

Évolution 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

Lj. NALOVIC et P. QUANTIN

Centre ORSTOM de Cayenne (Guyane française)
S.S.C. de l'ORSTOM (Bondy)

RÉSUMÉ

Les travaux de NALOVIC et HUMBEL (1971) ont montré l'intérêt de l'étude des formes du fer dans les pseudoparticules, constituants élémentaires des sols, dans la compréhension de la pédogenèse. Les travaux de QUANTIN et SÉGALEN (1969-1972) sur les sols ferrallitiques-ferritiques issus de péridotites avaient attiré l'attention sur certaines particularités de la pédogenèse de ces sols semblant liées à la nature exceptionnelle de la roche mère. Quelques observations à l'aide de la microsonde de Castaing ont permis de préciser les hypothèses précédentes sur la constitution des pseudoparticules et sur l'évolution de la pédogenèse, et ont ainsi mis en évidence les principaux faits suivants :

— du point de vue de la constitution : la cristallisation des hydroxydes de fer en goéthite par suite de la présence abondante d'ions gênants tels que : nickel, manganèse, chrome, aluminium, vanadium, et probablement aussi silice amorphe au niveau de l'altération, est progressive. Cette progression se fait de bas en haut du profil de l'altération vers le sol et aussi dans la particule du cortex vers le noyau.

— du point de vue de la pédogenèse : le fer divalent, le nickel et le manganèse sont les éléments les plus

rapidement libérés et exudés des silicates ferro-magnésiens et même des spinelles chromifères. Presque tout le magnésium et les neuf dixièmes de la silice environ, sont ensuite rapidement dissous et évacués. Il reste cependant un peu de silice sous une forme cryptocristalline. Pendant que les spinelles chromifères et alumineux s'altèrent très lentement, les hydroxydes de fer cristallisent progressivement en goéthite emprisonnant ainsi certains ions métalliques, tout d'abord le nickel et le manganèse, puis l'aluminium et le chrome. En même temps la silice qui n'a pu entrer dans le réseau de silicates argileux cristallise en quartz et s'accumule ainsi relativement dans le haut des profils.

ABSTRACT

The researches of NALOVIC and HUMBEL (1971) have pointed out that it could be worth studying the formes of iron in the aggregates, elementary soils particles, for the comprehension of pedogenesis. The studies of QUANTIN and SÉGALEN (1969-1972) on the ferritic ferrallitic soils from peridotites had showed some particularities of the pedogenesis of these soils that seem to be linked to the exceptional nature of the

parent rock. Some observations with the help of microprobe have permit to get more reliable the previous hypothesis on the formation of soils particles and on the evolution of pedogenesis. Thus the following main datas have got obvious.

— formation : the crystallization of iron hydroxides in goethite is progressive because of greath amount of disturbing elements like nickel, manganese, chromium, aluminium, vanadium and likewise amorphous silica at the level of weathered rock. This process grow from the bottom in the weathered rock to the top in the soil, and likewise in the soils particles from the rind to the nucleus.

— pedogenesis : ferrous iron, nickel and manganese are the first elements that are released and removed from ferromagnesian silicates and even from chromites. Then almost all the magnesium and nine tenth of silica are quickly dissolved and removed. However it remains a little silica in a cryptocrystalline state. While alumo-chromite is very slowly weathered, ironhydroxides crystallize more and more to goethite and retain also some metallic ions like, first time nickel and manganese, second time aluminium and chromium. During the same time the silica, that could not be included in the lattice of clays, crystallizes in quartz and thus is accumulated in the top of soil.

PLAN

Introduction

1. Méthode

2. Caractéristiques du sol étudié

2.1. Milieu Naturel

2.2. Roche Mère

1. Minéralogie

2. Composition chimique

2.3. Sol et Altération

1. Description du profil

2. Caractéristiques physiques

3. Composition chimique

4. Composition minéralogique

5. Substances amorphes (méthode Ségalen)

3. Résultats obtenus à l'aide de la microsonde de Castaing

3.1. Eléments majeurs

1. Fer

2. Silice

3. Aluminium

4. Magnésium

3.2. Eléments mineurs de transition

1. Nickel

2. Manganèse

3. Chrome et Vanadium

4. Synthèse des observations

4.1. Méthode

4.2. Analyse des constituants

4.3. Interprétation de l'évolution géochimique

5. Conclusions

Bibliographie

INTRODUCTION

Les résultats de nos observations récentes sur les différentes formes du fer dans les sols (NALOVIC et HUMBEL - 1971), leur relation avec la distribution des éléments de transition (NALOVIC - 1970) et le rôle de ces éléments dans la cristallogenèse des composés du fer (NALOVIC - 1971 et NALOVIC, PINTA - 1972a et 1972b) nous ont amenés à étudier la répartition in situ de ces éléments dans les sols ferrallitiques-ferritiques de Nouvelle-Calédonie à l'aide de la microsonde de Castaing. Ces sols issus de péridotites sont exceptionnellement riches en fer ferrique et hydraté sous forme de goethite et en d'autres éléments du premier groupe

de transition : Mn, Cr, V et Ni, notamment. Ils sont par contre très pauvres en silice, en alumine et en minéraux argileux néoformés (JAFFRE, LATHAM et QUANTIN - 1971).

Auparavant nous avons analysé le comportement particulier du fer, de la silice et de l'alumine au cours d'une attaque alternée acido-basique du sol (SÉGALEN-1968) et la conséquence de ce traitement sur des constituants minéraux du sol (les travaux de QUANTIN avec SÉGALEN et FUSIL en cours),

Enfin, nous avons confronté nos résultats concernant plus particulièrement le comportement du nickel par rapport au fer et à la silice avec les résultats des travaux de COMBES (1963) et PERRUCHOT (1971).

1. MÉTHODE

Les travaux de l'un de nous (NALOVIC et HUMBEL - 1971) ont mis l'accent sur l'intérêt de l'étude des formes du fer dans les pseudo-particules de sols formés sur des roches riches en minéraux ferromagnésiens. Ces micro-agrégats, résistant souvent aux dispersants les plus énergiques, ont une composition chimique différente comparée à celle de la matrice argileuse qui les enveloppe. Ils sont en général plus riches en fer, notamment en formes mal cristallisées, et en éléments du premier groupe de transition. Les variations des teneurs en différentes formes du fer conservées par des pseudo-particules nous ont paru significatives de l'évolution pédogénétique du sol.



PHOTO 1. — JOU.12 - 500/2 000 μ .

Les images de la répartition des éléments étudiés ont été obtenues à l'aide d'une microsonde de type CAMECA, dans les laboratoires du BRGM à Orléans, et du CNRS à l'Université de Paris-VI (1).

(1) Ces travaux ont été réalisés :
— Au BRGM, Orléans La Source, avec le concours de MM. GONI, PIERROT, JOAN et GIRAUD,
— A l'Université de Paris VI, avec le concours de MM. WELD et REMY, auxquels nous tenons à exprimer nos remerciements.

Notre choix s'est porté sur les sols ferrallitiques-ferritiques (*) de Nouvelle-Calédonie, à cause de leur richesse en fer (60-90 %), en d'autres éléments de transition (5-10 %) et en pseudo-particules (quasi-totalité du sol).

Les pseudo-particules ont été obtenues par lavage du sol frais, sous un jet d'eau distillée, sur un tamis de 50 μ . La fraction supérieure à 50 μ débarrassée de la matrice argileuse a été déshydratée à 105 °C, puis imprégnée d'une résine synthétique et préparée pour le travail à la microsonde.

L'examen préalable à la loupe binoculaire du matériel résistant au traitement à l'eau a montré une grande homogénéité des formes. Les pseudo-particules se présentent sous une forme ovoïde (photo 1 et 2) de taille variable.

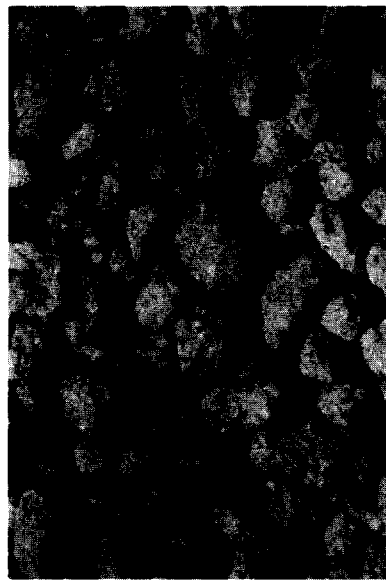


PHOTO 2. — JOU.12 - 50/500 μ .

