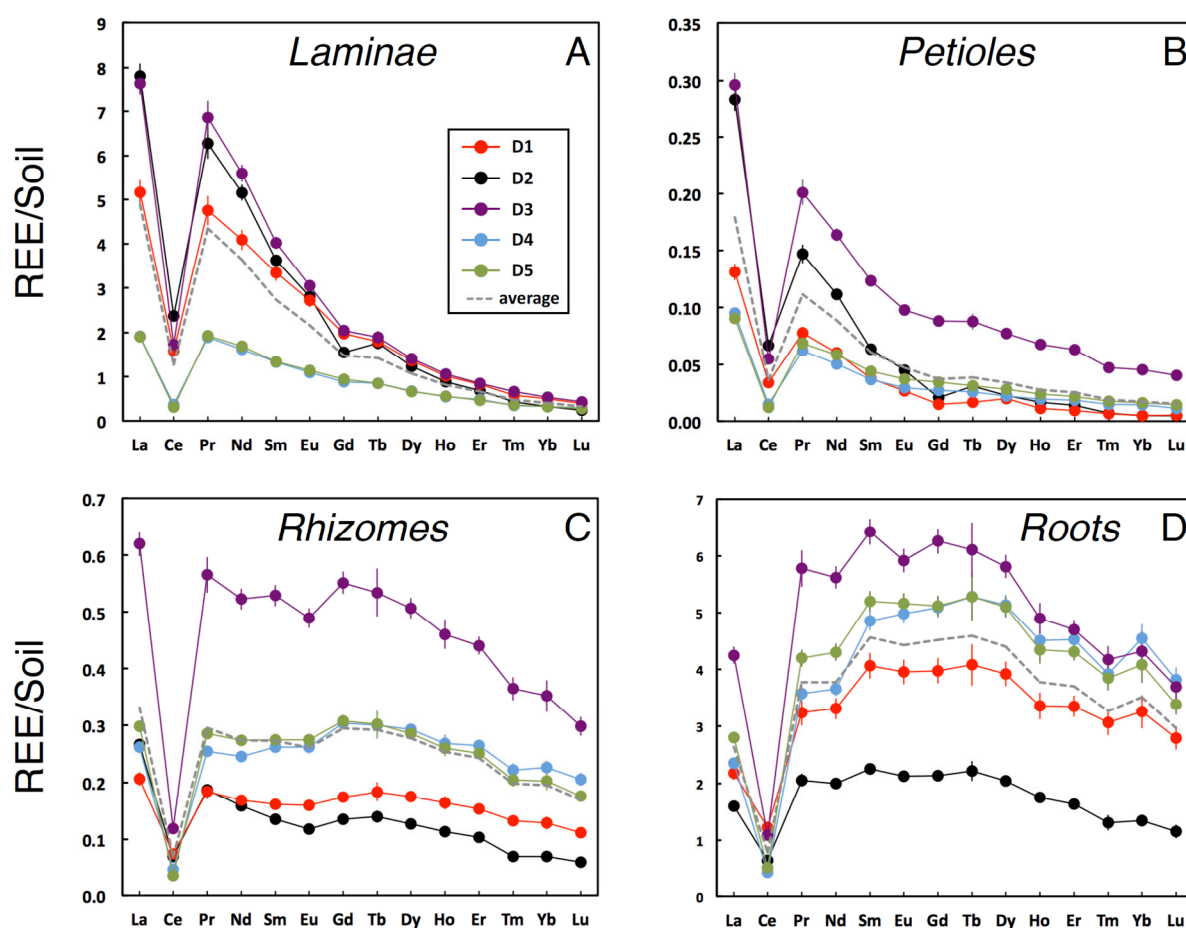


Figure 4: Individual rare earth element patterns of fern fractions for the five Di ($i=1$ to 5), normalized to their own Di soil. Linear scale; errors in 2σ .

Table 3: Neodymium isotopic composition of samples.

type	sample	$\delta^{146}\text{Nd}$ ‰	2 σ	2 σ_m	$\delta^{148}\text{Nd}$ ‰	2 σ	2 σ_m	$\delta^{150}\text{Nd}$ ‰	2 σ	2 σ_m	$\epsilon^{143}\text{Nd}$	2 σ	2 σ_m	n
Ferns														
lamina	D1	-0.147	0.048	0.028	-0.308	0.049	0.028	-0.447	0.090	0.052	-5.83	0.13	0.08	3
lamina	D2	-0.148	0.042	0.019	-0.306	0.079	0.035	-0.456	0.118	0.053	-5.78	0.23	0.10	5
laminae	D3	-0.145	0.036	0.021	-0.310	0.040	0.023	-0.451	0.080	0.046	-5.84	0.22	0.13	3
lamina	D4	-0.182	0.032	0.016	-0.378	0.040	0.020	-0.546	0.081	0.041	-5.85	0.11	0.06	4
lamina	D5	-0.173	0.037	0.014	-0.358	0.081	0.031	-0.519	0.121	0.046	-5.82	0.30	0.11	7
	average	-0.159	0.034	0.015	-0.332	0.067	0.030	-0.484	0.091	0.041	-5.83	0.06	0.03	
petiole	D1	-0.128	0.068	0.034	-0.297	0.078	0.039	-0.432	0.096	0.048	-5.87	0.46	0.23	4
petiole	D2	-0.163	0.014	0.008	-0.330	0.037	0.021	-0.495	0.039	0.022	-5.82	0.08	0.05	3
petioles	D3	-0.126	0.017	0.008	-0.272	0.035	0.015	-0.376	0.064	0.028	-5.70	0.09	0.04	5
petiole	D4	-0.202	0.050	0.022	-0.415	0.133	0.060	-0.603	0.191	0.085	-5.82	0.09	0.04	5
petiole	D5	-0.132	0.047	0.017	-0.269	0.094	0.033	-0.396	0.159	0.056	-5.71	0.26	0.09	8
	average	-0.150	0.065	0.029	-0.317	0.121	0.054	-0.461	0.183	0.082	-5.78	0.15	0.07	
rhizome	D1	-0.089	0.035	0.016	-0.187	0.038	0.017	-0.279	0.084	0.037	-5.79	0.11	0.05	5
rhizome	D2	-0.095	0.014	0.008	-0.202	0.015	0.008	-0.290	0.058	0.034	-5.78	0.29	0.17	3
rhizome	D3	-0.076	0.039	0.020	-0.166	0.055	0.027	-0.258	0.103	0.052	-5.74	0.06	0.03	4
rhizome	D4	-0.054	0.025	0.013	-0.119	0.070	0.035	-0.175	0.102	0.051	-5.75	0.10	0.05	4
rhizome	D5	-0.079	0.032	0.016	-0.183	0.035	0.017	-0.255	0.034	0.017	-5.84	0.29	0.15	4
	average	-0.079	0.031	0.014	-0.172	0.064	0.029	-0.252	0.090	0.040	-5.78	0.07	0.03	
roots	D1	-0.001	0.018	0.009	-0.035	0.021	0.011	-0.036	0.015	0.008	-5.79	0.14	0.07	4
roots	D2	-0.035	0.026	0.015	-0.087	0.031	0.018	-0.120	0.043	0.025	-5.76	0.29	0.17	3
roots	D3	-0.020	0.049	0.019	-0.052	0.075	0.028	-0.065	0.131	0.049	-5.81	0.14	0.05	7
roots	D4	-0.054	0.021	0.009	-0.125	0.041	0.018	-0.172	0.054	0.024	-5.73	0.15	0.07	5
roots	D5	-0.036	0.036	0.015	-0.090	0.048	0.020	-0.112	0.090	0.037	-5.78	0.31	0.13	6
	average	-0.029	0.040	0.018	-0.078	0.070	0.031	-0.101	0.105	0.047	-5.77	0.06	0.03	
rhiz. soil	D1	0.010	0.036	0.015	-0.007	0.042	0.017	0.015	0.111	0.045	-5.76	0.20	0.08	6
rhiz. soil	D2	-0.023	0.056	0.028	-0.053	0.050	0.025	-0.072	0.077	0.038	-5.77	0.20	0.10	4
rhiz. soil	D3	-0.006	0.033	0.012	-0.027	0.086	0.032	-0.031	0.118	0.045	-5.76	0.21	0.08	7
rhiz. soil	D4	-0.003	0.034	0.017	-0.032	0.078	0.039	-0.041	0.115	0.058	-5.70	0.16	0.08	4
rhiz. soil	D5	-0.025	0.031	0.015	-0.070	0.017	0.008	-0.072	0.071	0.035	-5.68	0.32	0.16	4
	average	-0.009	0.029	0.013	-0.038	0.049	0.022	-0.040	0.072	0.032	-5.73	0.08	0.04	
soil	D1	-0.002	0.005	0.003	-0.024	0.025	0.013	-0.015	0.022	0.011	-5.72	0.04	0.02	4
soil	D2	-0.027	0.033	0.015	-0.073	0.042	0.019	-0.088	0.080	0.036	-5.69	0.10	0.05	5
soil	D3	0.033	0.046	0.019	0.033	0.109	0.045	0.082	0.160	0.066	-5.73	0.27	0.11	6
soil	D4	-0.010	0.010	0.005	-0.026	0.045	0.022	-0.033	0.062	0.031	-5.73	0.19	0.10	4
soil	D5	-0.023	0.028	0.012	-0.080	0.047	0.019	-0.086	0.066	0.027	-5.65	0.26	0.11	6
	average	-0.006	0.048	0.021	-0.034	0.091	0.041	-0.028	0.139	0.062	-5.70	0.07	0.03	
$\Delta^m\text{Nd}_{\text{frond-rhiz.soil}}$	D1	-0.157	0.085	0.043	-0.302	0.091	0.045	-0.461	0.201	0.097				
	D2	-0.139	0.070	0.036	-0.276	0.086	0.046	-0.423	0.115	0.061				
	D3	-0.139	0.069	0.033	-0.283	0.125	0.055	-0.420	0.199	0.091				
	D4	-0.199	0.084	0.039	-0.383	0.212	0.099	-0.562	0.306	0.143				
	D5	-0.148	0.068	0.029	-0.288	0.098	0.039	-0.447	0.192	0.081				
	average	-0.157	0.050	0.022	-0.306	0.088	0.039	-0.463	0.116	0.052				
an. leached soil		-0.057	0.053	0.022	-0.110	0.080	0.033	-0.152	0.109	0.045	-5.67	0.19	0.08	6
Other biological materials														
lichen	BCR-482	-0.027	0.050	0.025	-0.072	0.055	0.028	-0.087	0.112	0.056	-11.21	0.36	0.18	4
duck weed	BCR-670	-0.006	0.034	0.020	-0.011	0.037	0.022	-0.011	0.120	0.069	-10.24	0.22	0.12	3
apple leaves	SRM-1515	-0.150	0.018	0.008	-0.299	0.040	0.018	-0.424	0.082	0.037	-2.28	0.25	0.11	5

4.2 Nd isotopic results

4.2.1 Radiogenic ^{143}Nd composition of the collected ferns and soils

The $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ values obtained for all Di ferns and soil materials (an. leached soil included) are from -5.87 ± 0.23 to -5.65 ± 0.11 (2 σ m; Tab. 3). There is no significant difference between the five Di sites (average of rhizospheric soil and soil of each Di from D1 to D5 respectively of -5.74 ± 0.07 , -5.73 ± 0.09 , -5.74 ± 0.13 , -5.71 ± 0.09 , -5.66 ± 0.15 , 2 σ m). Also, the $\varepsilon^{143}\text{Nd}$ of fern fractions are all comparable (averages of the five Di fractions of laminae, petioles, rhizomes and roots respectively of -5.83 ± 0.03 , -5.78 ± 0.07 , -5.78 ± 0.03 and -5.77 ± 0.03 , 2 σ m). A slight difference between all the collected soil materials (an. leached soil included) and all fern fractions could be identified, with respective average of -5.71 ± 0.02 (N=11, 2 σ m, N: number of samples), and -5.79 ± 0.02 (N=20, 2 σ m), in sharp contrast with large variation (more than 4.00 ε in plant material alone) when atmospheric dust input is significant in top soils (e.g. Stille et al., 2012).

4.2.2 Nd stable isotopic results (ferns, soils and other samples)

Our results show that biological samples can have distinct Nd stable isotopic compositions, with a wide $\delta^{148}\text{Nd}$ variation range of 0.404 ± 0.081 ‰ (absolute value), whose extreme $\delta^{148}\text{Nd}$ values are -0.415 ± 0.060 ‰ and -0.011 ± 0.022 ‰ respectively for D4 petiole and BCR-670 (2 σ m; Tab. 3, Fig. 5). Systematic $\delta^{\text{m}}\text{Nd}$ variations were obtained in the soil-fern system for the five fern specimens, with progressive enrichment in light Nd isotopes toward the fern aerial parts. The maximum $\delta^{148}\text{Nd}$ difference is measured between the frond (petiole for 2 Di, lamina for 3) and either Di rhizospheric soils (ranges from 0.276 ± 0.046 to 0.302 ± 0.045 ‰ for D1, D2 and D5), or Di soils (ranges of 0.343 ± 0.068 and 0.390 ± 0.082 ‰ respectively for D3 and D4, 2 σ m, absolute values).

Among Di soils, we can distinguish D3 with $\delta^{148}\text{Nd}$ of 0.033 ± 0.045 ‰, relatively enriched in heavy Nd isotopes compared to the four other soils that have a $\delta^{148}\text{Nd}$ average of -0.051 ± 0.030 ‰ (2 σ m; Tab. 3). However, the five Di rhizospheric soils are all comparable, and have equivalent $\delta^{148}\text{Nd}$ average (-0.038 ± 0.022 ‰, 2 σ m) than these four Di soils. The last soil studied, the anomalous leached soil, shows specific Nd stable isotopic composition ($\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.110 ± 0.033 , 2 σ m) compared to Di soil materials, relatively enriched in light Nd isotopes (Fig. 5, Tab. 3).

D1 and D4 roots (respectively $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.035 ± 0.011 and -0.125 ± 0.018 ‰) are enriched in light Nd isotopes compared to their corresponding Di rhizospheric soil (respectively -0.007 ± 0.017 and -0.032 ± 0.039 ‰; Tab.3). However, we can notice that all Di roots are statistically enriched in light Nd isotopes compared to rhizospheric soils (Fig. 5). For rhizomes the results show $\delta^{148}\text{Nd}$ from -0.202 ± 0.008 ‰ to -0.119 ± 0.035 ‰ (2 σ m). Except for D4 with no difference, rhizomes are obviously enriched in light Nd isotopes compared to roots ($\delta^{148}\text{Nd}$ difference from -0.094 ± 0.037 ‰ to -0.152 ± 0.028 ‰, corresponding from 32.5 % to 50.5 % of the extreme $\delta^{148}\text{Nd}$ difference in the soil-

fern system). The $\delta^{148}\text{Nd}$ of all petioles (from $-0.415 \pm 0.060 \text{ ‰}$ to $-0.269 \pm 0.033 \text{ ‰}$, 2σ) shows clear enrichment in light Nd isotopes compared to rhizomes (difference from -0.085 ± 0.051 to $-0.296 \pm 0.095 \text{ ‰}$). Laminae have $\delta^{148}\text{Nd}$ from -0.378 ± 0.020 to $-0.306 \pm 0.035 \text{ ‰}$ (2σ). D3 and D5 show $\delta^{148}\text{Nd}$ differences between petiole (respectively -0.272 ± 0.015 and $-0.269 \pm 0.033 \text{ ‰}$) and lamina (respectively -0.310 ± 0.023 and $-0.358 \pm 0.031 \text{ ‰}$), both relatively enriched in light Nd isotopes in lamina. However, considering our analytical errors, no difference or statistical trend is visible between petiole and lamina for other Di ferns. In addition, petioles (average $-0.317 \pm 0.054 \text{ ‰}$) and laminae (average of $-0.332 \pm 0.030 \text{ ‰}$) have comparable $\delta^{148}\text{Nd}$ composition. The $\delta^{148}\text{Nd}$ difference between fern fronds and rhizomes represents 40.2% to 60.8% of the extreme $\delta^{148}\text{Nd}$ difference in the soil-fern system.

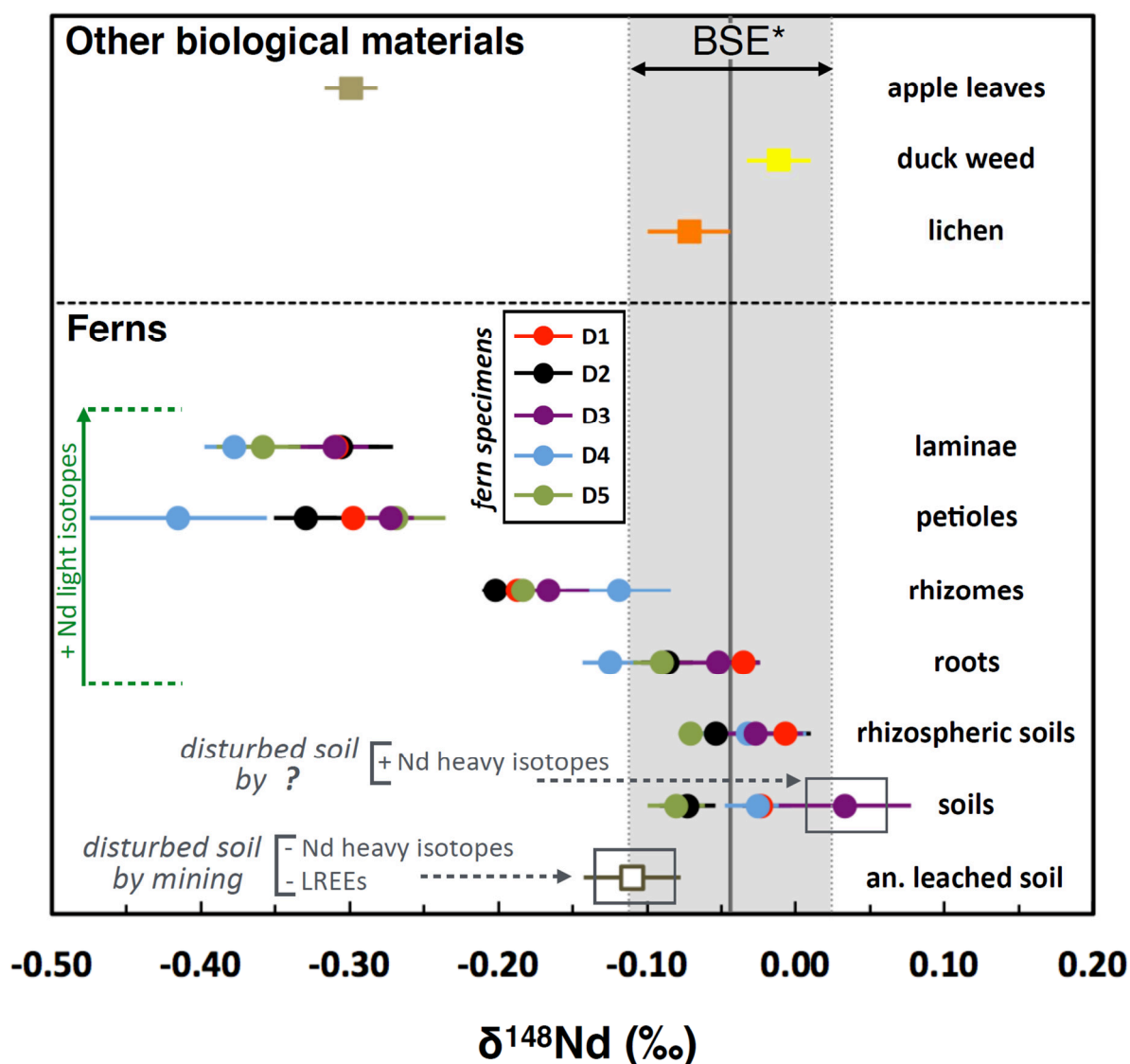


Figure 5: Stable isotopic deviation $\delta^{148}\text{Nd}$ of samples compared to the pure Nd JNDi-1 reference standard (‰). Samples are three biologic standards (apple leaves SRM-1515; aquatic plant duck weed BCR-670; lichen BCR-482) and five living *Dicranopteris Linearis* ferns (Di with $i = 1$ to 5) and their respective soils plus the anomalous leached soil. Errors correspond to 2σ analytical errors. BSE*: the gray band centered in the straight dark gray line represents the Bulk Silicate Earth signature ($\delta^{148}\text{Nd} = -0.044 \pm 0.068 \text{ ‰}$, 2σ , $n=30$) according to McCoy-West et al. (2017).

