

Sources du nickel biodisponible dans les sols ferrallitiques ferritiques du sud de la Nouvelle-Calédonie

Sources of bioavailable nickel in Geric Ferralsols of southern New Caledonia

BECQUER Thierry^{1,3}, BOURDON Emmanuel^{2,3}, L'HUILLIER Laurent³, QUANTIN Paul⁴ et HERBILLON Adrien⁵

¹ : ORSTOM, c/o C.N.R.S., Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 associée à l'Université de Nancy I, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

² : ORSTOM, L.C.S.C., BP 5045, Montpellier Cedex, France

³ : ORSTOM, Laboratoire d'Agropédologie, B.P. A5 98848 Nouméa Cedex, Nouvelle-Calédonie.

⁴ : ORSTOM, 32, Avenue H. Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France

⁵ : C.N.R.S., Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 associée à l'Université de Nancy I, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Les teneurs très élevées en nickel des sols développés sur les roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie (environ 1 % de NiO), font craindre des problèmes de phytotoxicité pour les plantes cultivées. Une étude a été entreprise afin d'évaluer sa disponibilité dans les principaux faciès de sols utilisables pour l'agriculture et de déterminer l'origine de la fraction biodisponible.

Des extractions chimiques, avec KCl 1M (Ni KCl) et DTPA (Ni DTPA), ont été réalisées le long d'une toposéquence de sol sous végétation naturelle afin de déterminer la disponibilité de Ni. Des dissolutions chimiques sélectives par divers réactifs (oxalate pH3 ; Citrate-Bicarbonate-Dithionite ; HCl 2N), ainsi que des analyses minéralogiques ont été effectuées pour déterminer les phases porteuses du Ni disponible.

Les teneurs en Ni extraites par KCl et DTPA sont très faibles sur piedmont (de 0 à 8 mg kg⁻¹), alors qu'elles peuvent atteindre 120 mg kg⁻¹ dans les horizons de surface des faciès alluvio-colluviaux. Ces derniers sont caractérisés par une richesse plus grande en minéraux silicatés et, parfois, par un engorgement temporaire. Les résultats des dissolutions sélectives indiquent une liaison entre la solubilisation du nickel et de la silice, alors qu'aucune liaison n'apparaît avec le fer. Des silicates nickellifères secondaires, mal cristallisés ou amorphes, seraient la source majeure de Ni. Toutefois, la mobilité du Ni provenant des oxydes de fer et de manganèse est susceptible d'augmenter en conditions rédoxiques sur le glacis et en plaine. Des problèmes de toxicité, pour des plantes non adaptées à ces milieux, sont à craindre sur les faciès colluvio-alluviaux.

Mots-clés : nickel, disponibilité, phytotoxicité, sols ferrallitiques ferritiques, roches ultrabasiques, Nouvelle-Calédonie

Key words : nickel, bioavailability, phytotoxicity, Geric Ferralsols, ultramafic rocks, New Caledonia

Numéro d'enregistrement scientifique : 446

Symposium : n° 6

Présentation : poster

Sources du nickel biodisponible dans les sols ferrallitiques ferritiques du sud de la Nouvelle-Calédonie

Sources of bioavailable nickel in Geric Ferralsols of southern New Caledonia

**BECQUER Thierry^{1,3}, BOURDON Emmanuel^{2,3}, L'HUILLIER Laurent³, QUANTIN Paul⁴,
HERBILLON Adrien⁵**

¹ : ORSTOM, c/o C.N.R.S., Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 associée à l'Université de Nancy I, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

² : ORSTOM, L.C.S.C., BP 5045, Montpellier Cedex, France

³ : ORSTOM, Laboratoire d'Agropédologie, B.P. A5 98848 Nouméa Cedex, Nouvelle-Calédonie.

⁴ : ORSTOM, 32, Avenue H. Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France

⁵ : C.N.R.S., Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 associée à l'Université de Nancy I, BP 5, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Introduction

Les massifs de roches ultramafiques recouvrent près de 30 % de la Nouvelle-Calédonie. Ces roches, qui ont des teneurs élevées en différents métaux (Ni, Cr Co, Mn), sont constitués de minéraux généralement instables. L'altération intense, sous climat tropical, conduit à la formation de sols dominés par les oxy-hydroxydes de fer : les sols ferrallitiques ferritiques (Latham *et al.*, 1985) ou Geric Ferralsol (F.A.O., 1974). Une fraction réduite de minéraux argileux silicatés, néoformés ou hérités des roches originelles, peut également être présente dans certaines conditions, en particulier dans les zones alluvio-colluviales.