Nous nous sommes limités à un examen qualitatif, cherchant essentiellement à situer les éléments les uns par rapport aux autres ; de cette façon nous avons pu établir des relations entre eux et suivre leur évolution soit au cours de l'altération des minéraux primaires, soit dans la formation des pseudo-particules.

(*) Il a été proposé par LATHAM, QUANTIN et AUBERT (1972) de désigner ainsi des sols constitués essentiellement d'hydroxydes ferriques, pauvres en alumine et dépourvus de minéraux argileux.

Le champ d'observation de la microsonde étant au maximum $300 \times 300 \mu$, nous avons été contraint d'effectuer les déterminations sur une ou deux particules à la fois. Ceci a eu pour conséquence un nombre relativement réduit des échantillons et des particules étudiés. Toutefois chaque détermination (scanning) a été précédée par l'examen détaillé sous la microsonde de la surface polie d'un échantillon qui renfermait plusieurs centaines de particules. Leur homogénéité macroscopique (photo 1 et 2) et microscopique et également celle de la répartition des éléments, nous permettent de considérer les particules analysées ici comme représentatives des sols étudiés.

Nos observations ont porté sur des particules provenant des horizons (B) et (B)-C de deux profils semblables. Les résultats étant très homogènes, nous ne présenterons que les images qui nous ont paru les plus significatives de deux horizons majeurs d'un seul profil du sol.

2. CARACTÉRISTIQUES DU SOL ÉTUDIÉ

Le profil JOU-1 (JAFFRE, LATHAM et QUANTIN-1971) est un sol ferrallitique-ferritique formé sur harzbürgite; il est situé sur le massif de roches ultrabasiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie, près de la station forestière de Ouénarou.

2.1 - Milieu naturel

Dans la région étudiée, proche du Tropique du Capricorne, mais aussi soumise à l'influence océanique des vents alizés, le climat est assez chaud et régulièrement humide et pluvieux, ce qui le rapproche du climat équatorial. La pluviométrie moyenne annuelle est d'environ 3 000 mm; bien que plus abondante pendant la saison chaude de novembre à avril, elle est assez régulièrement répartie pendant toute l'année.

La végétation dégradée par le feu est constituée par un maquis ligno-herbacé à *Lophoschoenus* et *Montrouzieria sphaeroidea*.

La roche mère est une harzbürgite partiellement serpentinisée suivant de fines diaclases.

2.2 - Roche mère

2.2.1. MINÉRALOGIE

D'après GUILLON et ROUTHIER - (1971) une harzbürgite est constituée essentiellement d'olivine d'en-

statite, d'un peu de spinelle chromifère (chromite-alumineuse) et de magnétite. Notre harzbürgite serpentinisée (échantillon JOU-10 R) d'après l'analyse aux rayons X (QUANTIN et FUSIL - 1972) est composée principalement d'olivine (chrysolite), d'antigorite et d'enstatite, d'un peu de chromite alumineuse, de magnétite et de traces de talc, de smectite ferrifère et de trémolite.

2.2.2. COMPOSITION CHIMIQUE

Une analyse de harzbürgite du bassin de la Quinné (tab. 2), a été donnée par GUILLON et ROUTHIER - 1971 (p. 15, anal. n° 2). Une harzbürgite est composée essentiellement de silice, de magnésium et de fer. Elle est très pauvre en aluminium, en calcium et en alcalins. La roche étudiée est de plus exceptionnellement riche en nickel et en chrome.

Les deux minéraux essentiels, olivine et enstatite, sont presque dépourvus d'aluminium. Cet élément entre dans la composition du spinelle chromifère.

D'après GUILLON - (1970) les spinelles chromifères de harzbürgite ont la composition suivante : Cr = 37 à 38 %, Al = 6 à 7,5 %, Mg = 9,2 à 9,87 %, Fe = 9,2 à 11,3 %.

Ces minéraux sont dépourvus de silice; mais ils peuvent contenir des quantités importantes de manganèse et de vanadium.

2.3 - Sol et altération

2.3.1. DESCRIPTION DU PROFIL ÉTUDIÉ

0-30 cm horizon A₁ :

— brun-rouge foncé, limono-argileux et humifère.

30-90 cm horizon (B) :

— brun-rouge foncé, limono-argileux à structure polyédrique fine.

90-120 cm horizon (B)-C :

— altération brun foncé, limono-argileuse à structure peu développée.

120-150 cm horizon C :

— cortex d'altération, brun-rouge, tacheté à structure de la roche conservée (saproliite), renfermant des minéraux primaires en voie d'altération facilement reconnaissables, à faible densité apparente, forte microporosité et forte humidité.

Le profil étudié peut ainsi être divisé en deux parties nettement distinctes : à la base une altération de couleur brune, ayant conservé la structure apparente de la roche mère ; au sommet, le sol de couleur brun-rouge foncé à structure polyédrique nettement développée et plus dense.

2.3.2. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

Les résultats des déterminations physiques sur le sol et de l'altération sont rassemblés dans le tableau 1.

Il faut remarquer d'une part l'abondance des pseudo-particules résistantes au traitement à l'eau

TABLEAU 1

Analyses physiques

N° des échantillons	JOU - 11	JOU - 12	JOU - 13
Horizons	A ₁	(B)	C
Profondeur du prélèvement en cm	0-20	60-80	120-150
Couleur Munsell	5 YR 3/3	5 YR 3/4	5 YR 4/6
Matières organiques %	4,9	0,5	0,3
Granulométrie < 2 μ %	45,7	39,0	35,1
2-20 μ	30,7	32,9	37,4
20-200 μ	10,8	22,5	12,3
200-2 000 μ	7,9	5,1	15,0
Pseudo-particules à l'eau	—	75,0	83,0
H ₂ O In situ	40,1	35,2	65,0
à pF 3	32,4	31,1	50,1
à pF 4,2	20,7	23,9	28,3
Porosité totale vol. %	—	73,0	77,0
Densité apparente	—	1,1	0,9

NB : — Les résultats sont exprimés en % du sol sec à 105 °C.

— La granulométrie a été faite après dispersion par l'hexamétaphosphate de sodium.

et d'autre part leur vulnérabilité en présence de l'hexamétaphosphate de sodium, ce qui se traduit par des teneurs élevées en fraction fine (< 20 μ) de sol (*).

(*) En réalité le sol n'est constitué que de pseudo particules dont la taille est en grande partie supérieure à 50 μ . Il faut utiliser l'artifice d'un complexant chimique comme l'hexamétaphosphate pour obtenir la division de ces particules et leur mise en suspension ; les limites granulométriques ainsi mesurées sont artificielles.

Il est également à noter la forte microporosité et la très faible densité apparente des échantillons composés principalement d'oxydes et d'hydroxydes de fer. La densité apparente est plus faible dans l'altération que dans le sol.

2.3.3. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique du sol et de l'altération que nous avons obtenus, et les résultats de l'analyse de la roche mère (harzburgite) d'après GUILLON et ROUTHIER - (1971) sont réunis dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Analyses chimiques

N° des échantillons	JOU-11	JOU-12	JOU-13	Harzbürgite
Horizon	A ₁	(B)	C	R
pH (eau)	5,3	5,8	6,7	—
CEC me p. 100 g.	6,13	1,35	8,41	—
Perte au feu %	20,74	18,44	13,93	—
Résidu %	4,77	2,74	19,61	—
SiO ₂ %	3,16	2,21	4,76	39,10
Al ₂ O ₃ %	9,08	9,15	5,45	0,59
Fe ₂ O ₃ %	61,88	67,45	52,03	2,95
FeO %	—	—	—	5,18
CaO %	0,03	0,03	0,01	0,38
MgO %	0,36	0,25	1,22	42,20
TiO ₂ %	0,17	0,20	0,10	0,15
MnO ₂ %	0,33	0,33	0,50	0,10
Cr ₂ O ₃ %	3,45	2,93	4,26	0,45
V ₂ O ₃ %	—	2,74	2,86	—
NiO ₂ %	0,81	1,17	1,66	0,33

NB : Analyse totale du sol par extraction avec HClO₄ ; résultats en % de sol séché à 105 °C.