The average $\delta^{148}\text{Nd}$ values of each fraction are (2 σ ; Tab.3): -0.332 ± 0.030 ‰ (laminae), -0.317 ± 0.054 ‰ (petioles), -0.172 ± 0.029 ‰ (rhizomes), -0.078 ± 0.031 ‰ (roots), -0.038 ± 0.022 ‰ (rhizospheric soils) and -0.034 ± 0.041 ‰ (soils). Globally, we observe systematic higher abundance of light isotopes in ferns, starting with the roots, than in the soil materials (Di rhizospheric soils and soils). The average difference between the soil materials and the fronds is -0.320 ± 0.042 ‰ (2 σ), between 2.2 and 5.0 times bigger than the $\delta^{148}\text{Nd}$ variability between the five Di sites for all the type of samples (from soils to laminae). Thus, variability from one fern specimen to another is less important than the global variability of all the ferns from soil materials to fronds.

The three biological standards measured have $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.072 ± 0.028 ‰, -0.011 ± 0.022 ‰ and -0.299 ± 0.018 ‰ (2 σ) for lichen (BCR-482), duck weed (BCR-670) and apple leaves (SRM-1515) respectively. The lichen and the duck weed Nd isotopic compositions are in the range of Di soil materials or Di roots (Fig. 5). On the other hand, the apple leaves has a composition that overlaps the fern petioles and laminae composition ranges.

5. Discussion

5.1. Characterization of the nature of the Nd stable isotopic variations

Before any interpretation of the δNd variations, we first verified their nature (mass-dependent or mass-independent). Indeed, nuclear fission reactors, natural (e.g. Stille et al., 2003; Kikuchi et al., 2007) or anthropic (e.g. Labrecque et al., 2016), can produce mass-independent isotopic variations of Nd in the environment. In order to characterize the stable isotopic fractionation, we estimated the covariation of $\delta'^{148}\text{Nd}$ (‰) and $\delta'^{146}\text{Nd}$ (‰) of all the fern and soil samples (Fig. 6). $\delta'\text{Nd}$ corresponds to the linearization of δNd by the formula $\delta'\text{Nd} = 1000 \ln[(\delta\text{Nd}+1000)/1000]$. The $\delta'\text{Nd}$ deviations are calculated from ratios over the ^{144}Nd isotope, giving for the $\delta'^{146}\text{Nd}$ as a function of $\delta'^{148}\text{Nd}$ plot a mass difference of 2 (146-144) over 4 (148-144). Thus, if the samples are related by mass-dependent isotopic fractionation, the data will follow a straight line with a slope of ~ 0.5 . In detail, the precise atomic mass has to be used and the value of the slope will be sensitive to the type of process of isotopic fractionation (Young et al., 2002; Hayles et al., 2017), giving a theoretical range of slope between 0.4999 and 0.5068. In the figure 6, the samples of the soil-fern system (an. leached soil included) are all aligned in a straight line. The individual 2 σ values of each sample were used to calculate the slope using the usual 2 σ -error linear regression (Yorkfit) with Isoplot 3.75. The slope obtained is between 0.491 and 0.541, at 2 σ level. Other biological materials BCR-482, BCR-670 and SRM-1515 added to soil-fern samples are also on the same straight line, giving a total slope range from 0.495 to 0.541. We did the same exercise for $\delta'^{150}\text{Nd}$ against $\delta'^{146}\text{Nd}$ (theoretical slope from 0.333 to 0.3424). An obvious linear correlation was also obtained (correlation coefficient of 1.00) with the slope range from 0.327 to 0.357

(soil-fern samples, an. leached soil and three biological standards included). These results are all consistent with mass-dependent fractionation of $\delta^{146}\text{Nd}$, $\delta^{148}\text{Nd}$ and $\delta^{150}\text{Nd}$, occurring in the soil-fern system and for all samples in this study.

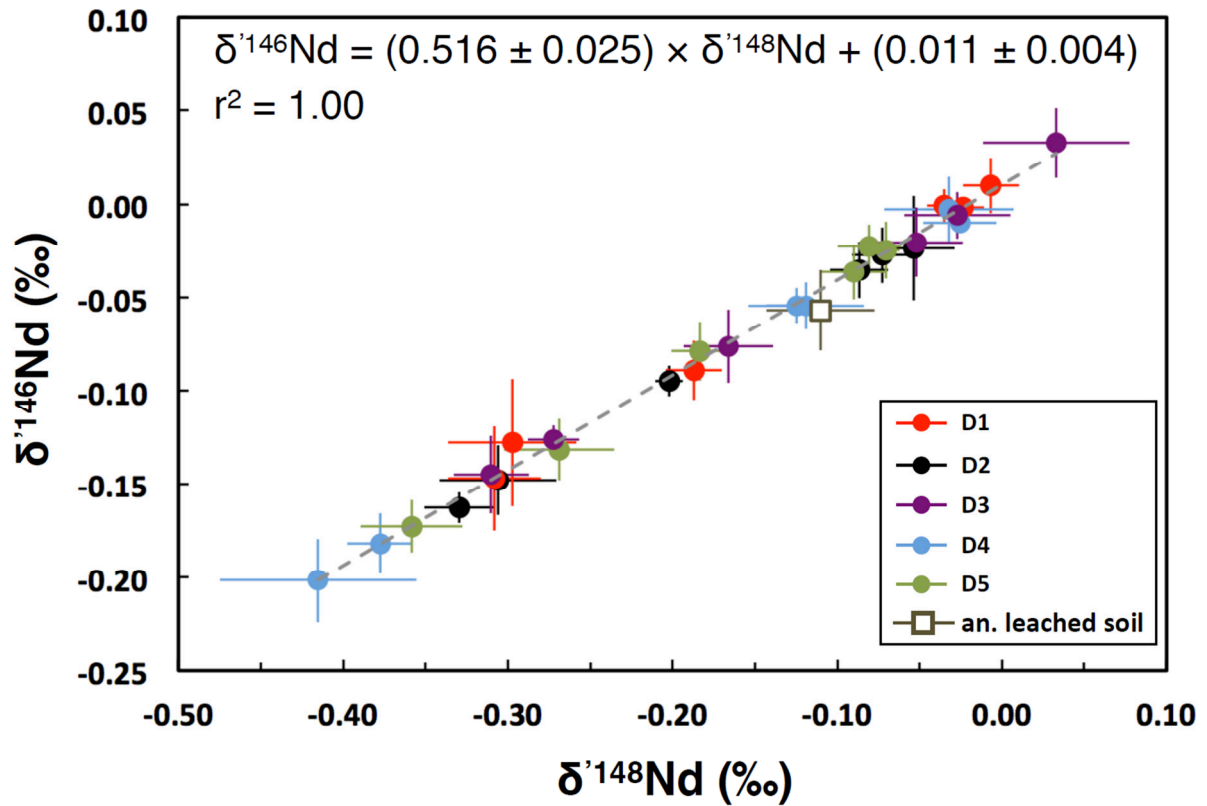


Figure 6: Nd stable isotopic composition $\delta^{146}\text{Nd}$ as a function of $\delta^{148}\text{Nd}$. $\delta^{\text{Nd}} (\text{‰})$ is the linearization of $\delta\text{Nd} (\text{‰})$ with the formula $\delta^{\text{Nd}} = 1000 \ln[(\delta\text{Nd} + 1000)/1000]$. Data are the full Di fern fractions (laminae, petioles, rhizomes, roots; $i=1$ to 5), the full Di soil materials (rhizospheric soils and soils) and the anomalous leached soil. Errors are 2σ analytical errors. The calculation of the correlation was done by a 2σ -error linear regression (Yorkfit) with Isoplot 3.75 using the 2σ analytical errors of the data. The slope of ~ 0.5 justifies that δNd variations are characterized by mass-dependent fractionation of Nd isotopes in the soil-fern system.

5.2. Origin of chemical variations across soil profile

Our samples were collected in the Dingnan county of the Jiangxi province, which is part of the ion adsorption REE deposit area (Murakami and Ishihara, 2008; Li et al., 2017). Unfortunately, no specific information regarding the vertical position of the sampled soils is available, thus precluding to directly decipher the putative role played by natural and/or anthropic process(es) on their elemental and isotopic compositions. However, the Dingnan county is characterized by the ubiquitous presence of red weathered crusts across A-, B- and C-horizons, which result from the natural weathering of granites (Wei et al., 2001; Murakami and Ishihara, 2008). All Di soil materials (rhizospheric soils and soils) show red colors, implying they could belong indifferently to the A-, B- or C-horizons.

The spatial position of our samples in the soil profile can be estimated thanks their chemical compositions and loss on ignition (LOI) characteristics. Previous descriptions of Dingnan soil profiles

revealed that Fe and Al decrease with depth (and thus with decreasing weathering degree) whereas K and Si show opposite behaviors (Murakami and Ishihara, 2008; Li et al., 2017). The LOI parameter is mainly related to the water content of clay minerals and show increasing values from the bottom to the top of the soil profile, due to an increase of the abundance of clay minerals resulting from the weathering of the parent rock plagioclases (Murakami and Ishihara, 2008). Our samples show progressive increase of K and Si contents and progressive decrease of Fe, Al and LOI from D1 to D5 soils, except for D3 soil that present relative high content of Al, Fe and K (Tab. 1). Consequently, we conclude that D1 to D5 soils are consistent with soil horizons sampled from higher level to lower level in the soil profile.

Previous studies reported REE variations across soil profiles with REE contents decreasing from horizon A to B (Wei et al., 2001) and increasing from horizon B to C (Wei et al., 2001; Murakami and Ishihara, 2008). Our results show the presence of two specific groups of Di soils, D1 to D3 and D4+D5 with total average REE contents of 471 mg.kg⁻¹ and 903 mg.kg⁻¹, respectively (Tab. 2). The increase of total REE contents with depth (from D1 to D5) is consistent with that observed from horizon B to C, the higher weathering in the B horizon causing the dissolution of REE-bearing minerals that experience migration in lower level and accumulation via (i) mostly adsorption on clays or (ii) precipitation in secondary minerals (Chengyu et al., 1990; Murakami and Ishihara, 2008). The (La/Yb)_{PAAS} ratio is also different for D1 to D3 (average 1.21) and, D4 and D5 soil (average 2.18; Tab. 2), meaning that LREE enrichment is higher with depth. This observation is consistent with previous work describing specific LREE enrichment in the C horizon (of high interest for mines) that probably result from the preferential alteration of LREE-bearing minerals in the B horizon (Murakami and Ishihara, 2008), and at the origin of the LREE enrichment specificity of the Dingnan area. Taken together, these observations suggest that D1 to D5 soils represent a cross-section through horizon B to C. The sudden increase in REE concentrations and LREE enrichment may correspond to the chemical boundary between the B- (D1 to D3 soils) and C-horizon (D4 and D5 soils).

The Si contents of Di soils (30220 to 33385 mg.kg⁻¹ from D1 to D5 soils; Tab. 1) are similar to those in comparable Dingnan soil profiles (horizon B to C = 30477 to 32950 mg.kg⁻¹; Murakami and Ishihara, 2008). However, we observe (i) a higher accumulation of Al (8160 to 10035 mg.kg⁻¹ from D1 to D5 soils *vs.* 7521 to 8897 mg.kg⁻¹ from horizon B to C), (ii) higher maximum total of REE contents (1003 mg.kg⁻¹ for D4 soil *vs.* 588 mg.kg⁻¹ in the horizon C) and (iii) lower K contents (2244 to 2482 mg.kg⁻¹ from D1 to D5 soil *vs.* 2416 to 4234 mg.kg⁻¹ from horizon B to C; Murakami and Ishihara, 2008). In addition, we observe systematic large Ce negative anomaly (Fig. 2B). These peculiar characteristics are likely related to the intensity of natural weathering, as identical positive Ce negative anomalies were also observed in the B- and C- horizons of soils characterized by extreme weathering in

the ion adsorption-style deposits (Chengyu et al., 1990). Taken together, this suggests that our sampling site is located in an area that experienced extreme weathering conditions.

Only D3 soil, with Al, Fe and K higher contents than expected is questionable concerning potential mining influence. However, Si and LOI are consistent with other Di soil compositions, and the range of variations of Al, Fe and K stay in Di soil ranges. Thus, natural processes are most probable or at least predominant in D3 soil.

To conclude, all chemical variations observed in Di soil materials can be explained by predominant natural processes (weathering and/or biological). Consequently, the Nd stable variations observed in the soil-fern system for the five Di sites can be considered as natural cases of study, highly comparable to what should happen in non-mining context.

5.3. Source of Nd in ferns

The $\epsilon^{143}\text{Nd}$ composition of geologic derived materials (soil, sediment, atmospheric dust, etc.) depends on the parent rock original material, heterogeneous at drainage basin scale (e.g. Grousset and Biscaye, 2005; Lahd Geagea et al., 2008). The conservative $\epsilon^{143}\text{Nd}$ composition from source to sink can allow the distinction of in situ soil materials (resulting from the weathering of the bedrock), to atmospheric dust particles input in soils. The absence of $\epsilon^{143}\text{Nd}$ significant variations (Tab. 3) between the fern fractions (from roots to laminae) and between fern specimens (total average of -5.79 ± 0.02 , 2 σ m) indicate that all ferns have a single source of Nd. Di soil materials (rhizospheric soils and soils) are also homogeneous, with $\epsilon^{143}\text{Nd}$ average of -5.72 ± 0.02 (2 σ m). As $\epsilon^{143}\text{Nd}$ variabilities in plant materials can be higher than 4 ϵ alone when atmospheric dust input is significant (e.g. Stille et al., 2012), this implies that, within errors, the average $\epsilon^{143}\text{Nd}$ of ferns is similar to those of soil materials. It thus appears that the (i) Nd accumulated in ferns came from a single source: Di soil materials and (ii) fern Nd stable isotopic variations result of naturel processes occurring during Nd accumulation in plants. This implies that plants have the ability to produce mass-dependent fractionation of Nd isotopes by natural biological processes.

Table S2: Comparison of the theoretical REE reservoir to the measured Di soils, from mass balance calculations of the two secondary reservoirs (Di ferns and Di rhizospheric soils). The best fits are presented: 0.70%, 0.80% and 0.90% of fern frond portion.