Les particularités édaphiques de ces milieux (richesse en métaux, parfois en magnésium, pauvreté en calcium et en divers autres éléments) ont conduit à la formation d'écosystèmes adaptés à ces conditions. Ceux-ci ont fait l'objet de nombreuses études biologiques et écologiques, tant en Nouvelle-Calédonie (Jaffré, 1980) que dans le reste du monde (Proctor et Woodell, 1975 ; Brooks, 1987 ; Jaffré *et al.*, 1997). La plupart des

études sur les sols ont également été menées dans un but écologique afin d'expliquer la présence des plantes ou des associations végétales de ces milieux.

L'intérêt agronomique de ces zones pour la Nouvelle-Calédonie nécessite qu'une attention particulière soit accordée au fonctionnement des sols. En particulier, les risques de phytotoxicité sur les plantes cultivées, liés à la présence de métaux, doivent pouvoir être évalués en fonction des caractéristiques physico-chimiques de ces sols.

Cette étude a donc pour objectif, dans le cas du nickel, de déterminer les sources potentielles du nickel biodisponible dans les différents faciès de sols ferrallitiques ferritiques.

1- le site d'étude

Les études ont été menées à Ouénarou (sud de la Nouvelle-Calédonie), sur une toposéquence de sols décrite par ailleurs (Becquer *et al.*, 1995 ; Bourdon *et al.*, 1997). Elle se compose en amont d'un piedmont, en aval d'une terrasse alluviale et, faisant la transition entre les deux, d'un glacis alluvio-colluvial. Quatre profils, correspondant à 3 faciès : piedmonts (OUE1), glacis colluvio-alluvial (OUE2 et OUE3), terrasse alluviale (OUE4), ont été étudiés.

Les caractéristiques chimiques des sols présentent une assez grande homogénéité (Tableau 1). Les teneurs en Fe_2O_3 sont toujours supérieures à 50 %. Celles de NiO varient peu dans le profil, les horizons de piedmont étant légèrement appauvris par rapport aux matériaux d'apport, avec des teneurs moyennes respectives de 0,95 et 1,09 % de NiO. La seule différence notable concerne la teneur en SiO_2 , qui varie de 6 à 15 % dans les horizons d'apports alors qu'elle est toujours inférieure à 3 % dans les horizons de piedmont. Ceci est le signe d'une altération moins poussée des matériaux d'apports.

Tableau 1 : Analyse chimique des sols de la toposéquence de Ouénarou. **(a)** caractéristiques principales des profils OUE 1 et OUE 3 ; **(b)** Si, Fe et Ni extractibles par l'oxalate à pH 3, le CBD et l'HCl 2N, sur les échantillons OUE 14 et OUE 34.

(a)

	Profondeur (cm)	C (g kg ⁻¹)	pH		Bases échangeables				C.E.*	Eléments totaux		
			H ₂ O	KCl	Ca	Mg	K	Na		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO
			(cmol kg ⁻¹)							(%)		
OUE 11	0-5	27,4	4,6	5,1	0,3	0,3	0,1	0,1	4,8	2,2	62,3	0,8
OUE 12	5-20	20,7	4,6	5,5	0,1	0,1	0,0	0,1	1,6	2,2	62,4	0,9
OUE 13	23-33	4,5	4,7	5,8	0,0	0,0	0,1	0,1	-4,1	2,1	64,0	1,0
OUE 14	38-57	1,7	4,8	5,8	0,1	0,2	0,1	0,1	-4,2	1,7	64,8	0,9
OUE 15	68-85	0,4	4,5	5,8						1,8	65,4	0,8
OUE 31	0-4	34,1	5,1	5,1	2,8	1,8	0,2	0,1	12,8	9,1	53,9	1,2
OUE 32	4-10	29,0	4,9	5,2	1,1	1,2	0,1	0,1	8,1	7,9	54,5	1,2
OUE 33	18-27	11,7	5,0	6,0	0,1	0,3	0,2	0,1	2,9	5,5	56,8	1,3
OUE 34	40-51	13,7	5,0	6,1	0,0	0,4	0,0	0,0	-1,2	7,5	52,1	1,1
OUE 35	60-74	3,2	5,1	6,6						5,9	53,9	1,1
OUE 36	83-96	10,0	5,2	6,5						5,0	59,6	1,3
OUE 37	>110	3,3	5,5	6,7						3,9	55,7	1,1

* C.E. : charge nette à pH 7; les valeurs négatives correspondent à un excès de charges positives lié aux oxyhydroxydes de fer.