On remarque par rapport à la roche mère une très forte concentration dans l'altération et le sol, du fer, de l'alumine, du chrome et du nickel. Le magnésium a presque totalement disparu au niveau du sol ; il est encore présent mais peu abondant dans l'altération. Il est à noter que la silice, élément parmi les plus mobiles, a été fortement exportée au niveau de l'altération mais qu'elle se maintient en quantité notable dans le sol.

2.3.4. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Les compositions minéralogiques du sol et de l'altération, obtenues sur la fraction totale et sur la fraction inférieure à 2 μ (FUSIL, KOUKOUI et QUANTIN, 1972) et celles d'harzbürgite serpentinisée ou non (QUANTIN et FUSIL, 1972) (GUILLON et ROUTHIER,

1971) sont données dans le tableau 3, (voir aussi fig. 1 et 3).

On remarque :

- l'abondance de la goethite dans l'altération et le sol,
- l'accumulation relative d'une forme alumineuse de la chromite dans le haut du profil,
- le passage de la serpentine au talc dans l'altération puis la disparition du talc dans le sol,
- l'individualisation du quartz dans l'horizon (B) et son accumulation relative dans le haut du profil,
- la présence de très faibles quantités d'argile 2/1 (smectites ferrifères) aussi bien dans l'altération que dans le sol.

TABLEAU 3

Analyses minéralogiques

N° des échantillons	JOU-11	JOU-12	JOU-13	Harzburgite	
				JYA 10 R serpentinisée	Non
Horizons	A ₁	(B)	C	C-R	R
Goethite	+++	+++	+++	—	—
Spinnelle chromifère (chromite alu- mineuse)	++	++	+	+	+
Magnétite	+	+	+	+	+
Talc.....	tr.	+	+	tr.	tr.
Quartz	+	tr.	—	—	—
Olivine (chrysolite)	—	—	—	+++	+++
Antigorite	—	—	tr.	+++	—
Enstatite	—	—	+	+++	+++
Smectite ferrifère	tr.	tr.	tr.	tr.	—
Trémolite	—	—	—	tr.	—

+++ : très abondant ; ++ : fréquent ; + : peu ; tr. : trace ; — : absent.

En outre, l'analyse thermique différentielle a montré qu'une partie importante des oxydes de fer est très hydratée et amorphe au niveau de l'altération.

La diffraction de rayons X (fig. 1) a fait apparaître la présence de goethite alumineuse dans l'horizon (B) (comparaison de P. QUANTIN, 1972, avec les observations de SOLYMAR, 1970, et analyse sur un échantillon analogue de PICKERING, 1970).

2.3.5. SUBSTANCES AMORPHES SELON LA MÉTHODE DE SÉGALEN (fig. 2 p. 397 et 3 p. 398)

Les formes du fer, de la silice et de l'alumine, facilement solubles par le traitement acido-basique de Ségalen, ont été obtenues sur le sol et l'altération, broyées à 200 μ (travaux de QUANTIN et SÉGALEN devant être publiés ultérieurement).

Dans le sol, à la partie supérieure du profil, la

dissolution du fer, de la silice et de l'alumine s'effectue lentement mais à une vitesse plus ou moins constante ; il n'y a pas de substances « amorphes ». Cependant la courbe sigmoïde pour le fer indique une dissolution plus rapide de cet élément après un certain temps de contact avec l'acide chlorhydrique (environ 30 mn). Ceci signifierait qu'une mince pellicule d'oxyde de fer mieux cristallisée est située en surface des pseudo-particules, protégeant à l'intérieur une masse d'hydroxyde moins bien cristallisée et plus soluble (hypothèse de NALOVIC et HUMBEL - 1971).

Dans l'altération, à la base du profil, la dissolution d'abord rapide et puis lente des composés du fer indique l'existence d'une forme hydratée et mal cristallisée ou cryptocristalline en quantité importante. Un peu de silice est facilement soluble et apparemment non liée à l'aluminium ou au magnésium (d'après l'examen des courbes de dissolution). Cette silice pourrait être considérée comme libre et « amorphe ».

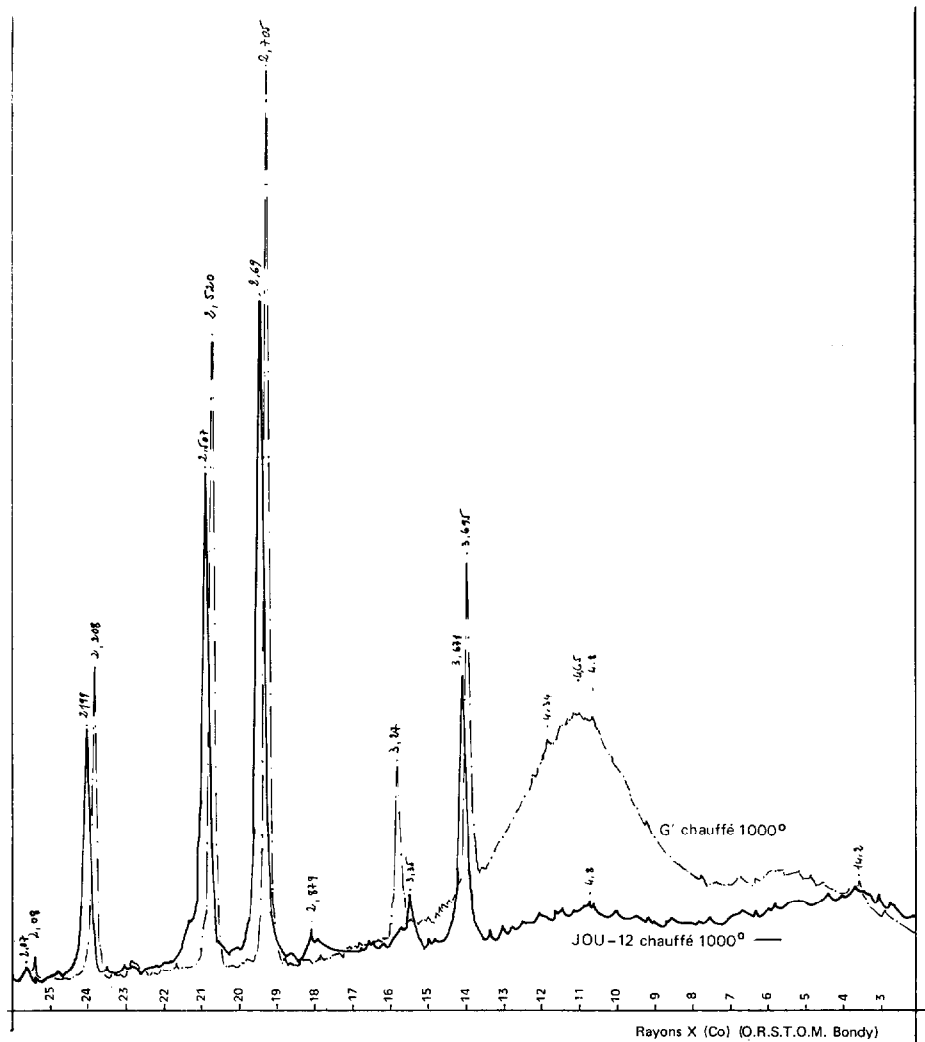


FIG. 1. — Diagramme de diffraction X sur poudre chauffée à 1000°. Comparaison sol à gèthite-Al (Jou-12) et précipité d'hydroxyde pur de Fe III (G') partiellement cristallisé en hématite+goèthite (avant chauffage).

N.B. : Le décalage des raies dans l'oxyde contenant Al substitué à Fe III est évident.

3. RÉSULTATS OBTENUS A L'AIDE DE LA MICROSONDE DE CASTAING

Les observations ont porté sur les deux horizons les plus caractéristiques du profil JOU-1 :

— échantillon JOU-12, de l'horizon (B) ; les résultats

obtenus sont présentés sur les planches IV et V et figures 4, 5 et 6.

— échantillon JOU-13, de l'horizon C, les résultats obtenus sont présentés sur les planches I, II et III.