		D1										D2										D3										D4										D5									
		D1		D2		D3		D4		D5		D1		D2		D3		D4		D5		D1		D2		D3		D4		D5																					
		2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm	2σm																				
REE _{theoretical} in % of the measured Di soil	La (%)	90.8	3.5	97.0	3.7	108.7	4.3	53.0	2.1	94.3	3.6	91.2	3.6	97.5	3.8	109.2	4.4	53.2	2.1	94.4	3.6	91.5	3.7	98.0	3.8	109.8	4.5	53.3	2.1	94.5	3.6																				
	Ce (%)	87.6	3.2	84.9	3.1	100.7	3.7	51.0	1.8	47.9	1.7	87.6	3.3	85.0	3.1	100.7	3.7	50.9	1.8	47.9	1.7	87.6	3.3	85.0	3.1	100.7	3.7	50.9	1.8	47.8	1.7																				
	Pr (%)	92.7	6.9	99.0	7.2	106.4	8.0	53.6	3.2	94.9	5.6	93.0	7.0	99.5	7.3	107.0	8.1	53.7	3.3	95.1	5.6	93.3	7.0	99.9	7.3	107.5	8.2	53.9	3.3	95.2	5.7																				
	Nd (%)	93.9	3.7	98.8	3.8	102.4	4.1	54.8	2.2	95.4	3.7	94.2	3.8	99.2	3.8	102.9	4.2	55.0	2.3	95.5	3.8	94.5	3.8	99.5	3.9	103.4	4.3	55.1	2.3	95.6	3.8																				
	Sm (%)	94.3	3.7	98.5	3.7	96.6	3.9	56.4	2.4	97.2	3.8	94.6	3.8	98.7	3.8	97.0	4.0	56.6	2.4	97.3	3.9	94.8	3.9	98.9	3.8	97.4	4.1	56.7	2.5	97.4	3.9																				
	Eu (%)	96.2	3.8	99.2	3.7	99.7	4.0	57.3	2.4	96.9	3.8	96.4	3.8	99.3	3.8	100.0	4.1	57.4	2.4	97.0	3.9	96.6	3.9	99.5	3.8	100.3	4.1	57.6	2.5	97.1	3.9																				
	Gd (%)	96.5	3.8	98.7	3.7	94.2	3.8	58.5	2.4	96.9	3.8	96.6	3.8	98.7	3.7	94.4	3.9	58.6	2.5	96.9	3.8	96.7	3.9	98.8	3.7	94.6	3.9	58.7	2.5	97.0	3.9																				
	Tb (%)	96.4	10.5	99.2	10.7	94.9	10.4	60.8	6.8	100.5	11.0	96.5	10.6	99.3	10.7	95.1	10.5	61.0	6.8	100.5	11.0	96.6	10.6	99.3	10.7	95.3	10.6	61.1	6.9	100.6	11.1																				
	Dy (%)	98.4	3.8	100.8	3.7	95.4	3.8	63.1	2.6	100.1	3.9	98.5	3.9	100.8	3.8	95.6	3.9	63.2	2.7	100.1	4.0	98.6	3.9	100.8	3.8	95.7	3.9	63.3	2.7	100.1	4.0																				
	Ho (%)	98.1	7.2	99.6	7.2	92.4	6.8	64.1	4.8	98.9	7.3	98.1	7.2	99.5	7.2	92.4	6.9	64.2	4.9	98.9	7.3	98.1	7.3	99.5	7.2	92.5	6.9	64.2	4.9	98.9	7.4																				
Er (%)	99.0	3.8	98.5	3.6	92.5	3.6	65.6	2.6	97.1	3.7	99.0	3.8	98.4	3.6	92.6	3.6	65.7	2.7	97.1	3.8	99.0	3.8	98.3	3.6	92.6	3.7	65.7	2.7	97.1	3.8																					
Tm (%)	105.1	7.7	97.4	13.8	89.9	6.6	68.3	5.1	97.1	7.1	105.1	7.7	97.3	13.8	90.0	6.7	68.3	5.1	97.1	7.2	105.1	7.7	97.2	13.8	90.0	6.7	68.3	5.2	97.1	7.2																					
Yb (%)	101.7	11.0	97.9	10.5	92.3	10.0	70.0	6.6	94.9	10.3	101.6	11.0	97.8	10.5	92.3	10.1	70.0	6.7	94.9	10.4	101.6	11.1	97.7	10.5	92.3	10.1	70.0	6.7	94.9	10.4																					
Lu (%)	99.8	7.3	98.3	14.0	90.8	6.7	72.8	5.4	94.6	6.9	99.7	7.3	98.2	14.0	90.8	6.7	72.9	5.4	94.5	6.9	99.7	7.3	98.1	13.9	90.7	6.7	72.9	5.5	94.5	7.0																					
misfit (%)		3.5	5.2	2.3	6.2	3.1	4.9	39.3	3.0	6.7	4.8	3.4	5.1	2.2	6.2	2.9	4.9	39.2	3.0	6.6	4.8	3.3	5.1	2.1	6.2	2.7	4.8	39.1	2.9	6.6	4.8																				
δ ¹⁴⁸ Nd (‰):																																																			
theoretical soil		-0.015	0.017	-0.061	0.025	-0.037	0.032	-0.039	0.039	-0.074	0.009	-0.016	0.017	-0.062	0.026	-0.038	0.032	-0.040	0.039	-0.074	0.009	-0.017	0.017	-0.063	0.026	-0.039	0.032	-0.041	0.039	-0.075	0.009																				
measured soil		-0.024	0.013	-0.073	0.019	0.033	0.045	-0.026	0.022	-0.080	0.019	-0.024	0.013	-0.073	0.019	0.033	0.045	-0.026	0.022	-0.080	0.019	-0.024	0.013	-0.073	0.019	0.033	0.045	-0.026	0.022	-0.080	0.019																				
parameters:																																																			
		range (%)										range (%)										range (%)																													
		from to										from to										from to																													
laminae	0.55 - 0.60	0.70% : fronds										0.62 - 0.68	0.80% : fronds										0.70 - 0.77	0.90% : fronds																											
petioles	0.10 - 0.15											0.12 - 0.18																						0.13 - 0.20																	
rhizome	0.13 - 0.36	0.27% to 0.48% :										0.14 - 0.42	0.31% to 0.55% :										0.16 - 0.47	0.35% to 0.62% :																											
roots	0.07 - 0.26	ground materials										0.08 - 0.30	ground materials										0.09 - 0.34	ground materials																											
rhiz. soil	98.82 - 99.03											98.65 - 98.89											98.48 - 98.75																												
soil	100.00											100.00											100.00																												
		4.73 ± 1.18 : ratio lamina/petiole (2σm)										4.73 ± 1.18 : ratio lamina/petiole (2σm)										4.73 ± 1.18 : ratio lamina/petiole (2σm)																													
		1.97 ± 1.12 : ratio rhizome/roots (2σm)										1.97 ± 1.12 : ratio rhizome/roots (2σm)										1.97 ± 1.12 : ratio rhizome/roots (2σm)																													
		2.00 ± 0.55 : ratio frond/ground materials (2σm)										2.00 ± 0.55 : ratio frond/ground materials (2σm)										2.00 ± 0.55 : ratio frond/ground materials (2σm)																													

legend:

fixed parameters are double underlined

bolded and underlined values are theoretical soil values in the range of the measured soil values

italic values are theoretical soil values outside the range of the measured soil values

misfit values (%) are the difference between 100% of a perfect fit (for total REEs) and the average of all REE theoretical values (%). A good fit tends to 0% of misfit.

5.4. Mass-balance in the soil-fern system

The REE transportation from soil to laminae is considered to be separated in 5 steps: i) the migration from bulk soil to soluble REE fraction, ii) the uptake from this soluble fraction by roots, iii) the migration from roots to rhizome, iv) from rhizome to petiole, and v) from petiole to lamina (Wei et al., 2001). The progressive enrichment in light Nd stable isotopes in fern fractions from roots to laminae (Fig. 5) suggest an open soil-fern system as no sample with equivalent enrichment in heavy isotopes having been identified in our samples. Consequently, we performed mass-balance calculations (Tab. S2) for estimating the Nd abundance and isotopic composition ($\delta^{148}\text{Nd}$) of the missing reservoir.

We thus assume that the system is close, with Di soil representing the undisturbed original REE reservoir. Thus, the Di rhizospheric soil plus Di fern fraction REE contents should correspond to the composition of the Di soil. We used the measured 14 REE concentrations and $\delta^{148}\text{Nd}$ compositions of fern fractions and rhizospheric soil to calculate the composition of the theoretical original REE reservoir ("theoretical Di soil"), and to compare this estimation to the measured Di soil. Based on our samples, we estimated the lamina/petiole ratio to be 4.73 ± 1.18 (20m, dry mass). However, due to the fragility of fern roots, we could not estimate properly the rhizome/roots ratio and thus the frond/ground materials ratio. To by-pass this issue, we used the Cai Yuanpei program data, which investigates the interactions between soil microorganisms and invertebrates in REE mining sites of Southern China. To do so, they sampled several blocks of soils of 25 cm x 25 cm with depth up to 15-20 cm in different sites and quantified the amount of living and dead (still standing in living place) *Dicranopteris linearis* ferns. The average rhizome/roots ratio was estimated to be 1.97 ± 1.12 , similar to the estimation of the frond/ground materials ratio (2.00 ± 0.55 ; dry mass, 20m; unpublished data). Also, each theoretical Di soil was fixed to represent 100% of the total REE contents, and the Di rhizospheric soil proportion was calculated as the difference with the total fern fraction to reach 100%. Thus, the only remaining not fixed parameter is the fern frond portion in the full soil-fern system (Tab. S2).

The best fits allowing the maximum matching values between the theoretical and the measured soils correspond to fern frond proportions from 0.70% to 0.90% in the soil-fern system (0.97% to 1.52% of total ferns) with corresponding rhizospheric soil portion from 99.03% to 98.48% (Tab. S2). The misfit ($\text{misfit} = 100\% - \{\sum \text{REE}_{\text{theoretical}}(\%) / 14\}$) tends to 0% if the theoretical Di soil match with the Di measured soil. Contrary to all other sites with misfit close to 0% (from $2.3 \pm 6.2\%$ to $6.7 \pm 4.8\%$), only D4 has high misfit value ($39.3 \pm 3.0\%$). This means that the theoretical D4 soil has almost 39% of REEs lower than the D4 measured soil. D3 is the only case in which the theoretical soil amount of REE (in % of the measured soil) shows higher LREE concentrations than the measured soil (especially marked for Ce). Also, the theoretical $\delta^{148}\text{Nd}$ of D3 soil is quite far away from the D3

measured soil value (shift of 0.069 ‰ to 0.072 ‰ for D3 vs. 0.007 to 0.016 ‰ for other Di; Tab. S2). This suggests that Nd stable isotopes of D3 measured soil are fractionated compared to the expected theoretical soil. For D1, D2 and D5 sites the REE concentrations and the $\delta^{148}\text{Nd}$ of the theoretical soils matched the measured soils (except for all, the peculiar Ce redox-sensitive element) with the misfit close to 0%, thus validating the soil-fern close system assumption (open for Ce only). However, because ferns represent only from 0.97% to 1.52% of the REE soil-fern system, most of the mass-balance results highlight the already observed differences between Di rhizospheric soil and Di soil REE patterns (Fig. 2C). Nevertheless, the five *Dicranopteris linearis* fern specimens might have equivalent influence in the Nd and REEs biogeochemical cycle (equivalent age, grown in the same conditions). Hence, rhizospheric soil and soil differences cannot be explained with only systematic fern root uptake, suggesting that soil parameters predominate.

The plot of the total REEs of Di soil or Di rhizospheric soil against the total REEs of roots (Fig. 7A) demonstrate that REE contents in fern roots increase with REE contents in soil materials. This is consistent with the highest REE concentrations of aboveground part of *D. linearis* ferns reached at the highest REE contents of rhizospheric soil in Liu et al. (2020). Taking together with mass-balance calculations (Tab. S2), the linear correlation between D1, D2 and D5 soils and their respective rhizospheric soils (Fig. 7A) suggest that these sites are characterized by a predominant impact of ferns on the observed differences between rhizospheric soils and soils. Consequently, D1, D2 and D5 cases can be considered as close soil-fern systems regarding REEs. D4 roots accumulated more REEs than expected compared to D4 rhizospheric soil. Because some roots were found in Di soil samples, it is possible that partial uptake of REEs came from Di soil, and thus from the REE-rich D4 soil. Another limitation is the potential variabilities in REE-bearing minerals into bulk Di soils, which could have a strong influence on the composition of the soluble fraction of REE and then on REE availability for roots.

The higher the REE contents is in Di soils, the more fern roots uptake REEs, and the more REE concentration differences are observed between rhizospheric soils and soils (Fig. 7A). Thus, with more REEs in the bulk soil, this induces more REEs in the soluble soil fraction, making more REEs available for root uptake. The increasing difference of REE contents between rhizospheric soils and soils may be of other origin. The recent excavation of D1 to D5 soils brought at the surface soils with non-equivalent degree of weathering. D1 to D3 soils with less REE contents (B-horizon, highly weathered area) should contain less fragile minerals regarding weathering than D4 and D5 (C-horizon, lower weathered area). Consequently, biological agents (e.g. fungi, bacteria, fern cells via organic acids; Shan et al., 2003; Richter et al., 2007) have access to more dissolvable minerals for equivalent effort. In addition, some REEs in the soluble fraction may migrate and adsorb on clay minerals just

above the rhizospheric soils, enriching locally the Di soil in REEs. Thus, biological weathering can cause increasing differences between rhizospheric soils and soils in lower horizon.

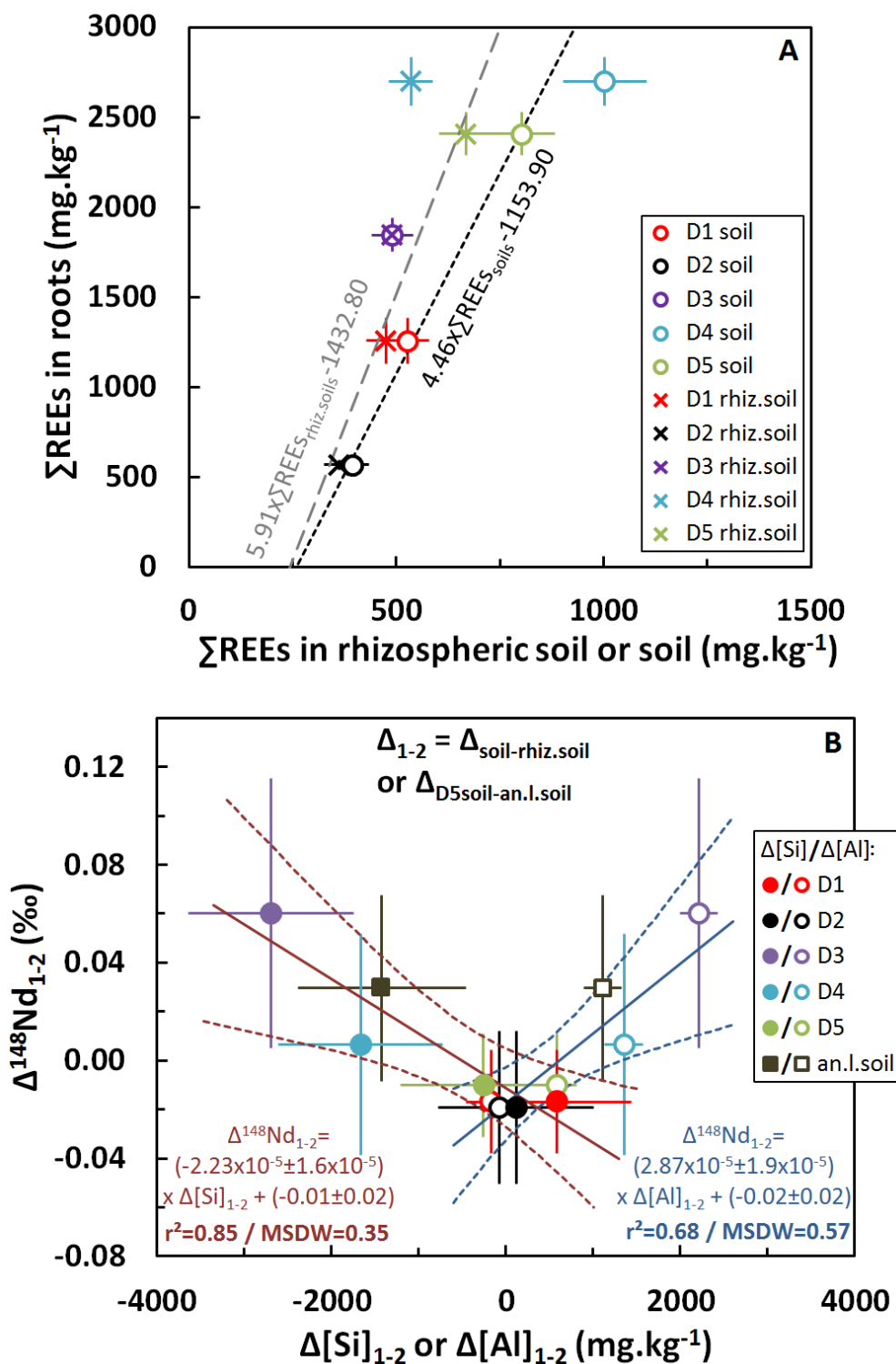


Figure 7: A: Total REE contents of Di fern roots ($i=1$ to 5) as function of total REE contents of Di rhizospheric soils and Di soils. Errors in 2σ . B: $\delta^{148}\text{Nd}$ differences ($\Delta^{148}\text{Nd}_{1-2}$) between degraded soils (Di rhizospheric soils) and Di soils (20m errors) as function of the respective concentration differences in Al and Si (2σ errors). For the anomalous leached soil (degraded soil), the differences are than D5 soil. The calculation of the correlations was done by a 2σ -error linear regression (Yorkfit) with Isoplot 3.75.

As D3 fern roots extracted REEs from soil materials, D3 soil should be more concentrated in REEs than D3 rhizospheric soil (Fig. 7A). Indeed, the mass-balance (Tab. S2) describes the lack of LREE in the measured D3 soil compared to the theoretical original REE reservoir. In addition, the ratio of the REE contents of the whole D3 fern over the D3 soil (Tab. 2), with a value of 8.6, shows non-expected high REE accumulation in D3 fern (ratio average for the four other Di of 5.2 ± 0.9). Based on the hypothesis that D3 fern REE accumulation is comparable to other ferns, we can estimate that D3 soil should have at least ~40% more of total REE concentration. All of these information taking together suggest that D3 soil lost REEs (including at least ~4% of the Nd contents), that may be linked to the apparent Nd stable isotopic fractionation of D3 soil, the only Di soil materials enriched in heavy Nd isotopes. This loss of Nd is small regarding potential mining effects, making anthropic effects questionable and rather favoring a natural origin. This is supported by the unaffected REE patterns observed for D3 soil materials (Figs. 2A-B), as (i) natural weathering through the soil profile preserves the REE pattern shape of the parent rock (Wei et al., 2001) and (ii) large scale REE extraction by mining is done by the injection of acid directly in soils that have the great ability to disturb the shape of REE patterns.

5.5. Nd mass-dependent fractionation in biological materials and grown soils

5.5.1. Nd stable isotopic fractionation into Di soil materials

Although the $\delta^{148}\text{Nd}$ of Di soil materials (rhizospheric soils and soils) are hard to distinguish considering our analytical errors (except D3 soil; Tab. 3), two symmetrical trends seem visible: i) a positive trend between $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{soil-rhiz.soil}}$ and $\Delta[\text{Al}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ and ii) a negative trend between $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{soil-rhiz.soil}}$ and $\Delta[\text{Si}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ (Fig. 7B). The literature reported that REEs (including Nd) in ion-adsorption style deposits are mostly adsorbed on clay minerals, clays of kaolinite type (Chengyu et al., 1990; Murakami and Ishihara, 2008). Kaolinite has $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ for basic formula. The variations are of the same amplitude for $\Delta[\text{Al}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ and $\Delta[\text{Si}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ for each Di, that could be consistent with the similar stoichiometry of these two elements in the kaolinite formula. Even the apparent different D3 site follows these observations. Thus, slight Nd stable isotopic variations in soil materials could be related to the mineralogical variations, and following this hypothesis, mainly to the degradation of kaolinite in rhizospheric soils by biological agents. Indeed, it is described in the literature that clay minerals have cation exchange capacity, at the origin of the sorption of REE^{3+} on them (Beall et al., 1979; Coppin et al., 2002). Consequently, the successive adsorption-desorption processes of Nd on clays should have the ability to produce Nd stable isotopic fractionation, such as in cation exchange resin used in chromatographic column in laboratory (e.g. Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013). The loss of Si and increase of Al in rhizospheric soils may reflect the kaolinite degradation and apparent Al accumulation due to the loss of soluble elements by the biological weathering. Supposing that these trends are significant, higher enrichment in light Nd isotopes in Di rhizospheric soils and/or

higher enrichment in heavy Nd isotopes in Di soils, seem to be linked to higher degradation of kaolinite in rhizospheric soils. The processes involved in this δNd fractionation are highly probably the successive desorption and adsorption of Nd on clay: the desorption of Nd from the degraded kaolinite in the rhizospheric soils, following by the adsorption in the downward soils on clay minerals.