(b)

	Profondeur (cm)	Oxalate pH 3			CBD			HCl 2N		
		Si	Fe	Ni	Si	Fe	Ni	Si	Fe	Ni
		(ppm)								
OUE 14	38-57	54	1585	41	205	27561	182	23	156	1
OUE 34	40-51	329	1590	189	342	26920	321	169	267	34

Tableau 2 : Analyse minéralogique des sols de la toposéquence de Ouénarou sur la fraction fine (< 2 mm).

Min Ech.	Go	He	Ma	Cr	Q	Gi	Ta	An	Ht	Sm	Am	En
OUE 11	4		tr?	E	E?	tr	tr					
12	4	E	tr?	E	E?	tr	tr					
13	4		tr?	E	E?	tr	tr					
OUE 31	3		tr?	tr	E?		2	E		E		
33	3		tr?	tr	tr-1	tr	2-3					
34	3		E?	tr	2	tr	3	E		E		
36	3-4		tr?	tr	1		1-2					

Codes des minéraux : Go : goethite ; He : hématite ; Ma : magnétite ; Cr : chromite ; Q : quartz ; Gi : gibbsite ; Ta : talc ; An : antigorite ; Ht : halloysite à 7A ; Sm : Argile à 14A (Smectite ou autre) (* = chlorite?) ; Am : Amphibole ; Ol : olivine ; En : enstatite.

Abondance : 4 : prédominant ; 3 : abondant ; 2 : moyen ; 1 : un peu ; tr : minime ; E : traces infimes.

Des analyses minéralogiques par diffraction aux rayons X (DRX) ont été réalisées (Tableau 2). Le minéral prédominant est la goéthite ; l'hématite est peu abondante. Outre quelques minéraux résiduels peu altérables tels que le quartz et la chromite, il existe des minéraux silicatés, primaires ou secondaires : le talc est relativement abondant ; des minéraux argileux (halloysite, smectite) peuvent être présents à l'état de traces. Le talc peut avoir deux origines qui n'ont pas été différenciées : un talc produit sous de hautes températures, qui est peu altérable, et un talc hydraté de basses températures, probablement très altérable.

2- Evaluation de la disponibilité du nickel

La disponibilité du nickel a été évaluée à l'aide de deux extractants chimiques (Becquer *et al.*, 1995) : 1) le KCl 1M (noté Ni KCl), 2) le DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique) 0,005 M + CaCl₂ 0,01 M tamponnée à pH 5,3 (noté Ni DTPA).

Alors que les teneurs en nickel total sont d'environ 1 % de NiO dans l'ensemble de la toposéquence, l'extraction de nickel par KCl et DTPA montre des variations importantes entre les différents faciès (Fig. 1). Les teneurs en Ni KCl et Ni DTPA sont très faibles sur piedmont, de 0 à 4 µg g⁻¹ de sol, alors qu'elles peuvent atteindre 60 et 120 µg g⁻¹ de sol dans les horizons de surface de la terrasse alluviale.