Ont été obtenues principalement des images (scanning) :

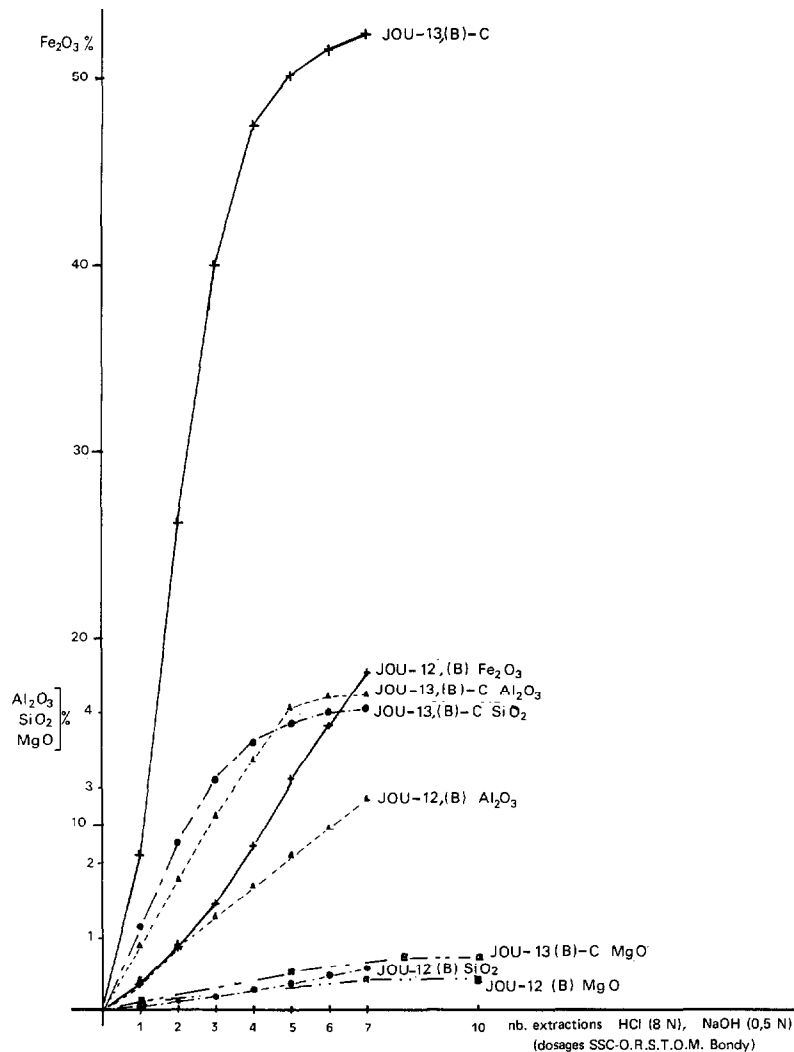


FIG. 2. — Courbes cumulatives d'extraction de Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MgO - méthode Segalen, horizons (B) et (B)-C de sol ferrallitique-ferritique.

— de réflexions électroniques, donnant la variation de la densité de masse moléculaire Z, (plage sombre = Z élevé ; plage claire = Z faible).

— de réflexions spécifiques des éléments :

Si, Al, Mg, Fe, Mn, Cr, V et Ni ; (la présence de l'élément cherché est signalée par les plages claires).

D'autre part, des diagrammes figurant l'intensité de réflexion des éléments Si, Al et Fe ont été enregistrés

à travers des pseudo-particules de l'échantillon JOU-12 (traversées).

3.1 - Eléments majeurs

Rappelons le contenu des trois minéraux principaux :

Olivine : (SiO₄) (Fe⁺⁺, Mg)₂, avec la possibilité de substitution d'un peu de Ni à Fe⁺⁺.

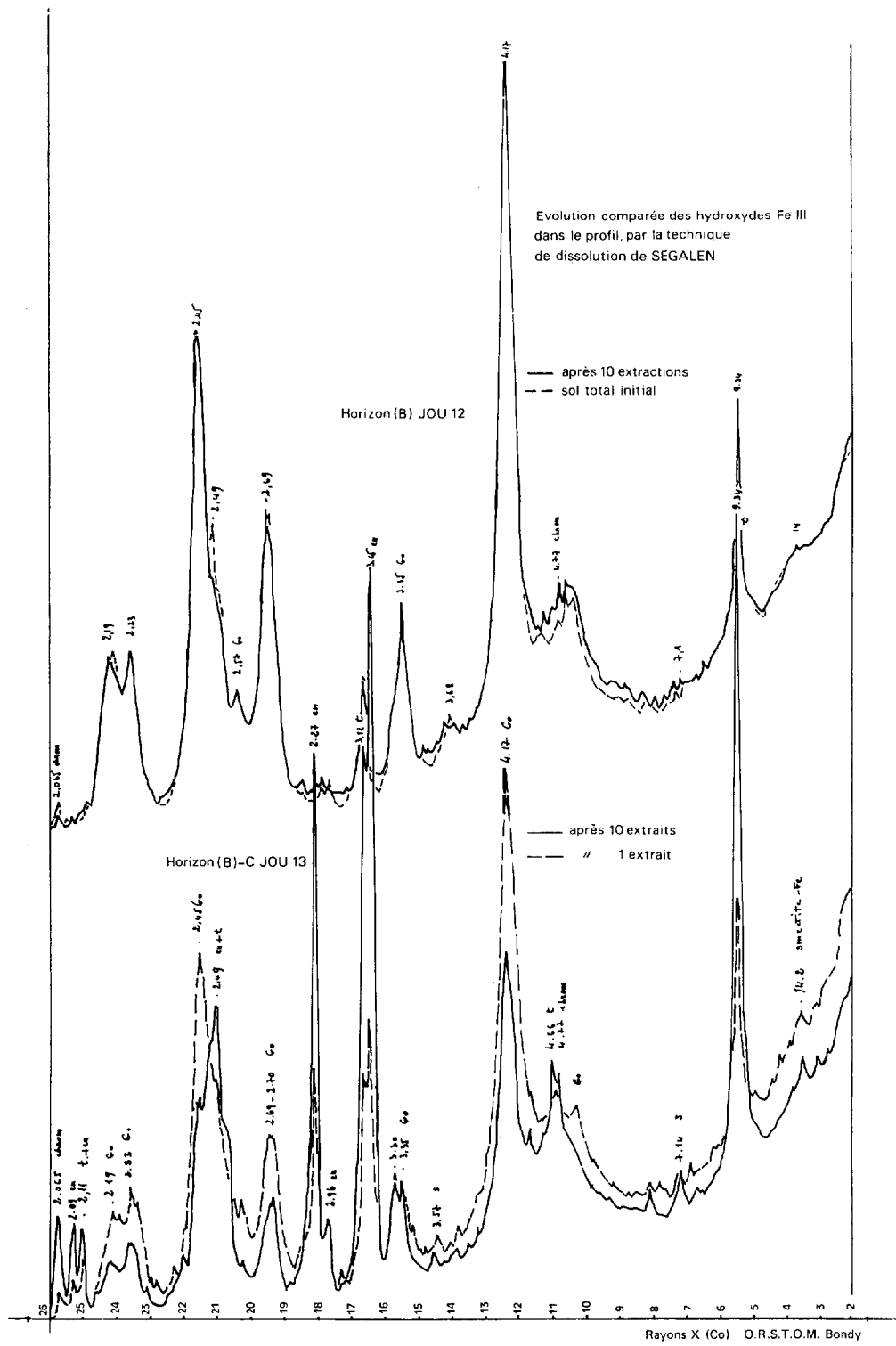


FIG. 3. — Sol ferritique de Nouvelle-Calédonie (Jou-1). Diagrammes de diffraction X (Co).

Enstatite : $(\text{SiO}_6)_2 (\text{Mg}, \text{Fe}^{++})_2$.

Spinelles chromifères : $\text{X}_2\text{O}_3 \cdot \text{YO}$ (formule générale) avec plus fréquemment

$\text{X} = \text{Al}^{+++}, \text{Fe}^{+++}, \text{Cr}^{+++}$ ou un autre cation métallique M^{+++} ,

$\text{Y} = \text{Mg}^{++}, \text{Fe}^{++}$ ou un autre cation métallique M^{++} .

Le chrome est le cation le plus abondant dans les spinelles observés ici. En plus de Al, Fe, Mg il s'ajoute des quantités importantes de Mn et V. D'où la formule $(\text{Mg}, \text{Fe}^{++}) (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{+++}, \text{V}) \text{O}_4$.