5.5.2. Nd stable isotopic variations into ferns and other biological samples

We measured systematic and progressive enrichment in light Nd isotopes from fern roots to laminae with average $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{rhiz.soil-frond}}$ extreme differences of 0.306 ± 0.039 ‰ (20m, Tab. 3, Fig. 5). The plot of $\delta^{148}\text{Nd}$ against $[\text{X}]/[\text{Nd}]$ (concentration of one element X over those of Nd; Fig. 8) bring information on Nd migration processes into the soil-fern system. Three steps are distinguishable during Nd migration with: i) transport from soil to roots, ii) transport from roots to petiole and iii) REE accumulation in lamina.

Transport from soil materials to fern roots. D1 and D4 roots are enriched in light Nd isotopes compared to Di rhizospheric soils, and all Di roots show statistically the same trend (Fig. 5, Tab. 3). REEs, with Nd, are not considered as nutrients (not essential for biological needs) but were already reported to induce stimulatory effects at low concentrations and toxic effects at too high concentrations in plants (e.g. La and Ce, Diatloff et al., 1999; Thomas et al., 2014; e.g. La and Nd, Rezaee et al., 2018). During the transport from soil to roots (Fig. 8), 2 different behaviors can be observed: $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ and $[\text{Fe}]/[\text{Nd}]$ ratios decrease with decreasing $\delta^{148}\text{Nd}$, while those of Mn, Ca, K and Mg stay low and similar in roots than in soil materials. This means that fern roots limit the uptake of Al and Fe, certainly to protect them for their high toxicity, but not of Nd being uptake largely such as most of studied nutrients with the same $[\text{X}]/[\text{Nd}]$ ratio pre-existing in soil materials. Thus, taking together that i) there is direct correlation in our results between the REE contents of soil materials and REE fern root uptake, ii) there is, among others, the same $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$ ratio in soil materials and in roots (Mn accumulated 41 to 120 times higher than fern biological needs; part 4.1.1), we can suppose that there is poor regulation of Nd (and REEs) uptake by roots for *D. linearis* ferns, such as Mn for various plants (Shao et al., 2017). This is consistent with the fact that higher Nd (and REE) contents in soil materials is correlated to higher Nd (and REE) concentrations in roots (Fig. 7A). The uptake of elements by roots can be doing as free ions or via organic acids. Organic acids are important root exudates influencing metal solubility in soils, they have the ability to chelate and/or complex metals (e.g. Mench et al., 1988). Stable isotopic fractionation of metals have been reported due to the slight mass dependence of chemical bond strengths of the metal with different chelating or complexing molecules *vs.* the uptake of free ions by plant roots (e.g. Zn; Weiss et al., 2005). In addition, it has been reported that at least some portion of Nd can be complexed to organic acids in *D. linearis* ferns (Shan et al., 2003). Thus, the mass-dependent Nd isotopic fractionation identified in fern roots may be

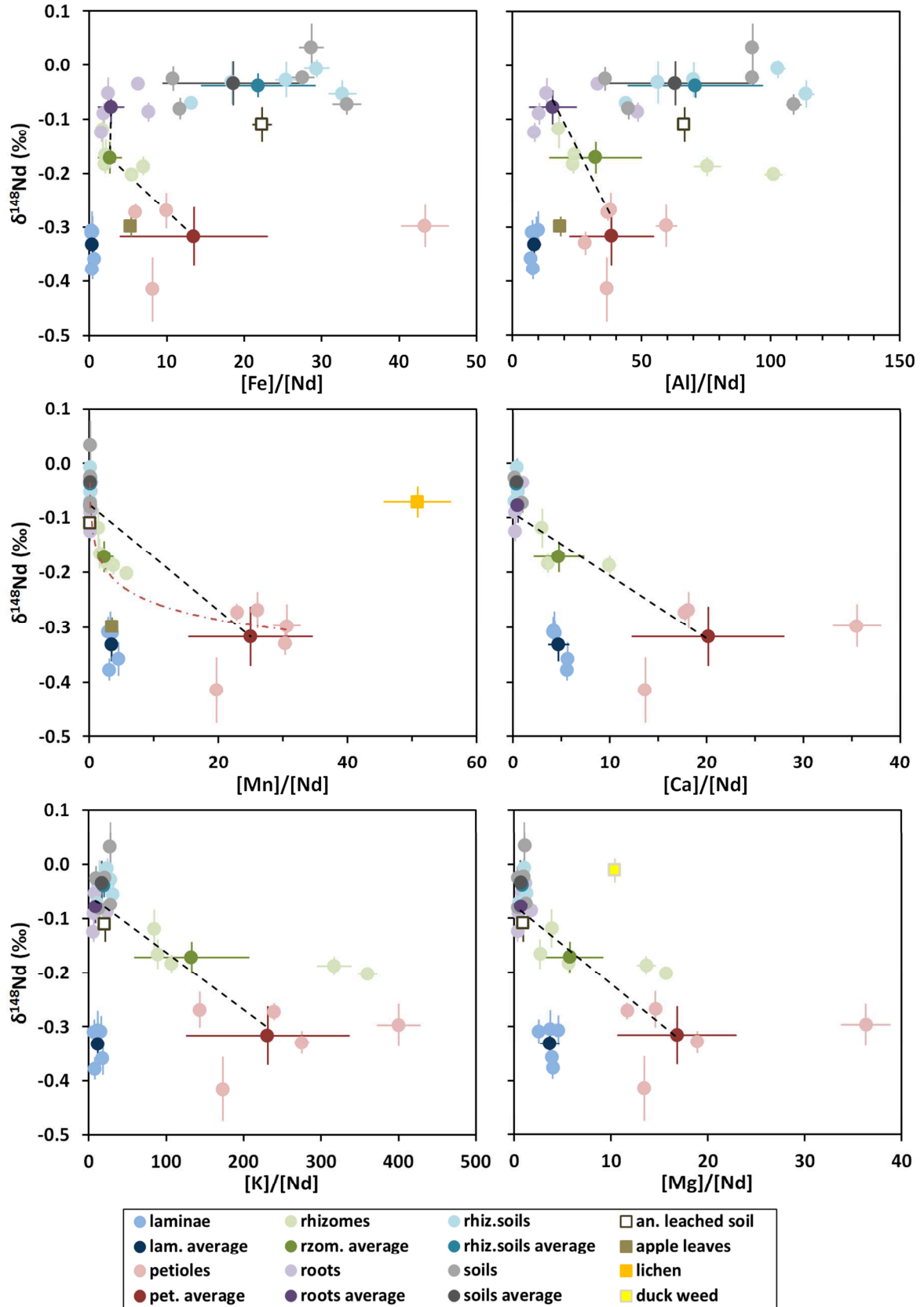


Figure 8: Relationship of the $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation (2σ errors) with elemental fractionation (concentration ratios; 2σ errors). The dotted black line represents linear correlation from fern roots to petioles. For the $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$ plot, the second correlation line (red) is the hypothetical logarithmic correlation from fern roots to petioles. Lichen, duck weed and apple leaves data points are mostly outside of the plotted $[X]/[\text{Nd}]$ ranges (data Tabs. 1-3).

due to the preferential partition of light Nd isotopes in the Nd fraction (at least partially complexed) uptake by roots.

Transport from fern roots to petiole. In the second migration step of Nd from roots to petiole, the main part of the light Nd isotope enrichment happens ($\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{root-petiole}}$ from 0.179 ± 0.053 to 0.290 ± 0.078 ‰ for D1 to D5, 20m), representing 62 to 88% of the $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{rhiz.soil-frond}}$ fractionation (Fig. 5, Tab. 3). Three elemental behaviors are distinguishable at this step (Fig. 8). Most of the $[\text{X}]/[\text{Nd}]$ ratios ($\text{X} = \text{Mg}, \text{K}, \text{Al}$ and Ca) show in average linear evolution from roots to petioles with $\delta^{148}\text{Nd}$, the enrichment in the X element increasing toward the upper part of ferns than Nd. $[\text{Fe}]/[\text{Nd}]$ ratio plot against $\delta^{148}\text{Nd}$ present no elemental fractionation from roots to rhizomes, but enrichment in Fe than Nd from rhizomes to petioles. The last elemental behavior from roots to petioles is the non-linear enrichment of Mn than Nd (the trend seeming almost logarithmic; Fig. 8). The best linear correlation obtained for $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{rhiz.soil-petiole}}$ is with $\Delta([\text{Mn}]/[\text{Nd}])_{\text{rhiz.soil-petiole}}$ ratio differences (correlation coefficient of 0.6973). Thus, this suggests that the high Nd stable isotopic fractionation from roots to petioles is related to Mn migration mechanisms into ferns. This is consistent with the co-localization of REEs and Mn already reported in laminae of *Dicranopteris linearis* ferns (Liu et al., 2020). In addition, it appears that $\delta^{148}\text{Nd}$ from roots to petioles is correlated to LREEs/HREEs fractionation (Fig. 9), but not specifically to the total REE or Nd concentrations (Tab. 2). With higher LREEs/HREEs fractionation (Figs. 4A-D), we report higher enrichment in light Nd isotopes (Fig. 9). We can notice that, such as $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$, the plot of LREEs/HREEs against $\delta^{148}\text{Nd}$ presents a non-linear correlation from roots to rhizomes, with a trend seeming almost logarithmic (Figs. 8 and 9). The correlation in ferns between LREEs/HREEs and $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation can be compared to chromatographic column separation. During the separation of Nd from other REEs with cation exchange resin, the elemental fractionation is accompanied by Nd stable isotope fractionation (Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013). Indeed, resins are arrangement of organic molecules, allowing the comparison of what should happen in biological materials. Thus, during the migration of Nd into ferns, Nd may fractionate isotopically by adsorption-desorption processes onto organic molecules. Also, such as described during root uptake, variations in Nd-bonding (free ion, chelated or complexed to organic molecules) during migration from roots to petioles can fractionate Nd stable isotopes. The potential accumulated effects of i) adsorption-desorption of free ions, and ii) change of Nd-bonding, could explain the important $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation occurring from roots to petiole (62 to 88% of the $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{rhiz.soil-frond}}$ fractionation).

REE accumulation into fern laminae. In the last migration step of Nd, our results show globally that petioles and laminae have comparable $\delta^{148}\text{Nd}$ composition, most of variations being include in the analytical errors (Fig. 5, Tab. 3). Laminae are not only strongly enriched in Nd compared to petioles (Tab. 2), but the $[\text{X}]/[\text{Nd}]$ ratio change, laminae being systematically enriched in

Nd than other elements compared to petioles (Mg, Al, K, Ca, Mn and Fe; Fig. 8). Thus, even Al, strongly accumulated in *D. linearis* ferns (proposition of the notion of co-hyperaccumulation of REEs, Al and Si for this fern species by Liu et al., 2019) is enriched in less proportion in laminae ($[Al]_{\text{lamina}}/[Al]_{\text{petiole}}$ average of 9.3 ± 7.1) than Nd ($[Nd]_{\text{lamina}}/[Nd]_{\text{petiole}}$ average of 42.0 ± 26.0 ; Tabs. 1 and 2). However, no elemental LREEs/HREEs fractionation happens in laminae than petioles (Fig. 9). Thus, with neither $\delta^{148}\text{Nd}$ nor LREEs/HREEs fractionation in laminae, the inter-dependence of these two parameters is supported. All these observations are consistent with the proposed hypothesis that REEs are not only accumulated in laminae but mostly immobilized in “dump sites” (Liu et al., 2019, 2020). This immobilization limits the potential fractionating processes, avoiding isotopic and elemental fractionation. The “dump sites” were identified to be mainly necrotic lesions in laminae, co-localized with Mn (Liu et al., 2020). Reasons of this phenomenon may be the necessity for ferns to protect themselves against REE toxicity at too high REE concentrations (e.g. Diatloff et al., 1999; Thomas et al., 2014; Rezaee et al., 2018), such as equivalent hypothesis was done for Mn accumulation in necrotic lesions (Liu et al., 2020). The potential poor regulation of Mn and REEs uptake by roots of *D. linearis* ferns may be a reason for ferns to deal with the excess of Mn and REEs with dump sites in laminae.

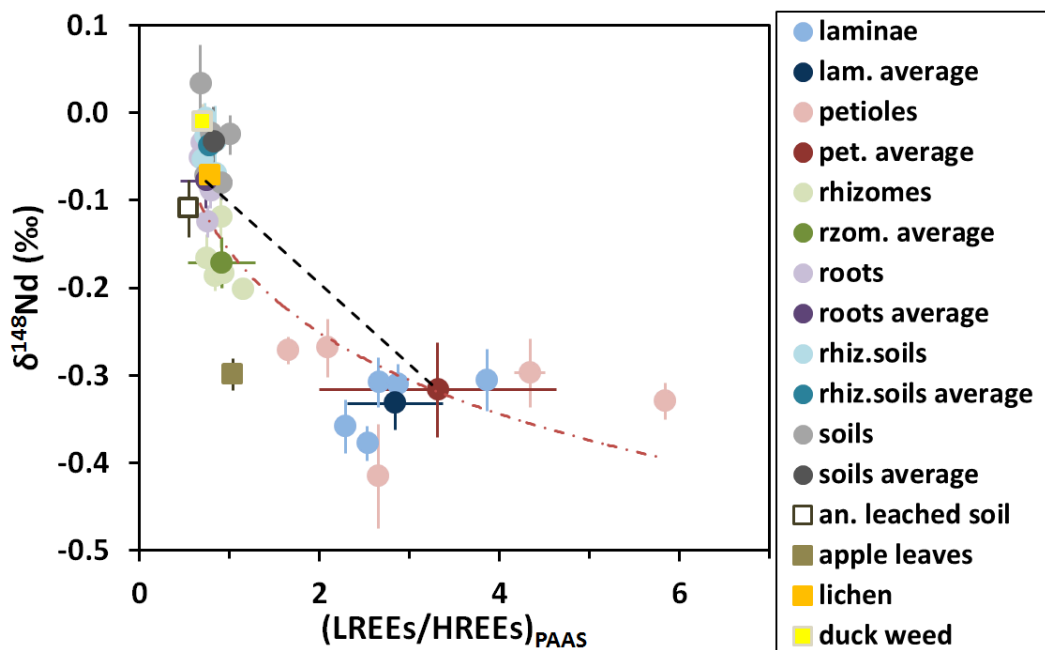


Figure 9: Relationship of the $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation (20m errors) with the fractionation of lights REEs than heavy REEs normalized to the PAAS (Post Archean Australian Shale; McLennan, 2001; 20 errors). The dotted black line represents linear correlation from fern roots to petioles, and the second correlation line (red) is the hypothetical logarithmic correlation from fern roots to petioles.

We reported that laminae are enriched in total REEs than roots for three Di fern specimens (D1 to D3), and the opposite for the 2 others (D4 and D5; Tab. 2). This corresponds exactly to the two groups of Di soils classified by their total REE concentrations (D1 to D3 with average of 471 mg.kg^{-1} ;

D4 and D5 with average of 903 mg.kg⁻¹). In addition, the ratio of the REE contents of the whole Di fern over its Di soil can distinguish two groups of Di, i) average of 5.97 ± 0.16 for D1 and D2 (real value for D3 uncertain according to part 5.4), and ii) average of 4.45 ± 0.14 for D4 and D5. However, among all the same ratios done for each major element (Tab. 1), the $[Mn]_{\text{whole.Di.fern}}/[Mn]_{\text{Di.soil}}$ ratio shows again the best linear correlation with the ratio of the REE contents (correlation coefficient 0.9879; all Di used except D3), the Mn ratio distinguishing too the same two groups of Di (D1 and D2 average of 183.7 ± 22.7 ; D4 and D5 average of 61.0 ± 12.5). The first group of Di soils corresponds to soils with very low Mn contents (average of 9 mg.kg⁻¹ in D1 and D2) and the second contains 3 times more Mn contents (average of 29 mg.kg⁻¹ in D4 and D5) that are both values characteristic of poor soils in Mn (Mn soil contents worldwide varies between 20 and 3000 mg.kg⁻¹, with average of ~600 mg.kg⁻¹; Shao et al., 2017). Consequently, taken together this means that, even if the distribution of REEs in ferns (higher in laminae or roots) seems to depend directly on the soil REE concentration, it may be finally the consequence of more or less effort for ferns to collect nutrients in these poor soils, including Mn that have migration mechanisms apparently linked to the Nd migration into ferns ($\delta^{148}\text{Nd}$). We can notice in laminae that two groups of Di can also be distinguished depending on the $\delta^{148}\text{Nd}$ signature, i) average of -0.308 ± 0.004 ‰ (2 σ) for D1 to D3, and ii) average of -0.368 ± 0.027 ‰ (2 σ) for D4 and D5 (Fig. 5, Tab. 3). Laminae being probably the long term immobilization of the Nd into ferns, it seems consistent to observe on the $\delta^{148}\text{Nd}$ signature the influence of predominant processes involving in Nd migration from soil to laminae.

