

MINÉRALOGIE. PÉDOLOGIE. — *La crandallite, phosphate naturel répandu dans les sols et souvent abondant dans les produits de remplissage des karsts*. Note (*) de M. Gabriel Tercinier, présentée par M. Louis Glangeaud.

La crandallite paraît être l'un des plus communs des minéraux phosphatés de néoformation des sols. Elle est souvent abondante dans les terres de remplissage des karsts récifaux dont elle peut constituer la plus grande partie de la masse. A partir d'un sol de l'île de Walpole (Nouvelle-Calédonie) de la « crandallite purifiée » a été isolée. La formule développée rendant le mieux compte de sa constitution est : $2 (\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{AlPO}_4 \cdot 10 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$. Le rôle tenu par ce minéral dans les sols pose un problème d'identification des phosphates qui en sont extraits.

1. RÉPARTITION ET MODE DE GISEMENT. — La crandallite, parfois appelée pseudowavellite, est « un minéral de formation le plus souvent supergène... sans doute plus abondant qu'on ne le pense généralement » (1). Elle a été identifiée dans des sols nombreux et variés [(2), (3)]. Les formes les plus communes des phosphates de néoformation des sols seraient de la crandallite ou des minéraux de la même famille dans le réseau desquels le strontium et le baryum remplacent le calcium (4).

Le plus facilement identifiable des minéraux des gîtes phosphatés de la région de Thies, au Sénégal, est de la crandallite (5). Sur l'île de Christmas (Océan Indien) d'importants dépôts en ont été reconnus sur calcaires récifaux (6). Dans la même situation des sols à haute teneur en ont été étudiés aux Bermudes [(7), (8)].

En Océanie, les sols de l'atoll surélevé de Niue, à l'Est des Tonga, en contiennent d'assez fortes quantités [(9), (10)]. Ceux de l'atoll surélevé de Bellona, au Sud des Salomon, en sont principalement formés (11). Au Nord de la Nouvelle-Guinée un important gisement en a été étudié sur les calcaires karstifiés du plateau d'Ajamaroe (12). La « calci variety » des phosphates de l'atoll surélevé de Kaita Daito Jima, à l'Est d'Okinawa (13), pourrait être aussi de la crandallite.

Nous en avons reconnu aux Loyauté, principales dépendances de la Nouvelle-Calédonie : les sols bauxitiques (14) des grandes îles coralliennes surélevées, Lifou et Maré, en contiennent souvent des quantités directement détectables aux rayons X. Surtout les terres de remplissage de karst de la petite île corallienne surélevée de Walpole en sont principalement formées. Il s'agit de sols peu épais, brun-rouge foncé, très humifères, meubles et friables. A leur contact le calcaire sous-jacent, coloré en rouge-brun, est fortement enrichi en phosphates (10 à 15 % du P_2O_5) à l'état d'hydroxyapatite associée à de la crandallite. Le calcaire dur récifal du substrat est aussi légèrement enrichi en phosphates (1 % de P_2O_5) : cet enrichissement paraît dû à l'action de l'eau de percolation, celle de la lentille d'eau douce sous-jacente à l'île en contenant des quantités notables. On trouve parfois des nodules de collophanite titrant 33 à 36 % d'anhydride phosphorique au sein des sols, mais le principal minéral constitutif de ceux-ci est la crandallite. Il est probable que les « terres rouges » à environ 20 % d'anhydride phosphorique et à haut « feral » de Tiga, autre atoll surélevé des Loyauté, en sont aussi principalement formées (15).

14 AVR. 1972

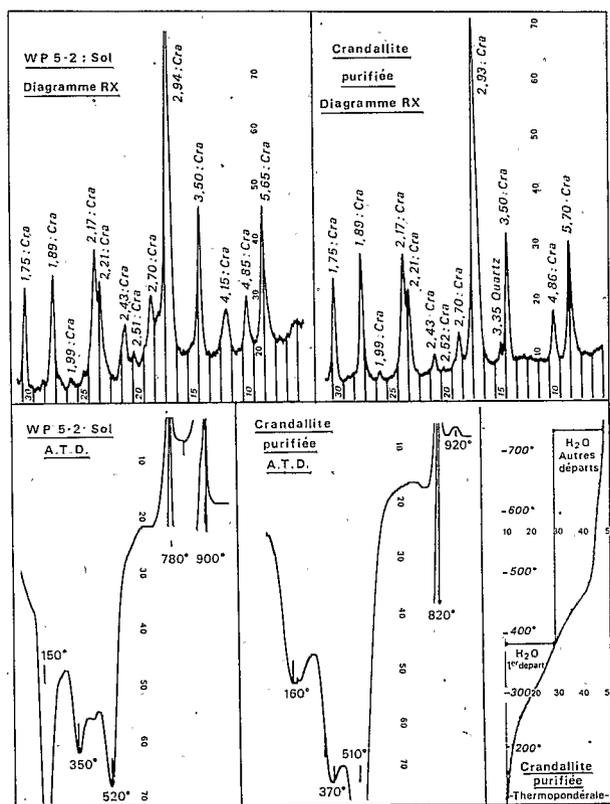
O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 5379 Pedo