3.1.1. FER

(a) Au niveau de l'altération (échantillon JOU-13)

On constate que le fer est absent des résidus minéraux contenant de la silice et du magnésium où il se trouvait sous la forme Fe^{++} (altération probable de l'olivine et de l'enstatite). Il est également absent des résidus de spinelles chromifères où il se trouvait sous la forme Fe^{++} et Fe^{+++} .

On le retrouve comme constituant principal du plasma des pseudo-particules. Ces observations nous permettent de remarquer qu'au moment de notre étude, par suite de l'altération, la quasi-totalité du fer a été déjà évacuée des minéraux primaires et précipitée sous forme d'hydroxydes.

(b) Au niveau du sol (échantillon JOU-12)

Le fer est, comme dans l'altération, l'élément le plus abondant. Il est réparti régulièrement dans le plasma à l'exception de quelques cristallites renfermant du chrome, pouvant être attribués à des résidus de spinelles chromifères, ou de la silice et du magnésium et correspondant à du talc ou de la serpentine.

Exceptionnellement sur les images des plaques IV et V (angle supérieur) nous avons observé un gros cristal (environ 200μ de diamètre) de forme pseudo-cubique. Celui-ci est composé principalement de fer, de chrome, d'alumine et de manganèse dont les teneurs sont supérieures à celles observées dans le plasma d'une pseudo-particule. Ce minéral renferme des teneurs faibles en nickel et en vanadium et il est plus pauvre que le plasma du sol, en silice et en magnésium. Une telle concentration des éléments de transition, répartis d'une façon uniforme, nous permet de considérer qu'il s'agit d'un spinelle chromifère particulièrement riche en fer. Celui-ci a pu conserver ses

éléments constitutifs, même dans l'horizon B, à cause de sa taille relativement importante. La partie corticale de ce minéral semble avoir la même composition chimique et les mêmes propriétés physiques que le plasma d'une pseudo-particule. Sous l'effet du faisceau de la sonde, au cours du travail prolongé, elle se désagrège de la même manière par déshydratation. L'existence de la zone corticale, sa forme et sa composition doivent être considérées comme le résultat du même mécanisme qui est responsable de la formation des pseudo-particules.

3.1.2. SILICE

(a) Au niveau de l'altération (échantillon JOU-13)

La silice est en partie concentrée dans de fines esquilles de minéraux contenant également du magnésium, appartenant probablement à de la serpentine et à du talc, produits de l'altération de l'olivine et de l'enstatite (cf. 2.3.4). Ces résidus minéraux sont nettement moins abondants que le fer dans le plasma.

Une partie de la silice est répartie d'une façon diffuse et inégale dans le plasma. Elle est plus abondante au centre que dans la zone corticale des pseudo-particules. N'étant pas liée par un rapport quantitatif constant à la distribution du fer, du magnésium et de l'aluminium, cette silice pourrait être sous une forme libre et non cristallisée. Ces observations sont compatibles avec les résultats d'analyse des substances amorphes exposés précédemment (cf. 2.3.5).

Enfin, quelques rares concentrations ponctuelles de silice non liée au magnésium ou à l'aluminium, pourraient être attribuées à de fins cristallites d'opale ou de quartz ; elles correspondent à une cristallisation partielle de la silice libre.

Il faut souligner d'une part, qu'en dehors des petits résidus silicatés magnésiens de transformation de l'olivine et de l'enstatite, il reste peu de silice dans le plasma produit par l'altération relativement au fer, et que cette silice résiduelle est sous une forme libre et amorphe. La présence de silice libre comme résidu d'altération de serpentines (CAILLERE et HENIN, 1963 ; QUANTIN et SÉGALEN, 1969), ou d'olivine (PERRUCHOT, 1971), était déjà connue sous forme d'opale, de quartz ou de cristobalite, mais non de silice amorphe.

(b) Au niveau du sol (échantillon JOU-12)

La silice est localisée de trois façons :

— elle est plus fréquemment libre et concentrée en de fins cristallites, correspondant probablement à du quartz ;

— elle est encore associée au magnésium dans de très fins cristallites que l'on peut attribuer à du talc ;

— elle est aussi en petite partie diffuse dans le plasma où elle peut être associée à l'aluminium et au magnésium comme constituant de traces de smectites (cf. 2, 3, 4).

L'examen des diagrammes de traversée des pseudo-particules (fig. 4 et 6) montre bien qu'à une augmentation brusque de la teneur en silice, presque ponctuelle, correspond une diminution de la teneur en fer, ce qui confirme la présence discontinue des fins cristallites de quartz. De plus, la silice est plus abondante au centre de la particule. Ce fait a été déjà observé lors d'examens des pseudo-particules provenant de l'altération (JOU-13). Cependant, si dans l'altération on observe surtout une distribution diffuse et amorphe de la silice, dans le sol elle se manifeste d'une façon plus localisée sous forme de cristallites de quartz.

3.1.3 - ALUMINIUM

(a) *Au niveau de l'altération* (échantillon JOU-13)

L'aluminium est surtout situé dans les cristaux riches en chrome ; on peut donc l'attribuer à des spinelles chromifères (chromite alumineuse). Il est par contre relativement peu abondant et diffus dans le plasma et totalement absent des minéraux renfermant de la silice et du magnésium.

Dans le plasma, l'aluminium suit étroitement la localisation du fer. Ceci confirme l'existence de la goethite alumineuse décelée aux rayons X et nous permet de comprendre la raison de l'indisponibilité des ions aluminium et en conséquence l'existence de silice libre et amorphe mise en évidence précédemment.

Seule une très faible partie de l'aluminium semble être associée à la silice et au magnésium pour donner des smectites, dont les traces ont été décelées aux rayons X.

(b) *Au niveau du sol* (échantillon JOU-12)

L'aluminium n'est que rarement concentré en de très fins cristallites, où il est associé au chrome et correspond probablement à des résidus de spinelles. Il est surtout distribué d'une manière diffuse dans le plasma des pseudo-particules.

La teneur totale en aluminium du sol est nettement supérieure à celle de l'altération, d'après l'examen des images (pl. I, III et IV) et des résultats d'analyses chimiques (tab. 2).

L'examen du diagramme de traversée d'une pseudo-particule du sol (fig. 5) montre que la répartition de l'aluminium suit rigoureusement celle du fer dans la zone corticale. Dans la partie centrale des pseudo-particules, les concentrations de l'aluminium sont plus indépendantes que celles du fer. Cela nous permet de situer la goethite alumineuse, décelée aux rayons X, surtout dans la partie externe (corticale).

3.1.4 - MAGNÉSIUM

(a) *Au niveau de l'altération* (échantillon JOU-13)

Le magnésium se situe essentiellement à l'emplacement résiduel des minéraux primaires : soit lié à la silice, dans des cristallites de serpentine et de talc, soit au chrome dans des spinelles chromifères.

Dans le plasma, hors des résidus minéraux, il n'y a que des traces de magnésium, où il pourrait être sous forme de smectites associé à la silice et à l'aluminium (d'après la diffraction X).

(b) *Au niveau du sol* (échantillon JOU-12)

Le magnésium a presque totalement disparu du plasma des pseudo-particules ; il persiste encore concentré dans de très fins cristallites où il est associé à la silice et correspond probablement à du talc.

Il existe aussi de très faibles quantités de magnésium, diffuses à l'intérieur du plasma que nous attribuons à des traces de smectites, décelées par la diffraction de rayons X.

La teneur totale en magnésium du sol diminue par rapport à celle de l'altération, ce qui apparaît à l'examen des images (pl. I et IV) et des résultats d'analyses chimiques (tab. 2).

3.2 - Éléments mineurs de transition

3.2.1 - NICKEL

Le nickel est totalement distribué comme le fer (pl. III et V) aussi bien dans l'altération que dans le sol. Les concentrations en nickel suivent fidèlement celles en fer et non celles en silice ou en magnésium. Il nous est par conséquent permis de considérer que les cycles géochimiques du fer et du nickel sont concomitants, et que le nickel peut être substitué au fer dans la goethite.