Other biological materials. We can notice that all samples (Di soil materials, the an. leached soil, Di fern fractions, apple leaves, lichen and duck weed) are aligned along the curved line of the plot of $\delta^{148}\text{Nd}$ against $(\text{LREEs}/\text{HREEs})_{\text{PAAS}}$ (Fig. 9). This is the only plot presenting common relationship between all samples. Considering [Mg], [K] and [Ca]/[Nd] ratios *vs.* $\delta^{148}\text{Nd}$, the three biological standards (apple leaves, lichen and duck weed) are clearly outside of the soil-fern system range (even often of different order of magnitude; Fig. 8, Tabs. 1 and 2). In addition, apple leaves show [Mn], [Al], [Fe]/[Nd] and $\delta^{148}\text{Nd}$ in the soil-fern range (respectively: exactly with fern laminae, between fern petioles and laminae, and with fern petioles). Taking together and according to our results about *D. linearis* ferns, this suggest that i) the Nd stable isotopic fractionation is correlated to the elemental LREEs/HREEs fractionation for all the analyzed samples, and especially independently to the kind of biological material (various kinds of plants and even one lichen), ii) the correlation with $\delta^{148}\text{Nd}$ and Mn behavior into ferns seem also happen into apple trees, apple leaves having exactly the same [Mn]/[Nd] and $\delta^{148}\text{Nd}$ values as fern laminae. Thus, because ferns and apple trees are very different kind of plants (including huge size difference, ~20 cm *vs.* several meters height), this suggests that the migration of REEs in many other plants may be related to Mn transport mechanisms. Indeed, between *D. linearis* ferns (REE hyperaccumulators) and apple leaves (normal REE

accumulation), we observed the similar REEs-Mn correlation, supporting that there is no difference in terms of mechanisms between normal accumulation and hyperaccumulation of REEs.

The lichen and the duck weed show $\delta^{148}\text{Nd}$ values in the Bulk Silicate Earth (BSE) range (Fig. 5), and are outside the elemental composition variabilities of the fern-system (Fig. 8; Tabs. 1 and 2). Epiphytic lichens are symbiotic organisms composed of green algae or cyanobacteria and fungi. They are known to accumulate metals from atmospheric dust (Quevauviller et al., 1996), showing the same $\epsilon^{143}\text{Nd}$ as aerosols (Lahd Geagea et al., 2007). Duck weed is a small floating plant (leaves 2-3 mm of diameter), with a single root of 1-3 cm length no in contact with sediments that has access to suspended matter (organic and inorganic) in water (Kramer et al., 2002). Thus, the global nutrient uptake of the lichen and the duck weed are very different than ferns and apple trees. This suggests that Nd migration depends on other parameters in the lichen and duck weed (not correlated to Mn), explaining the lower $\delta^{148}\text{Nd}$ variabilities of these samples.

5.6. Nd mass-dependent fractionation in mining products

Among all our samples, the anomalous leached soil shows specific characteristics. The increasing concentration of Si (33385 mg.kg^{-1} for D5 soil vs. 34806 mg.kg^{-1} for an. leached soil) and the decreasing LOI (respectively 3.02 and 2.62 g.kg^{-1}) suggest a deeper origin in the soil profile than D5 soil (Tab. 1). However, there is too much Fe and not enough K in the an. leached soil to place it simply in lower level in the soil profile. The lack of K especially, attests that more intense leaching occurred, the anomalous leached soil (2229 mg.kg^{-1} of K) having even less K than the higher (more weathered) sampled soil in the soil profile (D1 soil with 2244 mg.kg^{-1}). The an. leached soil also shows peculiar characteristics compared to Di soils with HREEs matching the REE pattern of D5 soil but with a strong depletion in LREEs from La to Gd (Fig. 2B). Such differences are likely related to mining activities. The REE acid extraction solutions, injected upstream to the collection area, reached this non-exploited area through soil infiltration and locally extracted an important part of the total soil REE contents (estimated loss of 45% of the total REE concentration with 42% of the Nd contents, based on the hypothesis that the initial contents were the same as D5 soil). The fact that plants do not grow on the collection area of the an. leached soil support this hypothesis, equivalent cases being already observed on mining site after exploitation (Yang et al., 2013).

The an. leached soil with $\delta^{148}\text{Nd}$ of -0.110 ± 0.033 ‰ (2σm) is relatively enriched in light Nd isotopes compared to Di soils (Fig. 5, Tab. 3). The loss of ~42% of the Nd contents is certainly the reason of this isotopic fractionation. The first Nd fractions leaving chromatographic column by acidic elution (during separation of Nd from other REEs, cation exchange resin; e.g. Wakaki and Tanaka, 2012; Ohno and Hirata, 2013) are enriched in heavy Nd isotopes. Thus, with similar conditions but at environmental scale (resin: clay minerals with cation exchange capacity; acid: injection upstream for

REE mining extraction) the loss of Nd seems also correlated to the preferential loss of heavy Nd isotopes, resulting on the enrichment in light Nd isotopes on site. Such as for Di soil materials (part 5.4.1), the an. leached soil is on the two potential symmetrical trends that link $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{D5soil-an.l.soil}}$ with $\Delta[\text{Al}]_{\text{D5soil-an.l.soil}}$ or $\Delta[\text{Si}]_{\text{D5soil-an.l.soil}}$ (hypothesis: initial contents the same as D5 soil; Fig. 7B). This could support the role of clays in the Nd stable isotopic fractionation. The hypothesis of the degradation of kaolinite seems, even in the case of mining effects, linked to enrichment in light Nd isotopes in the degraded soil.

Because mining can affect the δNd composition, this suggests that all mining products may show δNd fractionation. High δNd variations in Nd man-made materials were already reported (Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West, Millet, Nowell, et al., 2020). Thus, from the mining to the production of Nd industrial materials, the δNd should keep traces of the mining fractionation, even if the production processes that follow may modify themselves the δNd signature.

Conclusion

In the context of large-scale REE mining extraction, the REEs including Nd are emerging pollutant in the environment. Although *Dicranopteris linearis* ferns (or *D. dichotoma*) are considered as powerful plants for phytoremediation, their ability to accumulate REEs is still largely under-constrained. In this study, we propose a new tool: the measurement of the stable Nd isotopic composition, in order to study the processes involved in Nd migration from the soil to the upper parts of ferns.

For the first time, we report the measurement of Nd stable isotopic variations in biological materials (Di ferns from roots to laminae with $i = 1$ to 5, apple leaves, lichen and duck weed). Extreme $\delta^{148}\text{Nd}$ values were observed for D4 petiole and the duck weed standard BCR-670 with respectively -0.415 ± 0.060 ‰ and -0.011 ± 0.022 ‰ (2 σ). Systematic δNd variations were obtained in the soil-fern system for the five Di fern specimens (average of -0.078 ± 0.031 ‰, -0.172 ± 0.029 ‰, -0.317 ± 0.054 ‰ and -0.332 ± 0.030 ‰ respectively for roots, rhizomes, petioles and laminae, 2 σ), characterized by enrichment in light Nd isotopes from soil materials to laminae (average difference between the soil materials and the fronds of -0.320 ± 0.042 ‰, 2 σ). The apple leaves standard SRM-1515 show $\delta^{148}\text{Nd}$ in the range of fern fronds, while the lichen standard BCR-482 and the duck weed have $\delta^{148}\text{Nd}$ signature in the range of soil material composition. All the δNd variations for all our samples are the result of the mass-dependent fractionation of Nd isotopes.

Di soil materials (rhizospheric soils and soils) of the soil-fern system, and the an. leached soil, were collected in the Dingnan county of the Jiangxi province in China, which is part of the ion-

adsorption REE deposit area, near mining REE acidic extraction. Even if the mining activities were close to the sampled Di sites, all chemical variations can be explained by predominant natural processes (weathering and/or biological). Thus, results about the five Di sites (soil materials and ferns) can be considered as natural cases of study.

The similar $\epsilon^{143}\text{Nd}$ composition of the five Di ferns and Di soil materials indicates that soil materials are the single source of Nd in ferns. Thus, $\delta^{148}\text{Nd}$ variations into fern fractions are the result of natural processes occurring during Nd accumulation in ferns. This implies that plants have the ability to produce mass-dependent fractionation of Nd isotopes by natural biological processes.

The mass-balance calculation allowed the estimation of the total fern portion (0.97% to 1.52%) and of the rhizospheric soil portion (99.03% to 98.48%) in the soil-fern system regarding REEs (elemental concentrations and $\delta^{148}\text{Nd}$). The small weight of ferns in the soil-fern system suggests that soil parameters predominate to explain most Nd and $\delta^{148}\text{Nd}$ of soil variations.

The migration of Nd from soil materials to fern laminae is done into three steps: i) transport from soil to roots, ii) transport from roots to petiole and iii) accumulation in lamina. From soil to roots, the Nd seems uptake by roots with poor biologic regulation, higher the Nd (and REE) contents is in soil materials, higher is the Nd (and REE) concentrations in roots. The apparent roots' enrichment in light Nd isotopes may be related to the preferential uptake form of Nd, because of the mass-dependence of chemical bond strengths of metal with different chelating or complexing molecules, or as free ions. During the transport of Nd from roots to petiole, most of the light Nd isotope enrichment happens (62 to 88% of the $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{rhiz.soil-frond}}$ fractionation). The $\delta^{148}\text{Nd}$ from roots to petioles show correlation with the LREEs/HREEs fractionation, but not specifically with the total REE or Nd concentrations. Processes of adsorption-desorption of free ions on organic molecules, and/or change of Nd-bonding (chelated, complexed or free ion), can be the source of the mass-dependent isotopic fractionation. The REE accumulation in laminae shows no $\delta^{148}\text{Nd}$ or LREEs/HREEs fractionation compared to petioles, suggesting the immobilization of Nd (and REEs) in dump sites (such as necrotic tissues presenting REE and Mn accumulation in Liu et al., 2020) to limit potential toxic effect of too high concentrations of REEs. From soil materials to fern laminae, the correlation of REEs (REE concentrations, distribution and $\delta^{148}\text{Nd}$) in fern fractions with Mn suggests that i) REE transport mechanisms are related to Mn mechanisms into ferns, ii) the REE uptake and distribution variabilities are a consequence of more or less effort for ferns to collect nutrients (especially Mn) in the poor soils. In our results we do not have the Si contents of fern fractions, although co-deposition of REEs and Si were reported (Liu et al., 2019, 2020). Thus, the link between $\delta^{148}\text{Nd}$, [Nd] and [Si] can be an interesting point of study for future works.

The full studied samples (Di soil materials, an. leached soil, Di fern fractions, apple leaves, lichen and duck weed) present only one common and systematic correlation: the correlation of the LREEs/HREEs and the $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation. Apple leaves have both $\delta^{148}\text{Nd}$ composition and $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$ ratio similar to fern laminae, suggesting that the Nd (and REE) migration mechanisms are related to those of Mn in various kind of plants. The lichen and the duck weed show $\delta^{148}\text{Nd}$ signature not correlated to the $[\text{Mn}]/[\text{Nd}]$ ratio, probably because they do not uptake nutrients from soils such as ferns and apple trees.

In addition to results about biological materials, we identify potential systematic $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation among soil materials. REEs are mostly adsorbed into clay minerals (here kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ for basic formula) in ion adsorption REE deposits according to the literature. In our results, the relationship between $\Delta^{148}\text{Nd}_{\text{soil-rhiz.soil}}$ and $\Delta[\text{Al}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ or $\Delta[\text{Si}]_{\text{soil-rhiz.soil}}$ suggests that the degradation of kaolinite by biologic agents in the rhizospheric soils induces mass-dependent fractionation of Nd isotopes by desorption, and then adsorption of Nd on clays in soils downward (after partial uptake of fern roots in the soluble REE fraction). This process is characterized by enrichment in light Nd isotopes in rhizospheric soil and/or enrichment in heavy Nd isotopes in the downward soil.

The anomalous leached soil shows REE pattern and major element composition that seem obviously related to REE acidic extraction by mining (including the unexpected loss of ~42% of Nd). Such as observed in laboratory during chromatographic separation, the preferential loss of heavy Nd isotopes occurred, the an. leached soil being enriched in light Nd isotopes compared to Di soils. However, such as Di soil materials, the an. leached soil $\delta^{148}\text{Nd}$ fractionation seem directly correlated to the degradation of kaolinite, and in the same direction (the degraded soil enriched in light Nd isotopes). Thus, both the biological and the mining degradation of kaolinite can cause similar mass-dependent fractionation of Nd isotopes, with for difference the potential larger migration distance of REEs extracted by anthropic acidic fluids in order to be collected. This means that i) anomalous enrichment in light Nd isotopes in the environment non-balanced by proportional enrichment in heavy Nd isotopes can allow the distinction of natural soils from mined soils; ii) the Nd used to product Nd industrial materials should have at least part of $\delta^{148}\text{Nd}$ composition inherited from mining extraction.

References

- Alonso, E., A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, and R. E. Kirchain, 2012, Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies: *Environmental Science & Technology*, v. 46, no. 6, p. 3406–3414, doi:10.1021/es203518d.
- Barbour, M. M., 2007, Stable oxygen isotope composition of plant tissue: a review: *Functional Plant Biology*, v. 34, no. 2, p. 83–94.
- Bau, M., and P. Dulski, 1996, Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 143, no. 1, p. 245–255, doi:10.1016/0012-821X(96)00127-6.
- Beall, G. W., B. H. Ketelle, R. G. Haire, and G. O'KELLEY, 1979, Sorption behavior of trivalent actinides and rare earths on clay minerals: ACS Publications.
- Binnemans, K., P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert, 2013, Recycling of rare earths: a critical review: *Journal of Cleaner Production*, v. 51, p. 1–22, doi:10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- Biscaye, P. E., F. E. Grousset, M. Revel, S. Van der Gaast, G. A. Zielinski, A. Vaars, and G. Kukla, 1997, Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland: *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 102, no. C12, p. 26765–26781, doi:10.1029/97JC01249.
- Carignan, J., P. Hild, G. Mevelle, J. Morel, and D. Yeghicheyan, 2001, Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH: *Geostandards Newsletter*, v. 25, no. 2-3, p. 187–198.
- Chao, Y., W. Liu, Y. Chen, W. Chen, L. Zhao, Q. Ding, S. Wang, Y.-T. Tang, T. Zhang, and R.-L. Qiu, 2016, Structure, Variation, and Co-occurrence of Soil Microbial Communities in Abandoned Sites of a Rare Earth Elements Mine: *Environmental Science & Technology*, v. 50, no. 21, p. 11481–11490, doi:10.1021/acs.est.6b02284.
- Chauvel, C., and J. Blichert-Toft, 2001, A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 190, no. 3–4, p. 137–151, doi:10.1016/S0012-821X(01)00379-X.
- Chengyu, W., H. Dianhao, and G. Zhongxun, 1990, REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi Province: *Acta Geologica Sinica-English Edition*, v. 3, no. 2, p. 193–209.
- Coppin, F., G. Berger, A. Bauer, S. Castet, and M. Loubet, 2002, Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite: *Chemical Geology*, v. 182, no. 1, p. 57–68.
- Cordier, D. J., 2011, Mineral Commodity Summaries 2011: Rare Earths: US Geological Survey, Reston, VA, p. 128–129.
- Dawson, T. E., S. Mambelli, A. H. Plamboeck, P. H. Templer, and K. P. Tu, 2002, Stable isotopes in plant ecology: *Annual review of ecology and systematics*, v. 33, no. 1, p. 507–559.
- DePaolo, D. J., and G. J. Wasserburg, 1976, Nd isotopic variations and petrogenetic models: *Geophysical Research Letters*, v. 3, no. 5, p. 249–252, doi:10.1029/GL003i005p00249.
- Diatloff, E., C. J. Asher, and F. W. Smith, 1999, The effects of rare earth elements on the growth and nutrition of plants, *in* *Materials Science Forum: Trans Tech Publ*, p. 354–360.
- Ding, S., T. Liang, C. Zhang, J. Yan, and Z. Zhang, 2005, Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation: *Journal of Experimental Botany*, v. 56, no. 420, p. 2765–2775, doi:10.1093/jxb/eri270.
- Gambogi, J., 2020, Mineral Commodity Summaries 2020: Rare Earths: US Geological Survey, Reston, VA, p. 132–133.
- Grosjean, N., D. Blaudez, M. Chalot, E. M. Gross, and M. Le Jean, 2020, Identification of new hardy ferns that preferentially accumulate light rare earth elements: a conserved trait within fern species: *Environmental Chemistry*, v. 17, no. 2, p. 191–200.
- Grousset, F. E., and P. E. Biscaye, 2005, Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes: *Chemical Geology*, v. 222, no. 3–4, p. 149–167.
- Guéguen, F., P. Stille, M. Lahd Geagea, T. Perrone, and F. Chabaux, 2012, Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring – Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing: *Chemosphere*, v. 86, no. 6, p. 641–647, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.008.

Halicz, L., A. Galy, N. S. Belshaw, and R. Keith O'Nions, 1999, High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS): *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, no. 12, p. 1835–1838, doi:10.1039/A906422B.

Hayles, J. A., X. Cao, and H. Bao, 2017, The statistical mechanical basis of the triple isotope fractionation relationship: *Geochemical Perspectives Letters*, v. 3, no. 0, p. 1–11, doi:10.7185/geochemlet.1701.

Henry, P., E. Deloule, and A. Michard, 1997, The erosion of the Alps: Nd isotopic and geochemical constraints on the sources of the peri-Alpine molasse sediments: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 146, no. 3, p. 627–644, doi:10.1016/S0012-821X(96)00252-X.

Kikuchi, M., H. Hidaka, K. Horie, and F. Gauthier-Lafaye, 2007, Redistribution of REE, Pb and U by supergene weathering studied from in-situ isotopic analyses of the Bangombé natural reactor, Gabon: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, no. 19, p. 4716–4726, doi:10.1016/j.gca.2007.07.016.

Kossert, K., G. Jörg, O. Nähle, and C. L. v. Gostomski, 2009, High-precision measurement of the half-life of ¹⁴⁷Sm: *Applied Radiation and Isotopes*, v. 67, no. 9, p. 1702–1706, doi:10.1016/j.apradiso.2009.03.013.

Kramer, K. J., E. P. de Haan, H. van het Groenewoud, W. Dorten, G. N. Kramer, H. Muntau, and P. Quevauviller, 2002, Certified reference materials for the quality control of rare earth element determinations in the environment: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, no. 11, p. 762–773.

Labrecque, C., P. J. Lebed, and D. Larivière, 2016, Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-MS/MS: *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 155–156, p. 15–22, doi:10.1016/j.jenvrad.2016.02.002.

Lahd Geagea, M., P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, Th. Perrone, and D. Aubert, 2008, Baseline determination of the atmospheric Pb, Sr and Nd isotopic compositions in the Rhine valley, Vosges mountains (France) and the Central Swiss Alps: *Applied Geochemistry*, v. 23, no. 6, p. 1703–1714, doi:10.1016/j.apgeochem.2008.02.004.

Lahd Geagea, M., P. Stille, M. Millet, and T. Perrone, 2007, REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions: *Science of the Total Environment*, v. 373, no. 1, p. 404–419.

Lai, Y., Q. Wang, W. Yan, L. Yang, and B. Huang, 2005, Preliminary study of the enrichment and fractionation of REEs in a newly discovered REE hyperaccumulator *Pronephrium simplex* by SEC-ICP-MS and MALDI-TOF/ESI-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 20, no. 8, p. 751–753, doi:10.1039/B501766A.