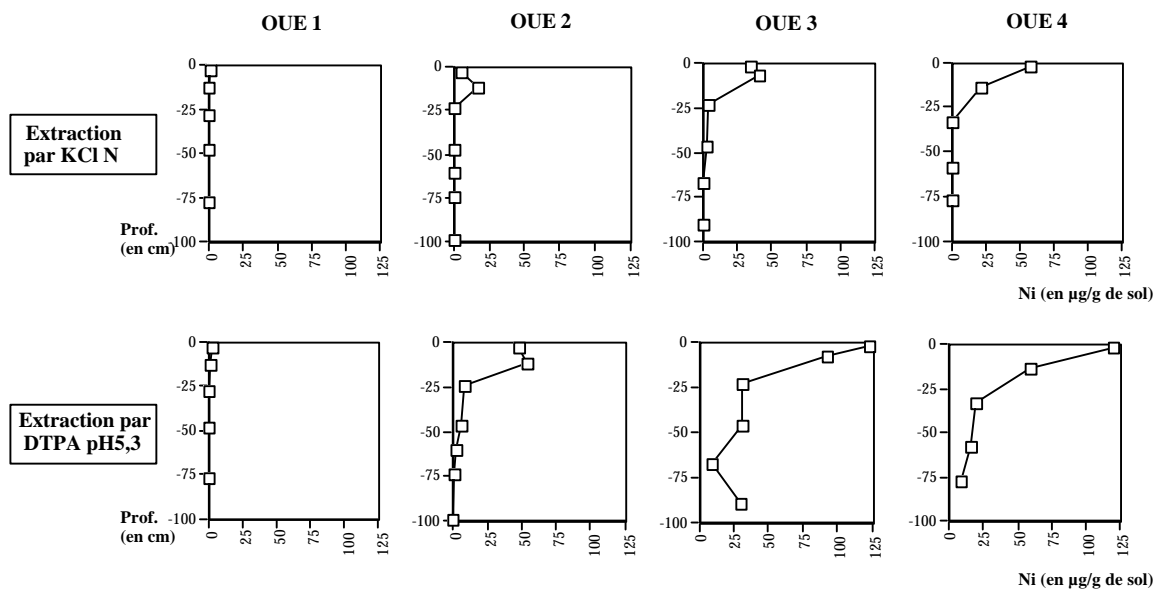


Figure 1 : Extractibilité du nickel, dans les différents profils de sol, par KCl M et DTPA 0,005 M + CaCl₂ 0,01 M à pH 5,3.

3- Etude des cinétiques de dissolution des diverses phases minéralogiques

L'importance majeure des oxy-hydroxydes dans ces sols et leur rôle crucial dans le piégeage des métaux de transition a été bien montré (Nalovic et Quantin, 1972 ; Latham et Schwertmann, 1986). Toutefois, une partie du nickel peut également être présente dans des silicates magnésiens et nickellifères. Bien que ces derniers soient nettement moins abondants que les premiers (tableau 2), les minéraux silicatés sont généralement assez peu stables.

L'identification des compartiments impliqués dans la libération des divers ions par le sol a été étudiée à l'aide d'extractants chimiques permettant de solubiliser plus ou moins sélectivement différentes phases minérales. Trois extractants ont été utilisés : l'oxalate d'ammonium à pH 3 (Tamm), qui permet d'extraire les formes non cristallines ou mal cristallisées du fer grâce à son action acido-complexante (Schwertmann, 1964) ; le CBD (citrate - bicarbonate - dithionite de sodium) dont l'action réductrice permet d'atteindre, en plus des formes précédentes, le fer sous forme cristallisée (Mehra et Jackson, 1960) ; l'acide chlorhydrique (HCl 2N) pour extraire les composés silicatés facilement altérables (Quantin et Bouleau, 1983). Ces extractions ont été répétées 10 fois sur deux échantillons peu humifères (OUE 14 et OUE 34), afin d'analyser les cinétiques de dissolution.

Une analyse en composante principale (ACP), réalisée sur les variables correspondants à l'extraction des divers métaux (Fe, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Co) par les trois extractants pour les 10 extractions successives, est présentée dans la figure 2. Une part importante de la variabilité (58,9 %) correspond, bien évidemment, au numéro d'extraction (Axe 1). Toutefois, les axes 2 et 3, qui représentent respectivement 14,2 et 9,5 % de la variabilité, mettent en évidence deux groupes de caractéristiques relativement indépendantes : d'une part le fer extrait par le CBD, qui est accompagné par de l'aluminium et du chrome ; d'autre part le silicium et le nickel extraits par l'oxalate et par HCl.