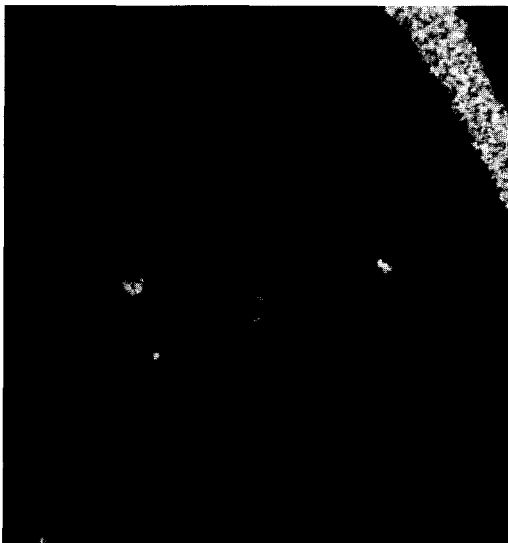
JOU - 13



Image e⁺



Si



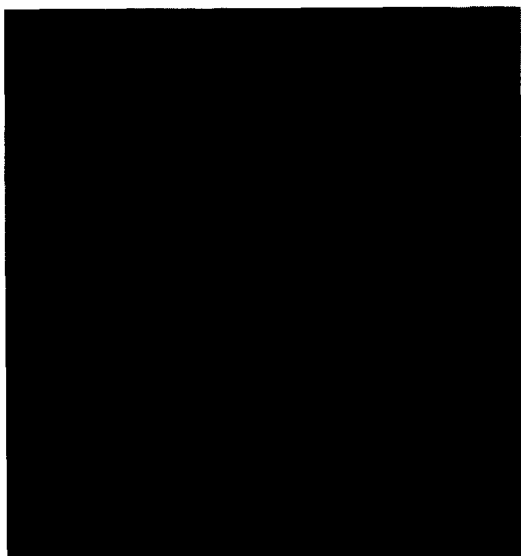
Al



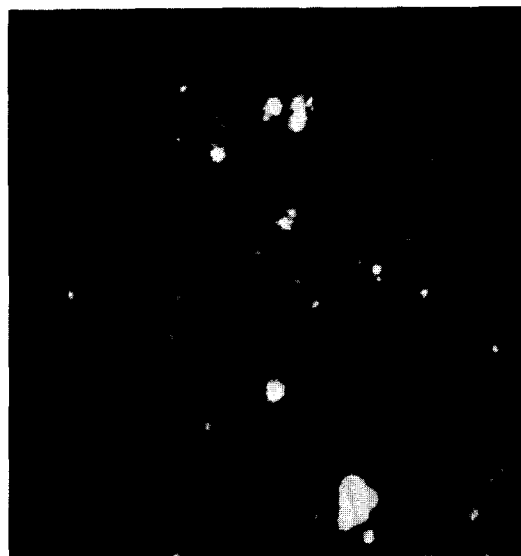
Mg

Image 300 μ

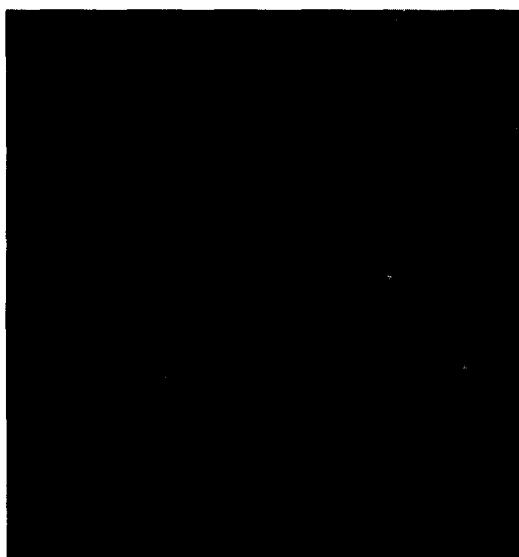
JOU - 13



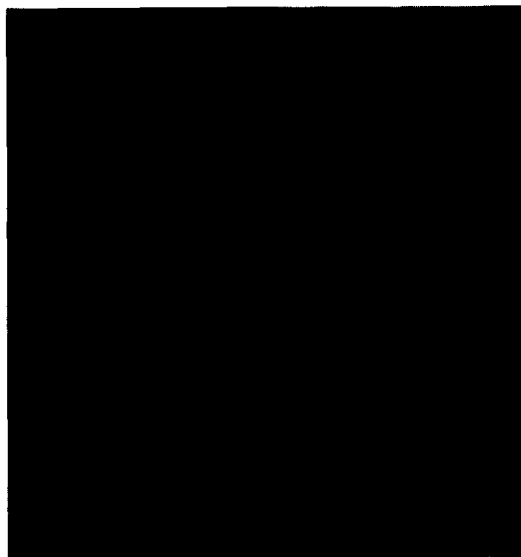
Fe



Mn



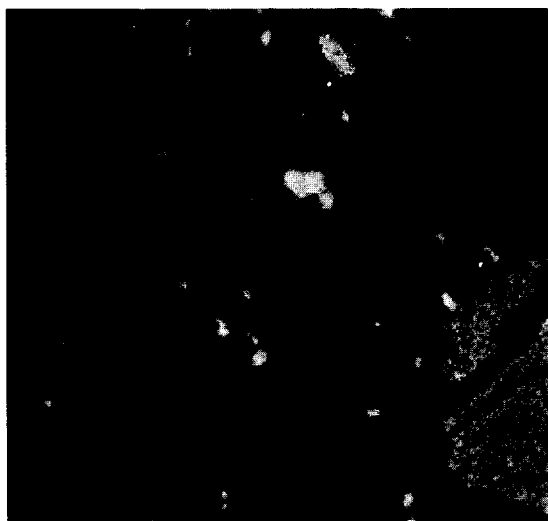
Cr



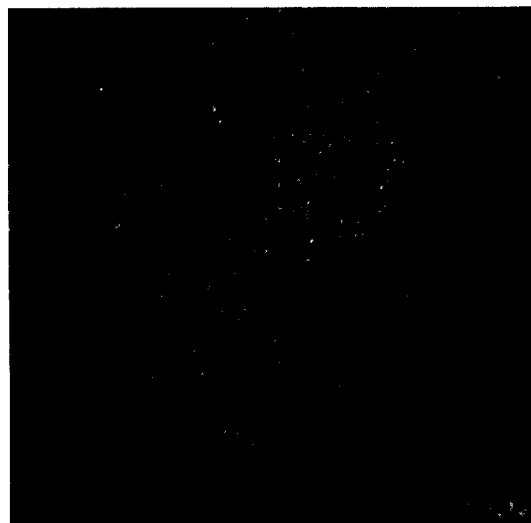
V

Image 300 μ

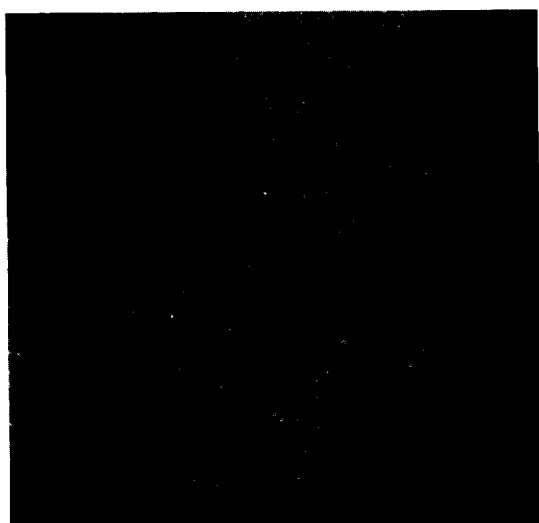
JOU - 13



Si



Al



Fe



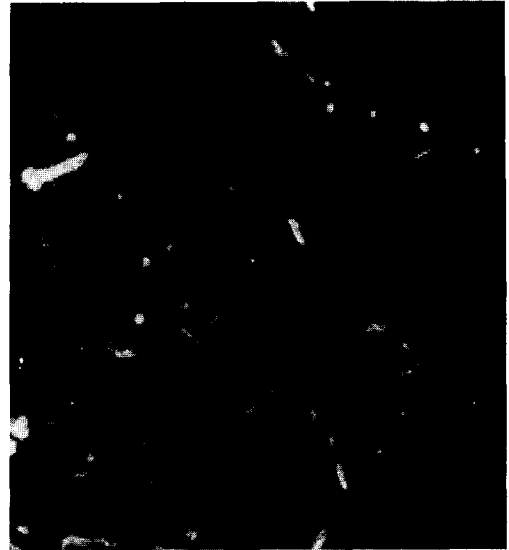
Ni

Image 200 μ

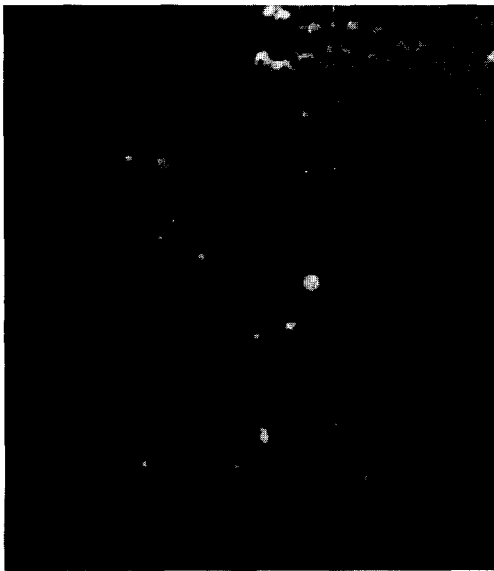
JOU - 12



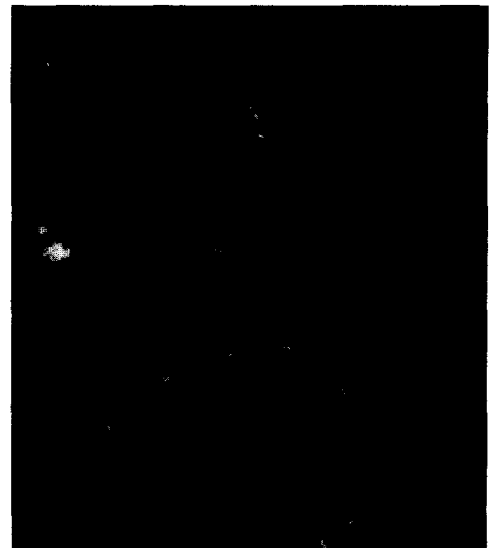
Image e⁺



Si



Al



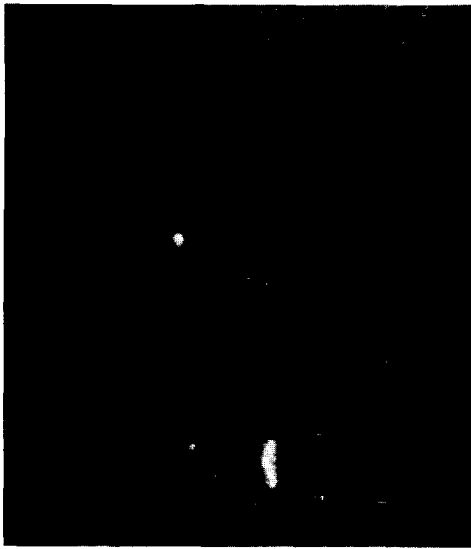
Mg

Image 300 μ

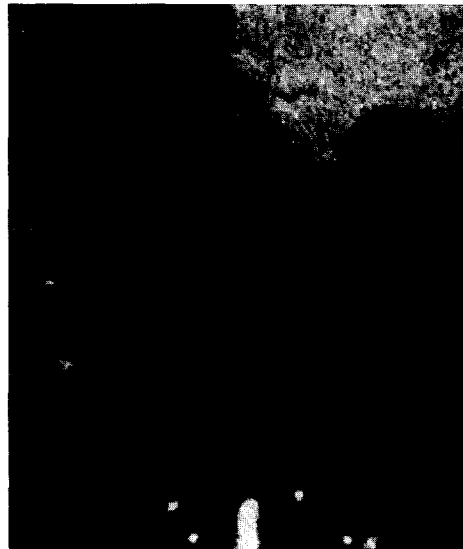
JOU - 12



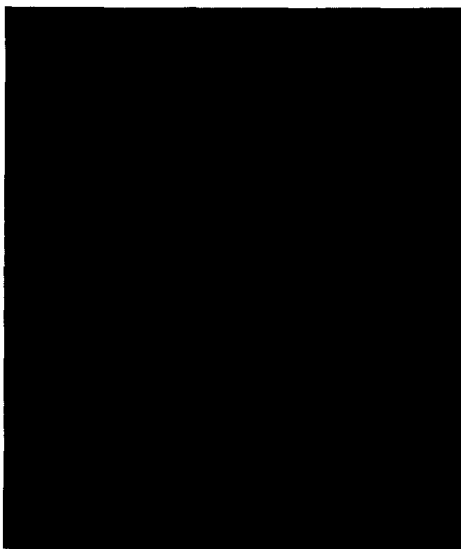
Fe



Mn



Cr



V



Ni

Image 300 μ

3.2.2 - MANGANÈSE

Dans le sol cet élément se situe d'une part, dans les cristallites et les résidus des spinelles chromifères et d'autre part dans le plasma des pseudo-particules où il est distribué d'une façon plus ou moins uniforme suivant en cela fer et nickel (pl. II et V). Le manganèse semble totalement absent des résidus cristallins de silicates-magnésiens.