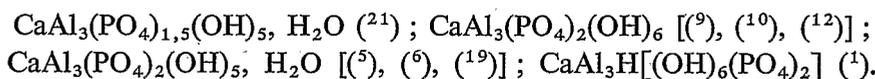
2. ORIGINE ET MODE DE FORMATION. — L'origine de la crandallite des terres de remplissage de karsts récifaux peut être rapportée à une double contamination par des guanos et des matériaux terreux, ces derniers souvent produits directs ou indirects du volcanisme. Les fortes teneurs en strontium de ces sols indiqueraient qu'ils se seraient formés au contact du « corail frais » dont les organismes à aragonite sont bien pourvus en cet élément.

En position homologue, c'est de l'hydroxyapatite qui s'individualise sous l'effet d'apports de guanos seuls [(¹⁶), (¹⁷)] ; lorsque le rôle contaminateur principal a été joué par des matériaux terreux ce sont des sols bauxitiques qui se forment (¹⁵). Il semble que les karsts d'atolls surélevés restent nus en l'absence d'apports de produits allochtones.



3. PRINCIPALES DONNÉES CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES. — Cristallisant dans le système rhomboédrique, la crandallite est un phosphate basique d'aluminium et de calcium dans le réseau duquel le strontium se substitue facilement au calcium [(¹), (⁹), (¹²), (¹⁸)]. Elle se reconnaît aisément à son spectre de diffraction aux rayons X dont le pic principal est à 2,94 Å. Les spectres de diffraction que nous avons obtenus présentent l'un de leurs pics à forte intensité à 1,89 Å au lieu de celui à 1,93 Å indiqué dans les fiches ASTM.

Bien que la structure cristalline de la crandallite ait été étudiée⁽¹⁹⁾, sa formule chimique reste mal connue : on trouve notamment : $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5, 5 \text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁰⁾ ;

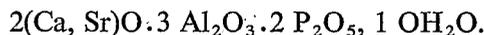


4. ISOLEMENT DE « CRANDALLITE PURIFIÉE », RÉSULTATS DE SON ANALYSE. — Dans un sol de l'île de Walpole, non calcaire et contenant 21,4 % d'anhydride phosphorique, la diffraction aux rayons X indique la présence d'une quantité très élevée de crandallite à l'exclusion d'hydroxyapatite. Un échantillon de ce sol a subi trois attaques successives par l'acide chlorhydrique 8 N à froid, alternées avec deux traitements par la soude 0,5 N à chaud. Des traitements déferrifiants au dithionate ont ensuite permis d'obtenir un produit presque blanc dont l'analyse a conduit aux résultats suivants :

Résidu d'attaque aux acides forts (SiO_2 principalement) : 3,78 % ; H_2O^+ : 18,38 % ; P_2O_5 : 28,42 % ; Al_2O_3 : 31,30 % ; Fe_2O_3 : 2,40 % ; CaO : 8,71 % ; SrO : 4,08 %.

La somme $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SrO}$ représente 91,41 % de ce total. La diffraction aux rayons X confirme qu'il s'agit de « crandallite purifiée » que n'accompagne comme autre minéral identifiable, qu'un peu de quartz.

5. ESSAI DE DÉTERMINATION DE LA FORMULE CHIMIQUE DU MINÉRAL. — D'après les résultats d'analyse précédents on a, pour 2 molécules grammes d'anhydride phosphorique, 3,06 moles d'alumine, 2,00 moles d'oxydes de calcium et de strontium et 10,2 moles d'eau. La formule brute de la crandallite est donc

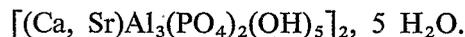


En admettant que les oxydes de calcium et de strontium soient directement liés à l'anhydride phosphorique, 5 molécules sur 9 d'alumine ne peuvent l'être. L'analyse thermique différentielle montre deux crochets endothermiques de départ d'eau de constitution, le premier à 350°-370°, le second à 510°-520°. Une mesure thermopondérale conduite sur « crandallite purifiée » montre plusieurs départs d'eau dont le premier, au-dessous de 400°, correspond à la moitié de celle présente. Or, si l'aluminium en excès vis-à-vis de l'anhydride phosphorique est exprimée en $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$, la formule doit s'écrire de telle sorte que la moitié de l'eau reconnue à l'analyse soit engagée à l'état de trihydrate d'alumine.