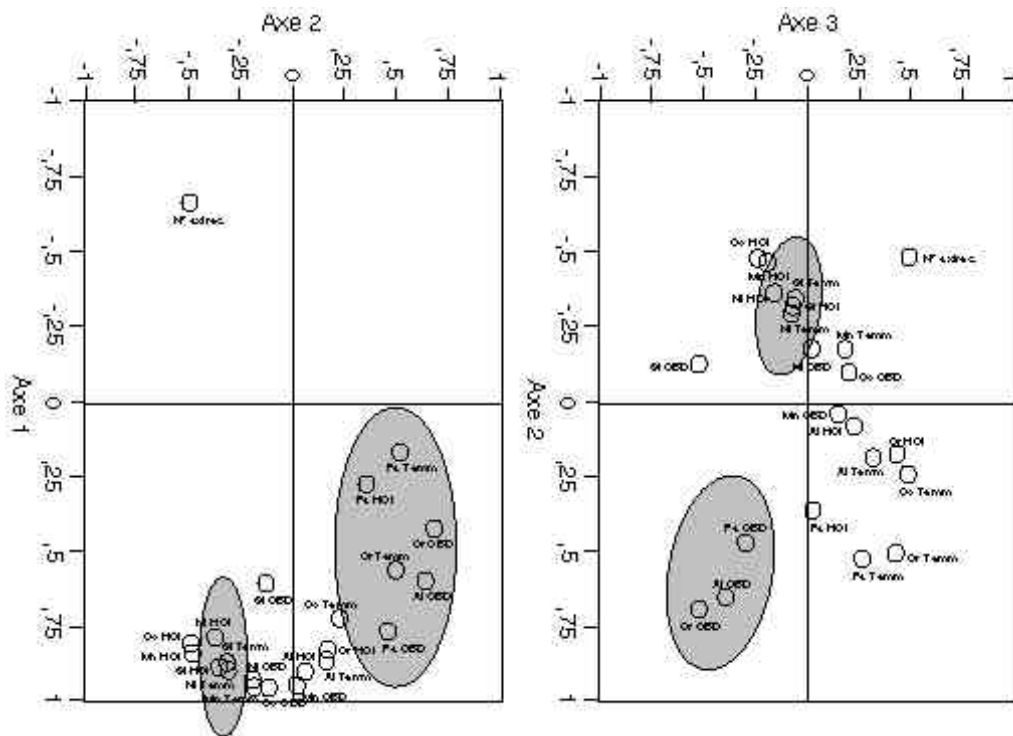


Figure 2 : Analyse en Composante Principales (ACP) sur l'extraction des métaux (Fe, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Co) avec trois extractants, l'oxalate d'ammonium à pH 3, le CBD et l'HCl 2N, sur deux échantillons, OUE 14 et OUE 34, au cours de 10 extractions successives.

4- Discussion : analyse des sources de nickel disponible

Il existe, dans les sols ferrallitiques ferritiques, une variabilité importante de la disponibilité du Ni selon le faciès de sol. La disponibilité du Ni est pratiquement nulle sur piedmont alors qu'elle augmente fortement dans les zones d'apport alluvio-colluviaux, en particulier lorsque l'engorgement s'accroît. L'augmentation des prélèvements de Ni par diverses plantes cultivées a été confirmée sur des sols analogues (L'Huillier et Edighoffer, 1996).

Des études antérieures (Nalovic et Quantin, 1972 ; Schwertmann et Latham, 1986) ont montré que, dans ces sols, le nickel est essentiellement lié aux oxydes de fer. Dans l'étude de Schwertmann et Latham (1986), l'extraction du nickel par le CBD était plus importante dans des échantillons de terrasses alluviales contenant uniquement de la goéthite que dans ceux de piedmont contenant également de l'hématite. Toutefois, dans notre étude, l'hématite n'est présente qu'à l'état de traces (Tableau 2). La minéralogie des oxydes de fer ne semble pas pouvoir expliquer les variations de la disponibilité du Ni. De plus, ces oxydes de fer sont très difficiles à solubiliser (étude en cours), probablement du fait de l'importance des substitutions par l'aluminium et le chrome (Schwertmann et Herbillon, 1992). Ces oxydes ne

semblent donc pas être la source principale de Ni biodisponible, au moins en conditions aérées.