Au niveau de l'altération (pl. IV), on remarque des accumulations importantes de manganèse, indépendantes de tout autre élément. L'absence de ces accumulations au niveau du sol, en même temps que la dissolution rapide du manganèse au cours de l'extraction par la méthode Ségalen, nous amène à penser qu'il s'agit d'une forme transitoire d'hydroxydes de

manganèse, susceptible d'être redistribuée au cours de la pédogenèse.

3.2.3 - CHROME ET VANADIUM

Ces deux éléments semblent entièrement associés aussi bien dans l'altération que dans le sol. Ils se situent dans ces cristallites et des résidus de spinelles, où ils sont plus abondants que le manganèse ; ils sont distribués d'une façon uniforme, comme le fer, le nickel et le manganèse, dans le plasma des pseudo-particules. Comme les autres éléments de transition considérés précédemment, le chrome et le vanadium sont totalement absents des résidus cristallins de silicates-magnésiens (pl. I et II).

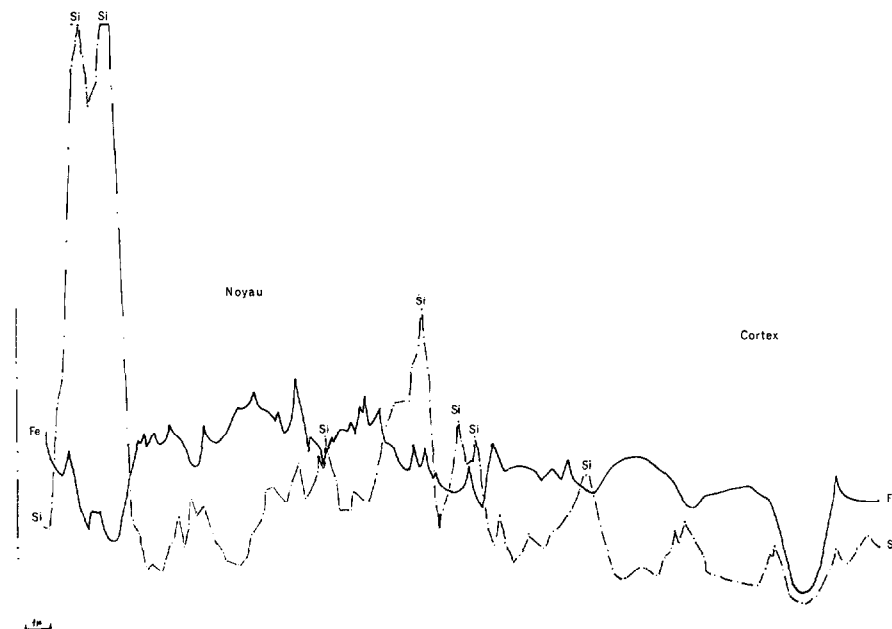


FIG. 4. — *Jou-12. Traversée d'une pseudo particule, diagramme de dosages ponctuels alignés, à la microsonde de Castaing (Weld et Rémy, Paris VI).*