Lai, Y., Q. Wang, L. Yang, and B. Huang, 2006, Subcellular distribution of rare earth elements and characterization of their binding species in a newly discovered hyperaccumulator *Pronephrium simplex*: *Talanta*, v. 70, no. 1, p. 26–31.

Li, Y. H. M., W. W. Zhao, and M.-F. Zhou, 2017, Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: an integrated genetic model: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 148, p. 65–95.

Liu, W., A. van der Ent, P. D. Erskine, J.-L. Morel, G. Echevarria, K. M. Spiers, E. S. Montarges-Pelletier, R.-L. Qiu, and Y.-T. Tang, 2020, Spatially-resolved localization of lanthanum and cerium in the rare earth element hyperaccumulator fern *Dicranopteris linearis* from China: *Environmental Science & Technology*.

Liu, C., M. Yuan, W.-S. Liu, M.-N. Guo, H. Huot, Y.-T. Tang, B. Laubie, M.-O. Simonnot, J. L. Morel, and R.-L. Qiu, 2018, Element case studies: rare earth elements, *in* *Agromining: Farming for Metals*: Springer, p. 297–308.

Liu, W.-S., H.-X. Zheng, M.-N. Guo, C. Liu, H. Huot, J. L. Morel, A. van der Ent, Y.-T. Tang, and R.-L. Qiu, 2019, Co-deposition of silicon with rare earth elements (REEs) and aluminium in the fern *Dicranopteris linearis* from China: *Plant and Soil*, v. 437, no. 1–2, p. 427–437.

Luais, B., P. Telouk, and F. Albarède, 1997, Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 22, p. 4847–4854, doi:10.1016/S0016-7037(97)00293-7.

Ma, J., G. Wei, Y. Liu, Z. Ren, Y. Xu, and Y. Yang, 2013, Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, no. 12, p. 1926–1931, doi:10.1039/C3JA50229E.

McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, and K. Burton, 2020, The neodymium stable isotope composition of the oceanic crust: reconciling the mismatch between erupted mid-ocean ridge basalts and lower crustal gabbros.: *Frontiers in earth science*, v. 8, p. 25.

McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, G. M. Nowell, and K. W. Burton, 2017, The Stable Neodymium Isotope Composition of the Silicate Earth: *Goldschmidt Abstracts*.

-
- McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, G. Nowell, O. Nebel, and K. W. Burton, 2020, Simultaneous measurement of neodymium stable and radiogenic isotopes from a single aliquot using a double spike: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.
- McLennan, S. M., 2001, Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 2, no. 4.
- Mench, M., J. L. Morel, A. Guckert, and B. Guillet, 1988, Metal binding with root exudates of low molecular weight: *Journal of Soil Science*, v. 39, no. 4, p. 521–527.
- Millaleo, R., M. Reyes-Díaz, A. G. Ivanov, M. L. Mora, and M. Alberdi, 2010, Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms: *Journal of soil science and plant nutrition*, v. 10, no. 4, p. 470–481.
- Murakami, H., and S. Ishihara, 2008, REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China: *Resource Geology*, v. 58, no. 4, p. 373–401.
- Ohno, T., and T. Hirata, 2013, Determination of Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Cerium and Neodymium in Geochemical Samples by MC-ICPMS: *Analytical Sciences*, v. 29, no. 1, p. 47–53, doi:10.2116/analsci.29.47.
- Ozaki, T., S. Enomoto, Y. Minai, S. Ambe, F. Ambe, and T. Tominaga, 1997, Determination of lanthanides and other trace elements in ferns by instrumental neutron activation analysis: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, v. 217, no. 1, p. 117–124.
- Pagano, G., M. Guida, F. Tommasi, and R. Oral, 2015, Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 115, p. 40–48, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.01.030.
- Peterson, B. J., and B. Fry, 1987, Stable isotopes in ecosystem studies: *Annual review of ecology and systematics*, v. 18, no. 1, p. 293–320.
- Piper, D. Z., and M. Bau, 2013, Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions: *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 2013.
- Quevauviller, P., R. Herzig, and H. Muntau, 1996, Certified reference material of lichen (CRM 482) for the quality control of trace element biomonitoring: *Science of the total environment*, v. 187, no. 2, p. 143–152.
- Rezaee, A., B. Hale, R. M. Santos, and Y. W. Chiang, 2018, Accumulation and toxicity of lanthanum and neodymium in horticultural plants (*Brassica chinensis* L. and *Helianthus annuus* L.): *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 96, no. 10, p. 2263–2272.
- Richter, D. de B., N.-H. Oh, R. Fimmen, and J. Jackson, 2007, The rhizosphere and soil formation, *in* *The rhizosphere*: Elsevier, p. 179–IN2.
- Rim, K. T., K. H. Koo, and J. S. Park, 2013, Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review: *Safety and Health at Work*, v. 4, no. 1, p. 12–26, doi:10.5491/SHAW.2013.4.1.12.
- Saji, N. S., D. Wielandt, C. Paton, and M. Bizzarro, 2016, Ultra-high-precision Nd-isotope measurements of geological materials by MC-ICPMS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 31, no. 7, p. 1490–1504, doi:10.1039/C6JA00064A.
- Shan, X., H. Wang, S. Zhang, H. Zhou, Y. Zheng, H. Yu, and B. Wen, 2003, Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicropteris dichotoma*: *Plant Science*, v. 165, no. 6, p. 1343–1353.
- Shao, J. F., N. Yamaji, R. F. Shen, and J. F. Ma, 2017, The key to Mn homeostasis in plants: regulation of Mn transporters: *Trends in plant science*, v. 22, no. 3, p. 215–224.
- Stille, P. et al., 2012, The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 344, no. 5, p. 297–311, doi:10.1016/j.crte.2012.04.001.
- Stille, P., F. Gauthier-Lafaye, K. A. Jensen, S. Salah, G. Bracke, R. C. Ewing, D. Louvat, and D. Million, 2003, REE mobility in groundwater proximate to the natural fission reactor at Bangombé (Gabon): *Chemical Geology*, v. 198, no. 3–4, p. 289–304, doi:10.1016/S0009-2541(03)00035-4.
- Su, W., 2009, Economic and policy analysis of China's rare earth industry (in Chinese): Beijing: China Financial and Economic Publishing House.
- Tanaka, T. et al., 2000, JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium: *Chemical Geology*, v. 168, no. 3, p. 279–281, doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4.
-

[illegible]

Conclusions générales

Avec une utilisation mondiale croissante pour des applications variées (nouvelles technologies, énergies vertes, etc.), les terres rares sont devenues des polluants émergents. Ces pollutions peuvent/pourront être d'origine industrielle (ex. rejets dans l'environnement en sortie d'usine), minière ou causées par le stockage inapproprié de produits industriels (ex. aimants à base de néodyme fragiles à la corrosion). Dans ce contexte, ce projet de thèse a cherché à développer un nouvel outil, l'étude du fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd, pour i) apporter un maximum d'éléments pour aider à tracer les pollutions anthropiques de Nd dans l'environnement (chapitre 3) et ii) aider à mieux comprendre comment fonctionne l'accumulation des REEs par les plantes, en particulier les fougères hyperaccumulatrices *Dicranopteris linearis*, dans le but d'appuyer les études de phytoremédiation des sites pollués (chapitre 4).

Pour se faire, le développement d'un protocole d'analyse fiable a été fait de façon méticuleuse (chapitre 2), pour s'assurer de ne pas altérer la composition originelle des échantillons. Les mesures isotopiques ont été effectuées avec un spectromètre de masse MC-ICPMS Neptune par une méthode de bracketing (standard-échantillon-standard), précédées par la séparation chimique par chromatographie sur colonne du Nd des autres éléments présents dans les échantillons.

L'étude des isotopes stables du Nd est un outil très récent, avec peu d'études dans la littérature (figure 12 page 33). Cette thèse (bilan figure 39 page 152) a permis de presque doubler la quantité d'échantillons d'origine anthropique de la littérature (chapitre 3), a enrichi la base de données avec quelques roches sédimentaires supplémentaires, et a mesuré pour la première fois des sols et des échantillons biologiques (fougères, feuilles de pomme, lichen et lentilles d'eau ; chapitre 4).

Les mesures de solutions synthétiques de Nd pur et d'aimants de Nd ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), combinées aux échantillons anthropiques de la littérature, ont été comparées aux roches terrestres (ignées + sédimentaires) de la littérature (chapitre 3). En moyenne, le $\delta^{148}\text{Nd}$ des échantillons anthropiques est différent de celui des roches terrestres de $\sim 0.05\text{‰}$. Les échantillons anthropiques sont caractérisés par une dispersion bien supérieure des valeurs, et possèdent une gamme de variation plus importante (1.45 ‰, contre 0.66 ‰ pour les roches terrestres). Nous avons démontré que le fractionnement dépendant de la masse observé entre les échantillons anthropiques est cinétique, de même que le fractionnement sur colonne chromatographique, alors que dans l'environnement on s'attend majoritairement à un fractionnement à l'équilibre. Ainsi, l'utilisation combinée i) du rapport de l'isotope radiogénique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ($\epsilon^{143}\text{Nd}$, traceur de sources), ii) de la composition des isotopes stables du Nd (δNd , traceur de

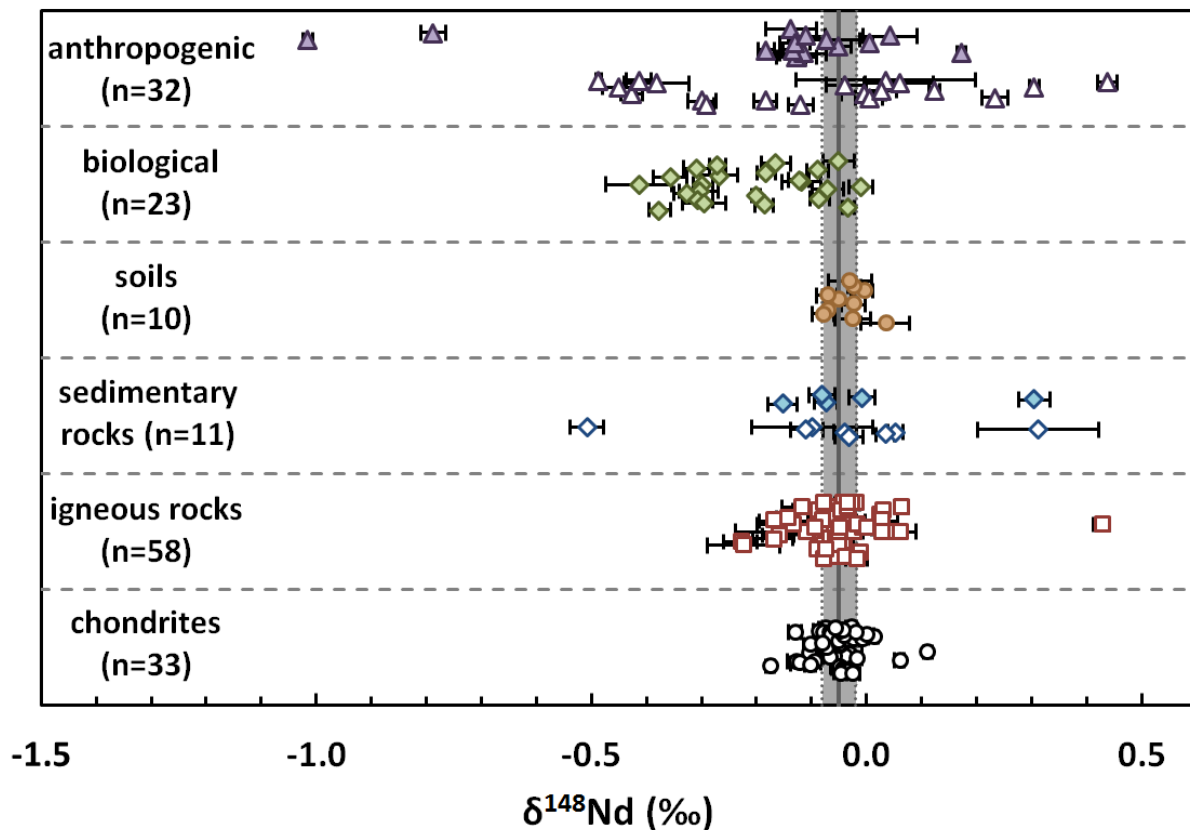


Figure 39: Récapitulatif des échantillons dont les isotopes stables du Nd ont été mesurés. Données de cette thèse: symboles pleins (intérieurs colorés); données de la littérature: symboles vides (intérieurs blancs). Fractionnement des isotopes stables du néodyme ($\delta^{148}\text{Nd}$) en ‰ par rapport au standard de référence JNdi-1. Triangles violets: échantillons d'origine anthropique; cercles noirs: chondrites; losanges bleus: roches sédimentaires; carrés rouges: roches ignées. n est le nombre d'échantillons différents mesurés. Erreurs en 2σ dès que possible (sauf données de Ohno and Hirata (2013) en 2σ : 3 roches sédimentaires et 2 roches ignées).

Parmi les données de cette thèse les 5 échantillons sédimentaires sont les géostandards suivants: JDo-1 (dolomite), JMn-1 (nodules de Mn), BX-N (bauxite), GL-O (glaucinite) et SGR-1 (shale) avec respectivement un $\delta^{148}\text{Nd}$ de 0.304 ± 0.028 ‰ ($n=5$; nombre de mesures répétées), -0.010 ± 0.024 ‰ ($n=7$), -0.154 ± 0.027 ‰ ($n=8$), -0.076 ± 0.022 ‰ ($n=6$), -0.082 ± 0.023 ‰ ($n=8$; 2σ). Le sol nommé "anomalous leached soil", impacté par l'activité minière (cf chapitre 4), est classé ici avec les échantillons anthropiques.

Sources des données de la littérature: Wakaki and Tanaka, 2012; Ma et al., 2013; Ohno and Hirata, 2013; Saji et al., 2016; McCoy-West et al., 2017; McCoy-West, Millet, and Burton, 2020; McCoy-West, Millet, Nowell, et al., 2020. La bande grise verticale correspond à la moyenne des roches terrestres (ignées seulement, $n=58$) de tous les échantillons mesurés par la littérature: $\delta^{148}\text{Nd} = -0.051 \pm 0.031$ ‰ (2σ).

sources et processus) et, iii) du type de fractionnement (cinétique ou à l'équilibre thermodynamique) des isotopes stables du Nd, peut permettre à l'avenir de distinguer le Nd naturel de l'anthropique et de tracer ce Nd anthropique dans l'environnement.

Les mesures de 5 spécimens de fougères *D. linearis*, ainsi que de 3 standards biologiques (lichen, feuilles de pommes et lentilles d'eau) ont permis de déterminer de façon évidente que la biologie peut

fractionner les isotopes stables du Nd (chapitre 4). Ce fractionnement dépendant de la masse est caractérisé par l'enrichissement en isotopes légers dans les parties hautes des fougères par rapport au sol. 3 résultats principaux découlent de cette étude : i) le fractionnement des isotopes stables (δNd) est corrélé au fractionnement des LREEs par rapport aux HREEs pour absolument tous les échantillons mesurés (fougères, lichen, feuilles de pomme, lentilles d'eau et tous les sols) ; ii) la concentration et la distribution des REEs, et le δNd des différentes parties des fougères sont corrélés au manganèse, suggérant un mécanisme de transport des REEs du sol jusqu'aux feuilles similaire à celui du Mn, dans les fougères mais aussi chez d'autres végétaux tels que les pommiers ; iii) la dégradation de l'argile contenue dans les sols, par des processus naturels (ex. biologique) ou anthropiques (activité minière) fractionne les isotopes stables du Nd. En effet pour ce dernier point, on a pu observé une corrélation entre la dégradation de l'argile (kaolinite), sur laquelle les REEs sont massivement adsorbées, et le δNd des sols. Les sols dégradés sont caractérisés par un enrichissement en isotopes légers du Nd, et/ou les sols non dégradés situés en-dessous par un enrichissement en isotopes lourds du Nd (dans lesquels s'adsorbent les REEs préalablement dissoutes au-dessus). En particulier, ce qui peut distinguer la dégradation anthropique des sols par rapport aux dégradations naturelles est que les REEs arrachées aux sols par les acides miniers sont déplacées sur de longues distances pour être récoltées en bas de pente, créant des bilans de masse incomplet lors de l'étude de profil de sols. Alors que les REEs sont connues pour être des éléments très peu mobiles.

Étant donné que ce domaine d'étude est récent, en particulier au niveau des échantillons biologiques, tout reste à faire pour avoir une idée représentative des processus affectant le cycle biogéochimique du néodyme et des REEs dans l'environnement. En particulier, il serait très intéressant de pouvoir suivre l'évolution des isotopes stables du Nd depuis les sols où sont extraites les REEs dans les mines jusqu'à la production des différents produits industriels. Les secrets industriels rendent la tâche difficile. Dans tous les cas, approfondir la compréhension du cycle biogéochimique naturel est essentiel. Est-ce que tous les végétaux fractionnent les isotopes stables du Nd ? Comment et pourquoi ? Les autres organismes vivants en font-ils autant ? Quels sont les processus géologiques qui peuvent fractionner le δNd ? Une fois ces nombreuses réponses obtenues, nous pourrions utiliser le δNd pour tracer certains processus donnés. Par exemple, le Mn n'ayant qu'un seul isotope on ne peut pas mesurer un hypothétique δMn , mais le δNd pourra peut-être aider à comprendre les mécanismes de transport du Mn dans certaines plantes.

