

Cristallochimie du chrome le long d'un profil d'altération développé sur roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie

Fandeur Dik¹, **Juillot Farid**¹, **Fritsch Emmanuel**¹, **Ambrosi Jean-Paul**², **Fialin Michel**³, **Couffignal Frédéric**³, **Olivi Luca**⁴ et **Cognigni Andréa**⁴

¹ IMPMC- Université Paris 6 et 7 – IGP - UMR CNRS 7590

² Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement (CEREGE), Pôle d'activité de l'Arbois, BP80, 13545 Aix en Provence Cedex 4

³ Centre de Microanalyse CAMPARIS-CNRS, Université Paris 6

⁴ ELETTRA, AREA Science Park 34012 Basovizza, Trieste, Italie

Introduction

Un tiers de la superficie de la Nouvelle-Calédonie est recouverte par des massifs péridotitiques (Latham, 1986). Compte tenu du climat tropical qui sévit dans cette région du globe, les sols issus de l'altération de ces massifs sont extrêmement appauvris en éléments alcalins et en silice et particulièrement enrichis en éléments résiduels, tels le fer et le manganèse. D'autres éléments d'intérêt économique, tels le vanadium, le chrome, le cobalt et le nickel s'accumulent également fortement dans les formations résiduelles et constituent ainsi des gisements particulièrement intéressants (Schwertmann, 1986; Quantin, 2002). Parmi ces éléments, le chrome présente un caractère potentiellement toxique très important car il est reconnu comme cancérigène par l'IARC. La toxicité de cet élément pour l'environnement peut varier fortement en fonction de l'état redox et de la nature des phases porteuses. D'un côté, le Cr VI+ hautement toxique et très soluble, peut être réduit en Cr III+ par le biais de la matière organique, des oxydes et/ou des sulfures de Fe II+ (Fendorf, 1995). D'un autre côté, le chrome III+, peu toxique et peu soluble car fortement adsorbé sur la surface des oxydes de fer (Fendorf, 1995 ; Becquer, 2003), peut être oxydé en Cr VI+ par les oxydes de manganèse. La concentration moyenne en chrome dans les sols de Nouvelle-Calédonie pouvant dépasser les 10.000 mg/kg (Becquer, 2003 ; Fandeur, 2005), comparativement à celle de la croûte continentale (environ 100 mg/kg ; Nriagu, 1988), l'impact potentiel de cet élément sur la qualité de l'environnement néo-calédonien ne peut pas être négligé. L'objectif de cette étude était ainsi de tenter de suivre l'évolution cristallochimique du chrome le long d'une séquence d'altération afin de mieux comprendre le comportement de cet élément au cours de l'altération des roches ultrabasiques et de mieux estimer les risques associés à sa présence dans les ophiolites néo-calédoniennes.

Matériels et méthodes

Le site d'échantillonnage se localise au N-W de l'île de Grande-Terre, sur le massif du Koniombo (20°59'S, 164°49'), au bas du versant de la Pandanus (Perrier, 2005). L'échantillonnage se compose de sept échantillons (un échantillon de roche mère, et six échantillons issus du profil d'altération) prélevés le long d'une fosse. L'analyse chimique totale (SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, CaO, Na₂O, MnO, P₂O₅, Ni, Co, Zn, Cu, Cr, V) de ces échantillons a été réalisée par ICP-OES (Perkin Elmer : optima 3300 DV), après fusion alcaline (lithium tétraborate) au CEREGE à Aix-en-Provence (France). Des analyses à micro-échelle sur lames minces ont également été réalisées par microsonde électronique au centre CAMPARIS avec l'aide de Michel Fialin et Frédéric Couffignal (Université Paris 6 et 7) sur un appareil de type CAMECA SX50 (15kV et 30nA). La composition minéralogique des échantillons a été obtenue par Diffraction des Rayons X (DRX) à l'IMPMC sur un appareil PHILLIPS PW 1730 (radiation K α du Co, à 40kV-30 mA) pour des angles 2 θ compris entre 3-90°, pas de 0,03°, et un temps de comptage de 15s/pas. L'analyse quantitative de ces

diffractogrammes de rayons X a été réalisée par la méthode de Rietveld (Berar, 1990). Les différents paramètres structuraux utilisés ont été extraits des références bibliographiques suivantes : goethite (Szytula et al, 1980), hématite (Blake et al, 1966), chromite (Hill et al, 1979). Enfin, le degré d'oxydation du chrome dans les échantillons a été suivi par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) sur la ligne XAFS de l'installation de rayonnement synchrotron de Trieste (Italie), avec l'aide de Luca de Olivi et Andréa Cognigni. Ces expériences ont été réalisées en transmission à température ambiante et dans une gamme d'énergie centrée sur la région du seuil d'absorption du chrome (6000 eV) afin de déceler l'éventuelle présence de Cr(VI+) par un pré-pic localisé vers 5993eV.