Ainsi, et comme il a déjà été constaté⁽⁵⁾, il entrerait dans la constitution du minéral plus d'eau de cristallisation qu'il n'est habituellement admis. Les molécules d'eau de cristallisation seraient en nombre égal à celles engagées à l'état de radicaux oxhydryles liés à l'aluminium. On est donc conduit à proposer comme formule chimique développée de la crandallite étudiée :



ce qui peut aussi s'écrire :



6. CONCLUSIONS. PROBLÈME DES FORMES DE PHOSPHATES DÉFINIES DES SOLS. — La crandallite figure parmi les phosphates définis les plus abondants des sols, concurrentement à l'apatite résiduelle des roches mères et, en milieu calcaire, à de l'hydroxyapatite secondaire.

Les phosphates minéralogiquement définis exclusivement alumineux ne paraissent susceptibles de s'individualiser qu'en milieu trop pauvre en alcalino-terreux pour autoriser la formation de phosphates doubles avec ces derniers. En dépit de la présence de quantités d'oxyde de fer assez élevées, les phosphates de fer cristallisés sont absents des sols de Walpole. De la barrandite n'a été reconnue dans les dépôts phosphatés de l'île de Christmas que sur basalte, lorsque les teneurs en alumine sont insuffisantes vis-à-vis de celles en phosphore (6).

Sans que l'intérêt en vue d'applications agronomiques de méthodes élaborées de fractionnement du phosphore des sols en soit remis en cause (22), il convient donc de se montrer prudent dans l'identification à des formes de phosphates chimiquement et minéralogiquement bien définies des fractions ainsi obtenues.

(*) Séance du 14 février 1972.

- (1) A. PARFENOFF, C. POMEROL et J. TOURENO, *Les minéraux en grains, Méthodes d'étude et détermination*, Masson et Cie, Paris, 1970, p. 345-347.
- (2) K. NORRISH, *Proc. 2nd Austr. Conf. Soil Sc.*, 1 (1), 17, 1957, p. 1-15.
- (3) M. FIELDS et coll., *N. Z. Jl. Sc.*, 3, 1960, p. 658-675.
- (4) K. NORRISH, *9th Int. Cong. Soil Sc.*, Adelaïde, 2, 1968, p. 713-723.
- (5) L. CAPDECOMME, *Cong. Géol. International Alger*, 11, 1953, p. 103-117.
- (6) N. A. TRUEMAN, *Geol. Soc. Aust. Jr.*, 12, 1965, p. 261-283.
- (7) R. V. RUHE, J. G. CADY et R. S. GOMEZ, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72, 1961, p. 1121-1142.
- (8) G. BLACKBURN et R. M. TAYLOR, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 80, 8, 1969, p. 1595-1597.
- (9) M. FIELDS et coll., *Paper submitted to 10th Pacific Sc. Cong.*, Honolulu, 1961.
- (10) A. C. S. WRIGHT et F. J. VAN WESTERNDORP, *N. Z. Soil Bur. Bull.* n° 17, 1965, 80 pages.
- (11) G. DE WEISSE, *Mineralium deposita*, 5, 2, 1970, p. 181-183.
- (12) H. SCHROO, *Neterlands J. Agric. Sc.*, 11, 1963, p. 203-231.
- (13) YAMANARI, *Contrib. Ins. Geol. Paleontologie*, 15, 1935, 65 pages (en japonais).
- (14) G. TERCINIER, *Comptes rendus*, 272, Série D, 1971, p. 2067-2070.
- (15) P. KOCH, Géologie et minéralisation de l'île de Tiga. Prospection systématique pour phosphates (Iles Loyauté), *Sc. Mines Nlle-Calédonie*, 1958 (non publié).
- (16) F. R. FOSBERG, *Amer. Jour. Sc.*, 255, 1957, p. 584-592.
- (17) OBELLIANNE, *Sc. Terre*, Nancy, 9, 1, 1963, p. 5-60.
- (18) H. M. KUNISHI et A. W. TAYLOR, *Proc. Soil Sc. Soc. Amer.*, 32, 1968, p. 441-442.
- (19) T. KATO et E. W. RADOSLOVICH, *9th Int. Cong. Soil Sc.*, Adelaïde, 11, 1968, p. 725-731.
- (20) J. V. SMITH et coll., *A. S. T. M. special technical publication 48 J.*, 1960.
- (21) E. S. DANA revised by W. E. Ford, *A testbook of mineralogy*, Chapman et Hall, Londres, 4^e édit., 1948.
- (22) C. S. CHANG et M. L. JACKSON, *Soil Sc.*, 84, 1957, p. 133-144.

*Laboratoire de Pédologie de l'ORSTOM,
70-74, route d'Aulnay, 93-Bondy, Seine-Saint-Denis.*