Références

- Aide, M., and C. Smith-Aide, 2003, Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis: *Soil Science Society of America Journal*, v. 67, no. 5, p. 1470–1476.
- Albarède, F., 2004, The stable isotope geochemistry of copper and zinc: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 55, no. 1, p. 409–427.
- Ali, A., and G. Srinivasan, 2011, Precise thermal ionization mass spectrometric measurements of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios of Nd separated from geological standards by chromatographic methods: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 299, no. 1, p. 27–34, doi:10.1016/j.ijms.2010.09.014.
- Alonso, E., A. M. Sherman, T. J. Wallington, M. P. Everson, F. R. Field, R. Roth, and R. E. Kirchain, 2012, Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies: *Environmental Science & Technology*, v. 46, no. 6, p. 3406–3414, doi:10.1021/es203518d.
- Andersson, K., R. Dahlqvist, D. Turner, B. Stolpe, T. Larsson, J. Ingri, and P. Andersson, 2006, Colloidal rare earth elements in a boreal river: changing sources and distributions during the spring flood: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 13, p. 3261–3274.
- Andreasen, R., and M. Sharma, 2009, Fractionation and mixing in a thermal ionization mass spectrometer source: Implications and limitations for high-precision Nd isotope analyses: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 285, no. 1–2, p. 49–57, doi:10.1016/j.ijms.2009.04.004.
- Andreasen, R., and M. Sharma, 2006, Solar Nebula Heterogeneity in p-Process Samarium and Neodymium Isotopes: *Science*, v. 314, no. 5800, p. 806, doi:10.1126/science.1131708.
- Attrep, M., and P. K. Kuroda, 1968, Promethium in pitchblende: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 30, no. 3, p. 699–703, doi:10.1016/0022-1902(68)80427-0.
- Banfield, J. F., W. W. Barker, S. A. Welch, and A. Taunton, 1999, Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 96, no. 7, p. 3404–3411.
- Bau, M., 1999, Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 1, p. 67–77, doi:10.1016/S0016-7037(99)00014-9.
- Bau, M., and P. Dulski, 1996, Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 143, no. 1, p. 245–255, doi:10.1016/0012-821X(96)00127-6.
- Bernat, M., 1975, Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin: *Cah. ORSTOM Ser. Geol*, v. 7, p. 65–83.
- Binnemans, K., P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert, 2013, Recycling of rare earths: a critical review: *Journal of Cleaner Production*, v. 51, p. 1–22, doi:10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- Bower, D. M., D. R. Hummer, A. Steele, and A. Kyono, 2015, The Co-Evolution of Fe-Oxides, Ti-Oxides, and Other Microbially Induced Mineral Precipitates In Sandy Sediments: Understanding the Role of Cyanobacteria In Weathering and Early Diagenesis: *Journal of Sedimentary Research*, v. 85, no. 10, p. 1213–1227, doi:10.2110/jsr.2015.76.
- Boyett, M., and A. Gannoun, 2013, Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 121, p. 652–666, doi:10.1016/j.gca.2013.07.036.
- Braun, J.-J., J. Viers, B. Dupré, M. Polve, J. Ndam, and J.-P. Muller, 1998, Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, no. 2, p. 273–299.

Braungardt, C. B., E. P. Achterberg, F. Elbaz-Poulichet, and N. H. Morley, 2003, Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain: *Applied Geochemistry*, v. 18, no. 11, p. 1757–1771, doi:10.1016/S0883-2927(03)00079-9.

Brioschi, L., M. Steinmann, E. Lucot, M. C. Pierret, P. Stille, J. Prunier, and P. M. Badot, 2013, Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE: *Plant and Soil*, v. 366, no. 1–2, p. 143–163, doi:10.1007/s11104-012-1407-0.

Brookins, D. G., 1989, Aqueous geochemistry of rare earth elements: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 21, no. 1, p. 201.

Byrne, R. H., and K.-H. Kim, 1990, Rare earth element scavenging in seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, no. 10, p. 2645–2656, doi:10.1016/0016-7037(90)90002-3.

Calabrese, and Baldwin, 2003a, The Hormetic Dose-Response Model Is More Common than the Threshold Model in Toxicology: *Toxicological Sciences*, v. 71, no. 2, p. 246–250, doi:10.1093/toxsci/71.2.246.

Calabrese, and Baldwin, 2003b, Toxicology rethinks its central belief: *Nature*, v. 421, no. 6924, p. 691–692, doi:10.1038/421691a.

Cantrell, K. J., and R. H. Byrne, 1987, Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, no. 3, p. 597–605, doi:10.1016/0016-7037(87)90072-X.

Carignan, J., P. Hild, G. Mevelle, J. Morel, and D. Yeghicheyan, 2001, Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH: *Geostandards Newsletter*, v. 25, no. 2-3, p. 187–198.

Carlson, R. W., M. Boyet, and M. Horan, 2007, Chondrite Barium, Neodymium, and Samarium Isotopic Heterogeneity and Early Earth Differentiation: *Science*, v. 316, no. 5828, p. 1175, doi:10.1126/science.1140189.

Caro, G., B. Bourdon, J.-L. Birck, and S. Moorbath, 2006, High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 1, p. 164–191, doi:10.1016/j.gca.2005.08.015.

Chakhmouradian, A. R., and F. Wall, 2012, Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more): *Elements*, v. 8, no. 5, p. 333–340.

Chauvel, C., and J. Blichert-Toft, 2001, A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 190, no. 3–4, p. 137–151, doi:10.1016/S0012-821X(01)00379-X.

Chen, J., T. J. Algeo, L. Zhao, Z.-Q. Chen, L. Cao, L. Zhang, and Y. Li, 2015, Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China: *Earth-Science Reviews*, v. 149, p. 181–202, doi:10.1016/j.earscirev.2015.01.013.

Cohn, M., and H. C. Urey, 1938, Oxygen exchange reactions of organic compounds and water: *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, no. 3, p. 679–687.

Davranche, M., O. Pourret, G. Gruau, and A. Dia, 2004, Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, no. 2, p. 271–279, doi:10.1016/j.jcis.2004.04.007.

Davranche, M., O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, D. Jin, and D. Gaertner, 2008, Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption: *Chemical Geology*, v. 247, no. 1–2, p. 154–170, doi:10.1016/j.chemgeo.2007.10.010.

Davranche, M., O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, and M. Le Coz-Bouhnik, 2005, Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect

suppression: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 20, p. 4825–4835, doi:10.1016/j.gca.2005.06.005.

Deming, J. W., and J. A. Baross, 1993, The Early Diagenesis of Organic Matter: Bacterial Activity, in M. H. Engel, and S. A. Macko, eds., *Organic Geochemistry: Principles and Applications*: Boston, MA, Springer US, p. 119–144, doi:10.1007/978-1-4615-2890-6_5.

DePaolo, D. J., and G. J. Wasserburg, 1976, Nd isotopic variations and petrogenetic models: *Geophysical Research Letters*, v. 3, no. 5, p. 249–252, doi:10.1029/GL003i005p00249.

Dia, A., G. Gruau, G. Olivé-Lauquet, C. Riou, J. Molénat, and P. Curmi, 2000, The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, no. 24, p. 4131–4151, doi:10.1016/S0016-7037(00)00494-4.

Ding, S., T. Liang, C. Zhang, Z. Huang, Y. Xie, and T. Chen, 2006, Fractionation mechanisms of rare earth elements (REEs) in hydroponic wheat: an application for metal accumulation by plants: *Environmental science & technology*, v. 40, no. 8, p. 2686–2691.

Ding, S., T. Liang, C. Zhang, J. Yan, and Z. Zhang, 2005, Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation: *Journal of Experimental Botany*, v. 56, no. 420, p. 2765–2775, doi:10.1093/jxb/eri270.

Dodson, M. H., 1963, A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I-General first-order algebraic solutions: *Journal of Scientific Instruments*, v. 40, no. 6, p. 289.

Dou, Y., S. Yang, X. Shi, P. D. Clift, S. Liu, J. Liu, C. Li, L. Bi, and Y. Zhao, 2016, Provenance weathering and erosion records in southern Okinawa Trough sediments since 28ka: Geochemical and Sr–Nd–Pb isotopic evidences: *Chemical Geology*, v. 425, p. 93–109, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.01.029.

Doucélance, R., N. Bellot, M. Boyet, T. Hammouda, and C. Bosq, 2014, What coupled cerium and neodymium isotopes tell us about the deep source of oceanic carbonatites: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 407, p. 175–186, doi:10.1016/j.epsl.2014.09.042.

Ducklow, H. W., D. K. Steinberg, and K. O. Buesseler, 2001, Upper ocean carbon export and the biological pump: *Oceanography*, v. 14, no. 4, p. 50–58.

Dulski, P., 1994, Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 350, no. 4, p. 194–203, doi:10.1007/BF00322470.

Dutta, T., K.-H. Kim, M. Uchimiya, E. E. Kwon, B.-H. Jeon, A. Deep, and S.-T. Yun, 2016, Global demand for rare earth resources and strategies for green mining: *Environmental Research*, v. 150, p. 182–190, doi:10.1016/j.envres.2016.05.052.

Elderfield, H., R. Upstill-Goddard, and E. R. Sholkovitz, 1990, The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, no. 4, p. 971–991, doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K.

Epstein, S., and T. Mayeda, 1953, Variation of O18 content of waters from natural sources: *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 4, no. 5, p. 213–224.

Farhat, A., F. Ahmad, and H. Arafat, 2013, Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review: Removal of Boron from Seawater, Geothermal Water and Wastewater, v. 310, p. 9–17, doi:10.1016/j.desal.2011.12.020.

Fekiacova, Z., S. Cornu, and S. Pichat, 2015, Tracing contamination sources in soils with Cu and Zn isotopic ratios: *Science of the Total Environment*, v. 517, p. 96–105.

Frank, M., 2002, Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input: Reviews of Geophysics, v. 40, no. 1, doi:10.1029/2000RG000094.

Freslon, N. et al., 2014, Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 140, p. 177–198, doi:10.1016/j.gca.2014.05.016.

Frietsch, R., and J.-A. Perdahl, 1995, Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types: *Ore Geology Reviews*, v. 9, no. 6, p. 489–510.

Galy, A., N. S. Belshaw, L. Halicz, and R. K. O’Nions, 2001, High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 208, no. 1, p. 89–98, doi:10.1016/S1387-3806(01)00380-3.

Gannoun, A., M. Boyet, H. Rizo, and A. El Goresy, 2011, ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ^{142}Nd in the solar nebula: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 108, no. 19, p. 7693, doi:10.1073/pnas.1017332108.

Goldschmidt, V. M., 1937, The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.: *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, no. 0, p. 655–673, doi:10.1039/JR9370000655.

Goldstein, S. J., and S. B. Jacobsen, 1987, The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater: *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, v. 66, no. 3–4, p. 245–272.

Grousset, F. E., P. E. Biscaye, A. Zindler, J. Prospero, and R. Chester, 1988, Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 87, no. 4, p. 367–378.

Grybos, M., M. Davranche, G. Gruau, and P. Petitjean, 2007, Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, no. 2, p. 490–501, doi:10.1016/j.jcis.2007.04.062.

Guéguen, F., P. Stille, M. Lahd Geagea, T. Perrone, and F. Chabaux, 2012, Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring – Part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing: *Chemosphere*, v. 86, no. 6, p. 641–647, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.008.

Halicz, L., A. Galy, N. S. Belshaw, and R. Keith O’Nions, 1999, High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS): *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 14, no. 12, p. 1835–1838, doi:10.1039/A906422B.

Hamilton, P. J., R. K. O’Nions, D. Bridgwater, and A. Nutman, 1983, Sm-Nd studies of Archaean metasediments and metavolcanics from West Greenland and their implications for the Earth’s early history: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 62, no. 2, p. 263–272, doi:10.1016/0012-821X(83)90089-4.

Haxel, G. B., J. B. Hedrick, G. J. Orris, P. H. Stauffer, and J. W. Hendley II, 2002, Rare earth elements: critical resources for high technology, USGS 2327–6932.

Hayashi, T., M. Tanimizu, and T. Tanaka, 2004, Origin of negative Ce anomalies in Barberton sedimentary rocks, deduced from La–Ce and Sm–Nd isotope systematics: *Precambrian Research*, v. 135, no. 4, p. 345–357, doi:10.1016/j.precamres.2004.09.004.

Hayles, J. A., X. Cao, and H. Bao, 2017, The statistical mechanical basis of the triple isotope fractionation relationship: *Geochemical Perspectives Letters*, v. 3, no. 0, p. 1–11, doi:10.7185/geochemlet.1701.

Hein, C. J., V. Galy, A. Galy, C. France-Lanord, H. Kudrass, and T. Schwenk, 2017, Post-glacial climate forcing of surface processes in the Ganges–Brahmaputra river basin and implications for carbon sequestration: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 478, p. 89–101.

Henderson, P., 1984, Rare earth elements geochemistry. *Developments in Geochemistry*.: Amsterdam, 510 p.

- Horwitz, E. P., and C. A. A. Bloomquist, 1975, Chemical separations for super-heavy element searches in irradiated uranium targets: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 37, no. 2, p. 425–434, doi:10.1016/0022-1902(75)80350-2.
- Jahn, B.-M., J. Bernard-Griffiths, R. Charlot, J. Cornichet, and F. Vidal, 1980, Nd and Sr isotopic compositions and REE abundances of cretaceous MORB (Holes 417D and 418A, Legs 51, 52 and 53): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 48, no. 1, p. 171–184, doi:10.1016/0012-821X(80)90180-6.
- Kanazawa, Y., and M. Kamitani, 2006, Rare earth minerals and resources in the world: *Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan* *Proceedings of Rare Earths'04*, v. 408–412, p. 1339–1343, doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.033.
- Khatiwala, S. P., R. G. Fairbanks, and R. W. Houghton, 1999, Freshwater sources to the coastal ocean off northeastern North America: Evidence from H₂ 18O/H₂ 16O: *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 104, no. C8, p. 18241–18255.
- Kikuchi, M., H. Hidaka, and K. Horie, 2008, Geochemical behavior of radionuclides in highly altered zircon above the Bangombé natural fission reactor, Gabon: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 33, no. 14–16, p. 978–982, doi:10.1016/j.pce.2008.05.009.
- Kimball, B. E., R. Mathur, A. C. Dohnalkova, A. J. Wall, R. L. Runkel, and S. L. Brantley, 2009, Copper isotope fractionation in acid mine drainage: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 5, p. 1247–1263, doi:10.1016/j.gca.2008.11.035.
- Kossert, K., G. Jörg, O. Nähle, and C. L. v. Gostonski, 2009, High-precision measurement of the half-life of ¹⁴⁷Sm: *Applied Radiation and Isotopes*, v. 67, no. 9, p. 1702–1706, doi:10.1016/j.apradiso.2009.03.013.
- Kulaksız, S., and M. Bau, 2013, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 362, p. 43–50, doi:10.1016/j.epsl.2012.11.033.
- Kulaksız, S., and M. Bau, 2011, Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities: *Sources, Transport and Fate of Trace and Toxic Elements in the Environment – IAGS 2009*, v. 26, no. 11, p. 1877–1885, doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.011.
- Labrecque, C., P. J. Lebed, and D. Larivière, 2016, Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-MS/MS: *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 155–156, p. 15–22, doi:10.1016/j.jenvrad.2016.02.002.
- Laveuf, C., and S. Cornu, 2009, A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes: *Geoderma*, v. 154, no. 1–2, p. 1–12, doi:10.1016/j.geoderma.2009.10.002.
- Liang, T., S. Ding, W. Song, Z. Chong, C. Zhang, and H. Li, 2008, A review of fractionations of rare earth elements in plants: *Journal of Rare Earths*, v. 26, no. 1, p. 7–15, doi:10.1016/S1002-0721(08)60027-7.
- Lind, C. J., and J. D. Hem, 1975, Effects of organic solutes on chemical reactions of aluminum. *Chemistry of aluminum in natural water: Geol. Surv. Water-Supply Pap. (U.S.); (United States)*.
- Ling, Q., and C. Liu, 2002, Review of rare earths and fluid-rock interaction: *Journal of Rare Earths*, v. 20, no. 6, p. 570–578.
- Liu, S.-A., F.-Z. Teng, S. Li, G.-J. Wei, J.-L. Ma, and D. Li, 2014, Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 146, p. 59–75, doi:10.1016/j.gca.2014.09.040.
- Long, K. R., B. S. Van Gosen, N. K. Foley, and D. Cordier, 2010, *The geology of rare earth elements: Republished From: The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States. USGS Scientific Investigations Report.*

Luais, B., P. Telouk, and F. Albarède, 1997, Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, no. 22, p. 4847–4854, doi:10.1016/S0016-7037(97)00293-7.

Lugmair, G. W., and K. Marti, 1978, Lunar initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: differential evolution of the lunar crust and mantle: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 39, no. 3, p. 349–357.

Lugmair, G. W., N. B. Scheinin, and K. Marti, 1975, Sm-Nd age and history of Apollo 17 basalt 75075-Evidence for early differentiation of the lunar exterior, *in* Lunar and Planetary Science Conference Proceedings: p. 1419–1429.

Lv, Y., S.-A. Liu, J.-M. Zhu, and S. Li, 2016, Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China: *Chemical Geology*, v. 445, p. 24–35, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.01.016.

Ma, J., G. Wei, Y. Liu, Z. Ren, Y. Xu, and Y. Yang, 2013, Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, no. 12, p. 1926–1931, doi:10.1039/C3JA50229E.

Mac Innes, M., M. B. Chadwick, and T. Kawano, 2011, Fission Product Yields for 14 MeV Neutrons on ^{235}U , ^{238}U and ^{239}Pu : Special Issue on ENDF/B-VII.1 Library, v. 112, no. 12, p. 3135–3152, doi:10.1016/j.nds.2011.11.009.

Maréchal, C. N., P. Télouk, and F. Albarède, 1999, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry: *Chemical geology*, v. 156, no. 1–4, p. 251–273.

Martell, A. E., and R. M. Smith, 1977, Critical stability constants. Vol. 3. Other organic ligands. Plenum Press, New York.: Critical stability constants. Vol. 3. Other organic ligands. Plenum Press, New York.

Masuda, A., and S. Nagasawa, 1975, Rocks with negative cerium anomalies, dredged from Shatsky Rise: *Geochemical Journal*, v. 9, no. 4, p. 227–233.

McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, and K. Burton, 2020, The neodymium stable isotope composition of the oceanic crust: reconciling the mismatch between erupted mid-ocean ridge basalts and lower crustal gabbros.: *Frontiers in earth science.*, v. 8, p. 25.

McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, and K. W. Burton, 2017, The neodymium stable isotope composition of the silicate Earth and chondrites: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 480, no. Supplement C, p. 121–132, doi:10.1016/j.epsl.2017.10.004.

McCoy-West, A. J., M.-A. Millet, G. Nowell, O. Nebel, and K. W. Burton, 2020, Simultaneous measurement of neodymium stable and radiogenic isotopes from a single aliquot using a double spike: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

McCulloch, M. T., and G. J. Wasserburg, 1978, Barium and neodymium isotopic anomalies in the Allende meteorite: *Astrophysical Journal Letters*, v. 220, no. 2, p. L15–L19.

McLennan, S. M., 2001, Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 2, no. 4.