Le sol d'apport colluvio-alluvial contient une part importante de minéraux silicatés, dont une fraction est facilement altérable. Cette fraction, qui représente de 0,4 à 0,9 % de la silice totale après une extraction par HCl 2N et l'oxalate à pH 3 et 0,8 à 2 % après 10 extractions successives, pourrait correspondre aux smectites identifiées par DRX (tableau 2) ou à un talc hydraté, nickellifère et probablement magnésien, de la famille des kérolites-pimélites $[\text{Si}_8(\text{Ni}+\text{Mg})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_n]$. L'ACP montre, en effet, une relation très étroite entre l'extraction de Si et de Ni par HCl et le réactif de Tamm. Cette disponibilité accrue est également observée, en amont de toposéquence, dans les zones érodées où les altérations de péridotites affleurent en surface (Quantin et al., 1997)

Dans les faciès colluvio-alluviaux, la biodisponibilité du Ni semble toutefois être plus importante en conditions engorgées (L'Huillier et Edighoffer, 1996). La dissolution des oxydes de fer pourrait être augmentée dans ces conditions (Schwertmann, 1991) et ainsi libérer une fraction supplémentaire de Ni. Ceci est confirmé par la solubilisation nettement plus importante de Ni en présence d'un réducteur (CBD).

4- Conclusion

La disponibilité accrue du Ni dans les altérites riches en silicates nickellifères ou dans les zones enrichies en ces silicates, par colluvionnement ou alluvionnement, semble indiquer que ces minéraux correspondent à une source importante de Ni, au moins en conditions aérées. Cette source correspond à des minéraux facilement altérables, qui sont probablement des smectites ou des talc de la famille des kérolites-pimélites.

En conditions engorgées, l'augmentation de la disponibilité du Ni à partir de la dissolution des oxydes de fer ou de manganèse est cependant très plausible.

Bibliographie

- Becquer T., Bourdon E. et Pétard J., 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série Iia*, 321, 585-592.
- Bourdon E., Becquer T., Edighoffer S. et Bonzon B., 1997. Evaluation de la compacité des sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie - relation avec l'enracinement. *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. Doc. Sci., Tech., III2*, 49-55. ORSTOM, Nouméa.

- Brooks R.R., 1987. *Serpentine and its vegetation : a multidisciplinary approach*, Diocorides Press, Portland, OR, 454 pp.
- F.A.O.-U.N.E.S.C.O., 1974. *Soil map of the world*, vol. 1, Legend UNESCO, Paris, 59 pp.
- Jaffré T., 1980. Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie, *Travaux et Documents*, **124**, 275 pp. ORSTOM, Paris.
- Jaffré T., Reeves R.D et Becquer T., 1997. Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. *Doc. Sci., Tech.*, **III2**, 306pp. ORSTOM, Nouméa.
- Latham M., Quantin P. et Aubert G., 1978. Etude des sols de la Nouvelle-Calédonie. Carte pédologique et d'aptitudes culturales et forestières des sols à l'échelle du 1/1 000 000 eme. *Notice explicative*, **78**, 138pp. ORSTOM, Paris.
- L'Huillier L. et Edighoffer, 1996. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant and Soil*, **186**, 255-264.
- Mehra O.P. et Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *7th Nat. Conf. Clays Clay Miner.*, pp. 317-327.
- Nalovic L. et Quantin P., 1972. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing, *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, **X**, 389-410.
- Proctor J. et Woodell S.R.J. , 1975. The ecology of Serpentine Soils, *Adv. Ecol. Res.*, **9**, 255-366.
- Quantin P. et Bouleau A., 1983. Détermination des constituants minéraux amorphes et cryptocristallins d'andosols par l'analyse cinétique de leur dissolution par Hcl et NaOH. *Science du Sol*, **3-4**, 217-234.
- Quantin P., Bourdon E. et Becquer T. (1997) Minéralogie et contraintes édaphiques des sols dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. *Doc. Sci., Tech.*, **III2**, 13-25. ORSTOM, Nouméa.
- Schwertmann U., 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraction mit ammoniumoxalat-lösung. *Z. Pflanzenern. Bodenkde*, **105**, 195-202.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and Soil*, **130**, 1-25.
- Schwertmann, U. et Latham, M., 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols, *Geoderma*, **39**, 105-123.
- Schwertmann, U. et Herbillon, A.J., 1992. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. *Myths and Science of Soils of the tropics*. SSSA Special Publication n° 29, p. 47-59, Madison, WI, USA

Mots-clés : nickel, disponibilité, phytotoxicité, sols ferrallitiques ferritiques, roches ultrabasiques, Nouvelle-Calédonie

Key words : nickel, bioavailability, phytotoxicity, Geric Ferralsols, ultramafic rocks, New Caledonia