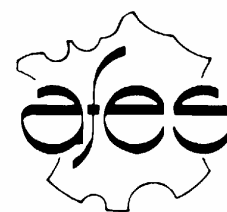
Résultats et Discussion

Les analyses chimiques révèlent deux ensembles pédologiques bien distincts : à la base, un horizon riche en Mg et Si et appauvrie en Fe, Mn et Cr qualifié de "roche mère", et dans la partie supérieure, un ensemble d'horizons riche en Fe, Mn et Cr et fortement appauvrie en Mg et Si. L'analyse minéralogique corrobore l'existence de ces deux ensembles avec des silicates magnésiens (forstérite, l'enstatite et lizardite) la "roche mère", et des oxydes de fer (goethite et hématite) et de la chromite dans les horizons du profil d'altération. Les analyses par microsonde électronique ont permis de souligner les teneurs non négligeables en chrome dans l'enstatite [$Mg_{0,87}Fe_{0,08}Al_{0,04}Ca_{0,02}Si_{0,99}O_3$] (≈ 4000 mgCr/kg) et la lizardite [$Mg_{2,20}Fe_{0,33}Ni_{0,09}Al_{0,06}Cr_{0,02}Si_2O_5(OH)_4$] (≈ 3700 mgCr/kg), ainsi que la présence de chromite [$(Mg_{0,60}Fe_{0,39}Mn_{0,01})(Cr_{1,01}Al_{0,98})O_4$] non identifiée par DRX car présente en très faibles quantités dans la "roche mère". Ces analyses ont également montré la forte incorporation du chrome dans les oxydes de fer néoformés au cours de l'altération (≈ 19.500 mgCr/kg dans la goethite [$(Fe_{0,85}Al_{0,085}Cr_{0,03})OOH$] et ≈ 20.000 mg/kg Cr dans l'hématite [$(Fe_{1,79}Al_{0,09}Cr_{0,06})O_3$]). La spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) montre que le chrome est présent dans tous ces minéraux sous sa forme Cr(III+), ce qui indique une absence de changement de son degré d'oxydation au cours de l'altération. L'affinement Rietveld des diffractogrammes des horizons du profil d'altération montre que la goethite constitue la phase minérale la plus abondante ($\approx 90\%$), suivie de l'hématite ($\approx 7\%$), et de la chromite ($\approx 3\%$). Ces résultats ont été combinés aux formules structurales des différents porteurs de chrome dans les horizons du profil d'altération pour calculer la représentativité de chacune des phases minérales sur le stock total de chrome. Le résultat de ce calcul indique que la goethite représente la fraction principale ($\approx 57\%$) du stock total de chrome dans les horizons du profil d'altération, suivie de la chromite ($\approx 37\%$) et de l'hématite ($\approx 6\%$). En conclusion, cette étude permet de souligner l'importance des oxydes de fer néoformés dans le piégeage de cet élément. Elle soulève cependant la question du comportement cristallochimique du chrome à la suite des épisodes érosifs importants qui peuvent transporter, puis déposer, ces oxydes de fer riches en chrome en milieu réducteur (bas de pente, mangrove).

Références

- Becquer T., Quantin C., Sicot M. and Boudot J.P (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonian, *Science of the Total Environment*, 301, 251-261
- Fandeur D. (2005) Rapport M2, Université Denis Diderot – Paris 7 – IPGP, Cristallochimie du chrome au cours de l'altération de péridotites en Nouvelle-Calédonie, 31p
- Fendorf S. (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma*, 67, 55-71.
- Latham M. (1986) Etudes et Thèses ORSTOM, Altération et pédogenèse sur roches ultrabasiqes en Nouvelle Calédonie : genèse et évolution des accumulations de fer et de silice en relation avec la formation du modelé, 331 p
- Perrier (2005) Thèse Université Nouvelle-Calédonie, Bio-géodiversité fonctionnelle des sols latéritiques miniers : Application à la restauration écologique (massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie), 215 p.
- Quantin C., Becquer T., Berthelin J (2002) Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols, 334, 273-278
- Schwertmann U., Latham M (1986) Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols, *Geoderma*, 53, 105-123
- Nriagu, J.O (1988) Production and Uses of Chromium. In *Chromium in the natural and Humans Environments*, Eds Wiley:New York, 81-103

Association Française pour l'Etude des Sols



Actes des 9^{es} J^{nes}

Journées Nationales de l'Etude des Sols



3 au 5 avril

2007

ANGERS

**Institut National d'Horticulture
UMR SAGAH**

© AFES – INH, 2007

Actes des 9^{es} Journées Nationales de l'Etude des Sols, 3-5/4/2007

J.P. Rossignol (ed) Angers