Michard, A., P. Gurriet, M. Soudant, and F. Albarede, 1985, Nd isotopes in French Phanerozoic shales: external vs. internal aspects of crustal evolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, no. 2, p. 601–610, doi:10.1016/0016-7037(85)90051-1.

Miley, H. S., R. J. Arthur, E. A. Lepel, S. L. Pratt, and C. W. Thomas, 2001, Evaluation of fission product isotopes for field or laboratory detection: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, no. 3, p. 651–656, doi:10.1023/A:1010628325496.

Moody, J. R., and R. M. Lindstrom, 1977, Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples: *Analytical Chemistry*, v. 49, no. 14, p. 2264–2267, doi:10.1021/ac50022a039.

Moynier, F., D. Vance, T. Fujii, and P. Savage, 2017, The isotope geochemistry of zinc and copper: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 82, no. 1, p. 543–600.

- Newman, K., 2012, Effects of the sampling interface in MC-ICP-MS: Relative elemental sensitivities and non-linear mass dependent fractionation of Nd isotopes: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 27, no. 1, p. 63–70.
- Nozaki, Y., D. Lerche, D. S. Alibo, and M. Tsutsumi, 2000, Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, no. 23, p. 3975–3982, doi:10.1016/S0016-7037(00)00472-5.
- Ohno, T., and T. Hirata, 2013, Determination of Mass-Dependent Isotopic Fractionation of Cerium and Neodymium in Geochemical Samples by MC-ICPMS: *Analytical Sciences*, v. 29, no. 1, p. 47–53, doi:10.2116/analsci.29.47.
- Ohta, A., and I. Kawabe, 2001, REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, no. 5, p. 695–703, doi:10.1016/S0016-7037(00)00578-0.
- O’nions, R. K., P. J. Hamilton, and N. M. Evensen, 1977, Variations in ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios in oceanic basalts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 34, no. 1, p. 13–22.
- Ouyang, J., X. Wang, B. Zhao, X. Yuan, and Y. Wang, 2003, Effects of rare earth elements on the growth of *Cistanche deserticola* cells and the production of phenylethanoid glycosides: *Journal of Biotechnology*, v. 102, no. 2, p. 129–134, doi:10.1016/S0168-1656(03)00019-1.
- Pagano, G., M. Guida, F. Tommasi, and R. Oral, 2015, Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 115, p. 40–48, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.01.030.
- Papanastassiou, D. A., D. J. DePaolo, and G. J. Wasserburg, 1977, Rb-Sr and Sm-Nd chronology and genealogy of mare basalts from the Sea of Tranquility, in *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*: p. 1639–1672.
- Paul, J., and G. Campbell, 2011, Investigating rare earth element mine development in EPA region 8 and potential environmental impacts: A National Service Center for Environmental Publications.
- Peterson, B. J., and B. Fry, 1987, Stable isotopes in ecosystem studies: *Annual review of ecology and systematics*, v. 18, no. 1, p. 293–320.
- Picard, S., C. Lécuyer, J.-A. Barrat, J.-P. Garcia, G. Dromart, and S. M. Sheppard, 2002, Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England): *Chemical Geology*, v. 186, no. 1, p. 1–16.
- Piepgas, D. J., G. J. Wasserburg, and E. J. Dasch, 1979, The isotopic composition of Nd in different ocean masses: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 45, no. 2, p. 223–236, doi:10.1016/0012-821X(79)90125-0.
- Pin, C., and J. F. S. Zalduegui, 1997, Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks: *Analytica Chimica Acta*, v. 339, no. 1, p. 79–89, doi:10.1016/S0003-2670(96)00499-0.
- Pokrovsky, O. S., and J. Schott, 2002, Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia): *Chemical Geology*, v. 190, no. 1–4, p. 141–179.
- Pokrovsky, O. S., J. Schott, and B. Dupré, 2006, Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 13, p. 3239–3260.
- Posth, N. R., D. E. Canfield, and A. Kappler, 2014, Biogenic Fe(III) minerals: From formation to diagenesis and preservation in the rock record: *Earth-Science Reviews*, v. 135, p. 103–121, doi:10.1016/j.earscirev.2014.03.012.
- Pourret, O., M. Davranche, G. Gruau, and A. Dia, 2007, Rare earth elements complexation with humic acid: *Chemical Geology*, v. 243, no. 1, p. 128–141.

Rizo, H., M. Boyet, J. Blichert-Toft, J. O'Neil, M. T. Rosing, and J.-L. Paquette, 2012, The elusive Hadean enriched reservoir revealed by ^{142}Nd deficits in Isua Archaean rocks: *Nature*, v. 491, p. 96.

Roy-Barman, M., and C. Jeandel, 2011, *Géochimie marine. Circulation océanique, cycle du carbone et changement climatique*: Minster Jean-François, 362 p.

Ruben, S., M. Randall, M. Kamen, and J. L. Hyde, 1941, Heavy oxygen (O^{18}) as a tracer in the study of photosynthesis: *Journal of the American Chemical Society*, v. 63, no. 3, p. 877–879.

Rudge, J. F., B. C. Reynolds, and B. Bourdon, 2009, The double spike toolbox: *Chemical Geology*, v. 265, no. 3, p. 420–431, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.05.010.

Saji, N. S., D. Wielandt, C. Paton, and M. Bizzarro, 2016, Ultra-high-precision Nd-isotope measurements of geological materials by MC-ICPMS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 31, no. 7, p. 1490–1504, doi:10.1039/C6JA00064A.

Shannon, R. t, 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides: *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, v. 32, no. 5, p. 751–767.

Sharma, M., and C. Chen, 2004, Neodymium isotope fractionation in the mass spectrometer and the issue of ^{142}Nd anomalies in early Archean rocks: The First Billion Years - Selected Papers Presented at the 13th V.M. Goldschmidt Conference, Kurashiki, Japan, v. 135, no. 4, p. 315–329, doi:10.1016/j.precamres.2004.09.003.

Sholkovitz, E. R., and H. Elderfield, 1988, Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay: *Global Biogeochemical Cycles*, v. 2, no. 2, p. 157–176, doi:10.1029/GB002i002p00157.

Stanley, J. K., and R. H. Byrne, 1990, The influence of solution chemistry on REE uptake by *Ulva lactuca* L. in seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, no. 6, p. 1587–1595, doi:10.1016/0016-7037(90)90393-Y.

Steinmann, M., and P. Stille, 2008, Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic–granitic catchment basin (Massif Central, France): *Chemical Geology*, v. 254, no. 1–2, p. 1–18, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.04.004.

Stille, P., F. Gauthier-Lafaye, K. A. Jensen, S. Salah, G. Bracke, R. C. Ewing, D. Louvat, and D. Million, 2003, REE mobility in groundwater proximate to the natural fission reactor at Bangombé (Gabon): *Chemical Geology*, v. 198, no. 3–4, p. 289–304, doi:10.1016/S0009-2541(03)00035-4.

Summers, A. O., 2009, Damage control: regulating defenses against toxic metals and metalloids: *Cell Regulation*, v. 12, no. 2, p. 138–144, doi:10.1016/j.mib.2009.02.003.

Tanaka, T. et al., 2000, JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium: *Chemical Geology*, v. 168, no. 3, p. 279–281, doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4.

Tanimizu, M., 2000, Geophysical determination of the ^{138}La β -decay constant: *Physical Review C*, v. 62, no. 1, p. 017601, doi:10.1103/PhysRevC.62.017601.

Thompson, L. C., 1964, Complexes of the rare earths. VIII. Picolinic acid: *Inorganic Chemistry*, v. 3, no. 9, p. 1319–1321.

Tyler, G., 2004a, Ionic charge, radius, and potential control root/soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol: *Science of The Total Environment*, v. 329, no. 1–3, p. 231–239, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.03.004.

Tyler, G., 2004b, Rare earth elements in soil and plant systems - A review: *Plant and Soil*, v. 267, no. 1–2, p. 191–206, doi:10.1007/s11104-005-4888-2.

Upadhyay, D., E. E. Scherer, and K. Mezger, 2008, Fractionation and mixing of Nd isotopes during thermal ionization mass spectrometry: implications for high precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ analyses: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 23, no. 4, p. 561–568, doi:10.1039/B715585A.

Van Gosen, B. S., P. L. Verplanck, K. R. Long, J. Gambogi, and R. R. Seal, 2014, The rare-earth elements—Vital to modern technologies and lifestyles, 2: U.S. Geological Survey.

- Vance, D., and M. Thirlwall, 2002, An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes: *Chemical Geology*, v. 185, no. 3–4, p. 227–240.
- Verplanck, P. L., H. E. Taylor, D. K. Nordstrom, and L. B. Barber, 2005, Aqueous Stability of Gadolinium in Surface Waters Receiving Sewage Treatment Plant Effluent, Boulder Creek, Colorado: *Environmental Science & Technology*, v. 39, no. 18, p. 6923–6929, doi:10.1021/es048456u.
- Viers, J., B. Dupré, M. Polvé, J. Schott, J.-L. Dandurand, and J.-J. Braun, 1997, Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters: *Chemical Geology*, v. 140, no. 3, p. 181–206, doi:10.1016/S0009-2541(97)00048-X.
- Wakaki, S., and T. Tanaka, 2012, Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 323–324, p. 45–54, doi:10.1016/j.ijms.2012.06.019.
- Wakaki, S., and T. Tanaka, 2016, Stable Sm isotopic analysis of terrestrial rock samples by double-spike thermal ionization mass spectrometry: *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 407, p. 22–28, doi:10.1016/j.ijms.2016.06.010.
- Walker, J. B., and G. R. Choppin, 1967, Thermodynamic Parameters of Fluoride Complexes of the Lanthanides, a chapter in the *Lanthanide/Actinide Chemistry: Advances in Chemistry Series*, v. 71, p. 127.
- Wang, Z., X. Shan, and S. Zhang, 2001, Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil: *Analytica Chimica Acta*, v. 441, no. 1, p. 147–156, doi:10.1016/S0003-2670(01)01093-5.
- Wang, N., C. Wang, X. Bao, Y. Li, L. Tian, H. Zou, and X. Wang, 2011, Toxicological effects and risk assessment of lanthanum ions on leaves of *Vicia faba* L. seedlings: *Journal of Rare Earths*, v. 29, no. 10, p. 997–1003, doi:10.1016/S1002-0721(10)60585-6.
- Wasserburg, G. J., S. B. Jacobsen, D. J. DePaolo, M. T. McCulloch, and T. Wen, 1981, Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, no. 12, p. 2311–2323, doi:10.1016/0016-7037(81)90085-5.
- Weber, R. J., and D. J. Reisman, 2012, Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues: US EPA Region.
- Weinstein, C., F. Moynier, K. Wang, R. Paniello, J. Foriel, J. Catalano, and S. Pichat, 2011, Isotopic fractionation of Cu in plants: *Chemical Geology*, v. 286, no. 3–4, p. 266–271.
- White, W. M., F. Albarède, and P. Télouk, 2000, High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS: *Chemical Geology*, v. 167, no. 3–4, p. 257–270.
- Wytenbach, A., V. Furrer, P. Schleppi, and L. Tobler, 1998, Rare earth elements in soil and in soil-grown plants: *Plant and Soil*, v. 199, no. 2, p. 267–273, doi:10.1023/A:1004331826160.
- Xu, L., Z. Hu, W. Zhang, L. Yang, Y. Liu, S. Gao, T. Luo, and S. Hu, 2015, In situ Nd isotope analyses in geological materials with signal enhancement and non-linear mass dependent fractionation reduction using laser ablation MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 30, no. 1, p. 232–244, doi:10.1039/C4JA00243A.
- Yang, L., 2009, Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review: *Mass Spectrometry Reviews*, v. 28, no. 6, p. 990–1011, doi:10.1002/mas.20251.
- Yang, Y.-H., Z.-Y. Chu, F.-Y. Wu, L.-W. Xie, and J.-H. Yang, 2011, Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, no. 6, p. 1237–1244, doi:10.1039/C1JA00001B.
- Yang, Y., H. Zhang, L. Xie, and F. Wu, 2008, Accurate measurement of neodymium isotopic composition using Neptune MC-ICP-MS: *Frontiers of Chemistry in China*, v. 3, no. 1, p. 94–98.

Young, E. D., A. Galy, and H. Nagahara, 2002, Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, no. 6, p. 1095–1104, doi:10.1016/S0016-7037(01)00832-8.

Titre / Title :

Fractionnement anthropique et naturel des isotopes stables du néodyme (Nd) dans l'environnement

Anthropogenic and natural fractionation of stable neodymium (Nd) isotopes in the environment

✂ Résumé de la thèse ✂

Avec une utilisation mondiale croissante pour des applications variées (nouvelles technologies, énergies vertes, etc.), les terres rares (REEs pour 'rare earth elements') sont devenues des polluants émergents. Ces pollutions peuvent/pourront être d'origine industrielle (ex. rejets dans l'environnement en sortie d'usine), minière, ou causées par le stockage inapproprié de produits industriels (ex. aimants à base de néodyme (Nd) fragiles à la corrosion). Dans ce contexte, [ce projet de thèse a cherché à développer un nouvel outil : l'étude du fractionnement dépendant de la masse des isotopes du Nd \(\$\delta\text{Nd}\$ en ‰\)](#). Les objectifs de ce projet ont été **i)** d'apporter un maximum d'éléments pour [aider à tracer les pollutions anthropiques de Nd dans l'environnement](#) et **ii)** [d'aider à mieux comprendre comment fonctionne l'accumulation des REEs par les plantes](#), en particulier les fougères hyperaccumulatrices *Dicranopteris linearis*, dans le but d'appuyer les études de phytoremédiation des sites pollués.

Le δNd de matériels anthropiques (solutions synthétiques de Nd pur et aimants industriels $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) a été mesuré (gamme de variation de 1,45 ‰ en $\delta^{148}\text{Nd}$, littérature incluse) et comparé à la signature des roches terrestres de la littérature (gamme de 0,66 ‰). Les résultats montrent que l'utilisation combinée i) du rapport de l'isotope radiogénique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ($\epsilon^{143}\text{Nd}$, traceur de sources), ii) de la composition des isotopes stables du Nd (δNd , traceur de sources et processus) et, iii) du type de fractionnement (cinétique ou à l'équilibre thermodynamique) des isotopes stables du Nd, peut [permettre à l'avenir de distinguer le Nd naturel du Nd anthropique et de tracer ce Nd anthropique dans l'environnement](#).

La mesure du δNd de 5 spécimens de fougères *D. linearis*, ainsi que de 3 standards biologiques (lichen, feuilles de pommes et lentilles d'eau) a permis de déterminer de façon évidente que [la biologie peut fractionner les isotopes stables du Nd](#). Les valeurs extrêmes en $\delta^{148}\text{Nd}$, parmi les échantillons biologiques, sont $-0,415 \pm 0,060$ ‰ et $-0,011 \pm 0,022$ ‰ (2 σ mean), respectivement pour l'une des pétioles des fougères et pour les lentilles d'eau. Trois résultats principaux en découlent : i) le fractionnement des isotopes stables (δNd) est corrélé au fractionnement des REEs légères par rapport aux REEs lourdes pour tous les échantillons mesurés (fougères, lichen, feuilles de pomme, lentilles d'eau et tous les sols) ; ii) le transport et la distribution du Nd (et des REEs) dans les différentes parties des fougères sont corrélés à ceux du manganèse (Mn), suggérant un mécanisme de transport similaire des REEs et du Mn, pour les fougères mais aussi chez d'autres végétaux comme les pommiers ; iii) la dégradation de l'argile, sur laquelle les REEs sont massivement adsorbées dans les sols étudiés, peut induire le fractionnement des isotopes stables du Nd des sols, que ce soit une dégradation causée par des processus naturels (ex. biologie) ou anthropiques (extraction des REEs avec des acides miniers).

Mots-clés : Fractionnement; Isotopes stables; Terres rares; Néodyme; Environnement; Traçage de pollution; Aimants; Plantes; Sols.

✂ Abstract of the thesis ✂

With the worldwide growing demand for various applications (new technologies, green energies, etc.), rare earth elements (REEs) are now considered as emerging pollutants. These pollutions are/will be of industrial origin (e.g. industrial wastes), of mining origin, or caused by the inappropriate storage of industrial products (e.g. neodymium (Nd) magnets fragile against corrosion). In this context, [this PhD project aims to develop a new tool: the study of the mass-dependent isotopic fractionation of Nd \(\$\delta\text{Nd}\$ in ‰\)](#). The goals of this work were to **i)** bring the maximum of information in order to [help to identify and trace anthropogenic Nd in the environment](#), and **ii)** [help the understanding of how plants accumulate REEs](#), especially the hyperaccumulator *Dicranopteris linearis* ferns, in order to support the studies about the phytoremediation of polluted areas.

The δNd of anthropogenic materials (pure Nd synthetic solutions, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ industrial magnets; $\delta^{148}\text{Nd}$ range of 1.45 ‰, literature included) was compared to the signature of natural terrestrial rocks of the literature ($\delta^{148}\text{Nd}$ range of 0.66 ‰). Our results show that the use together of i) the ^{143}Nd radiogenic isotope ($\epsilon^{143}\text{Nd}$, tracer of sources), ii) the stable Nd isotopic composition of Nd (δNd , tracer of sources and processes) and, iii) the kind of stable Nd isotopic fractionation (kinetic or thermodynamic equilibrium), could [allow the distinction of the natural from the anthropogenic Nd, and to trace the anthropogenic Nd in the environment](#).

The measurement of the δNd of 5 *D. linearis* fern specimens, and of 3 biological standards (lichen, apple leaves and duck weed) allowed discovering that [biology can fractionate the stable Nd isotopes](#). Extreme $\delta^{148}\text{Nd}$ values are -0.415 ± 0.060 ‰ and -0.011 ± 0.022 ‰ (2 σ mean), respectively for one of the fern petiole and the duck weed. Three principal results were obtained: i) the δNd fractionation is correlated to the fractionation of the light REEs than the heavy REEs for all the studied samples (ferns, lichen, apple leaves, duck weed and all soil materials); ii) the distribution and transport of Nd (and REEs) in the different parts of ferns are correlated to those of manganese (Mn), suggesting similar transport mechanisms for REEs and Mn, for ferns but also for other plants as apple trees; iii) the degradation of clay minerals, on which REEs are mostly adsorbed in the studied soils, can induce the fractionation of stable Nd isotopes, from natural processes (e.g. biological) or anthropogenic processes (REEs mining acidic extraction).

Keywords: Fractionation; Stable isotopes; Rare earth elements; Neodymium; Environment; Tracing pollution; Magnets; Plants; Soils.