IV - SYNTHÈSE DES OBSERVATIONS

De quelques observations à la microsonde de Castaing sur un sol ferrallitique-ferritique de Nouvelle Calédonie, il ressort les faits principaux suivants :

4.1 - Méthode

Le choix de pseudo-particules comme objets élémentaires de l'observation s'est avéré justifié et fructueux : localiser « in situ » les éléments chimiques dans des unités naturelles représentatives du sol ou de l'al-

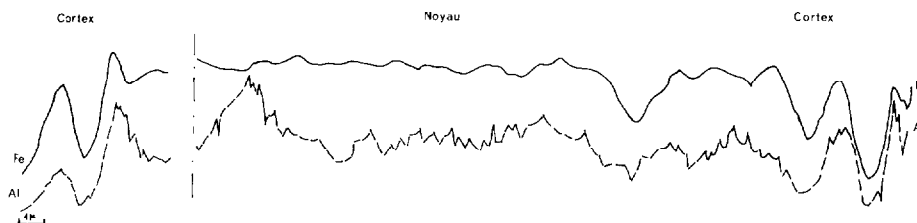


FIG. 5. — Jou-12. Traversée d'une pseudo particule, diagramme de dosages ponctuels alignés, à la microsonde de Castaing (Weld et Rémy, Paris VI).

tération a permis, d'une part d'établir des relations objectives entre ces éléments, d'autre part d'en déduire l'histoire de leur évolution géochimique de l'altération au sol au cours de la transformation des minéraux.

4.2 - Analyse des constituants

Les pseudo-particules sont formées d'agrégats d'hydroxydes de fer constituant le plasma et incluant des résidus de minéraux primaires ou de leurs produits transitoires d'altération. Dans chaque particule il a été distingué une zone corticale plus lixiviée, moins hydratée et mieux cristallisée que le noyau. Si l'on analyse la localisation des éléments et leurs relations éventuelles on constate surtout que :

— *Le fer* est le constituant essentiel du plasma, alors qu'il a le plus souvent totalement disparu des minéraux primaires résiduels : silicates ferro-magnésiens ou spinelles chromifères, en cours d'altération.

— *La silice*, par contre, est peu abondante dans le plasma. Elle demeure concentrée dans les reliquats de silicates primaires ou de transformation : enstatite, serpentine et talc. Hors de ces minéraux, elle apparaît cependant légèrement concentrée au centre des pseudo-particules, sous une forme libre, c'est-à-dire indépendante des autres éléments majeurs (Fe, Al, Mg). La silice est soit amorphe et diffuse au niveau de l'altération, soit ponctuelle et cristalline au niveau du sol. La partie corticale des particules est toujours relativement au noyau appauvrie en silice.

— *Le magnésium* est l'élément le plus appauvri, surtout au niveau du sol, où il ne reste presque plus de silicates. Il est presque totalement absent du plasma ; mais il reste concentré dans les reliquats de minéraux primaires ou de leurs produits de transformation : enstatite, serpentine, talc et chromite.

— *L'aluminium*, très rare au départ dans la roche et l'altération en dehors des spinelles chromifères, apparaît concentré relativement dans le plasma au niveau du sol où il est associé au fer dans le réseau de la goethite.

— *Le nickel* suit la répartition du fer dans le plasma ; comme lui, il est absent le plus souvent des silicates et des spinelles altérés ; il est probablement inclus dans le réseau des hydroxydes de fer. Ceci rejoint l'hypothèse de COMBES (1963) et semble infirmer celle de PERRUHOT (1971) ; pour ce dernier, le nickel serait plutôt piégé par les silicates magnésiens d'altération.

— *Le chrome, le manganèse et le vanadium* restent surtout localisés et concentrés dans les spinelles chromifères. Cependant, comme l'aluminium, mais en bien plus faible quantité, ces trois éléments sous leur forme secondaire apparaissent associés aux hydroxydes de fer du plasma. Il est remarquable que le fer soit libéré des chromites alumineuses avant les autres constituants ; ceci infirme en partie l'hypothèse de PHAN et ROUTHIER (1964), selon qui l'altération des chromites progresse également pour tous leurs constituants.

4.3 - Interprétation de l'évolution géochimique

A la lumière des observations à la microsonde de Castaing et d'autres analyses précédentes, il est possible de retracer l'histoire de l'évolution géochimique des éléments majeurs et de quelques traces du premier groupe de transition au cours de la transformation des minéraux depuis l'altération d'une harzburgite jusqu'à un sol ferrallitique-ferritique :

Le fer, sans doute parce qu'il est surtout à l'état divalent dans les minéraux primaires, se révèle être l'élément de plus mobile, puisqu'il peut même disparaître totalement des silicates avant le silicium et

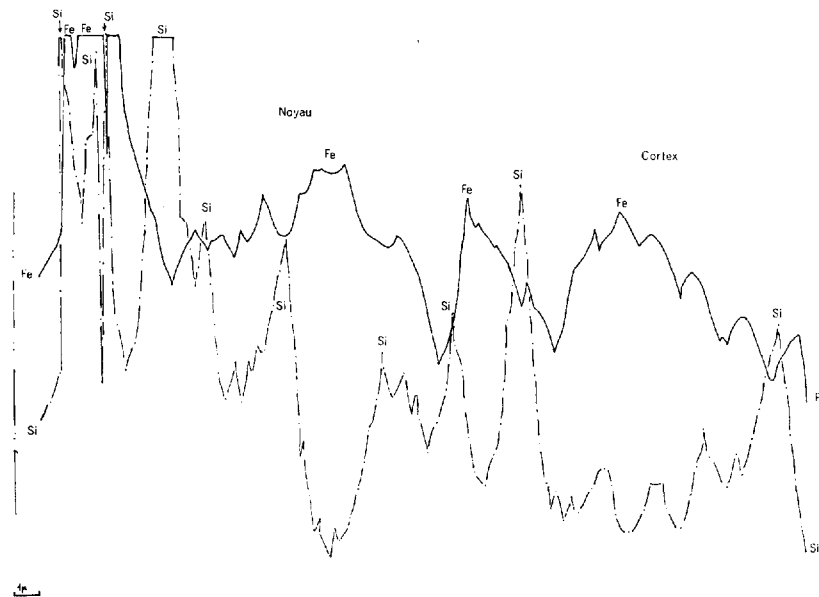


FIG. 6. — Jou-12. Traversée d'une pseudo particule, diagramme de dosages ponctuels alignés, à la microsonde de Castaing (Weld et Rémy, Paris VI).

le magnésium. Dès le début de l'altération son exudation est donc très rapide. Lors de son passage en solution, les conditions de milieu (fortement hydraté oxydant et $\text{pH} \approx 5$ à 7) sont favorables à la précipitation immédiate d'hydroxydes ferriques. Il en est de même probablement de certains éléments-traces de transition, tels que le nickel et le manganèse, qui accompagnent ainsi les hydroxydes de fer dans le plasma de néoformation.

La silice et le magnésium sont rapidement dissous des silicates, moins vite cependant que le fer divalent. Dans l'ordre de départ des éléments, la cinétique de dissolution du silicium est relativement plus lente que celle du magnésium, puisqu'une partie du premier finit par se trouver seule au centre du plasma. La magnésie, très soluble, est totalement évacuée par les eaux de drainage, tandis qu'un peu de silice (environ 10 % de la quantité initiale) précipite. Elle apparaît alors dans l'altération sous une forme hydratée non cristalline et peut être adsorbée sur les hydroxydes ferriques ; elle demeure au centre des particules, là où l'intensité du drainage est probablement la plus faible.

Au niveau de l'altération le plasma est très hydraté (60 à 100 % d'eau) : bien qu'une partie importante

des hydroxydes ferriques soit déjà bien cristallisée en goéthite, une autre non moins importante est très hydratée et cryptocristalline ; il en est de même de la silice. En remontant dans le profil, au niveau du sol, la majeure partie des hydroxydes de fer ont cristallisé en goéthite et la silice s'est transformée en quartz, en même temps que le sol s'est déshydraté.

Il est remarquable que la silice ne se soit pas combinée à de l'aluminium pour former des argiles, comme cela est souvent la règle dans les sols ferrallitiques. Cela peut être expliqué aisément par la très grande lenteur de l'altération des chromites alumineuses, seule source d'aluminium, relativement à celle des silicates ferro-magnésiens ; ainsi le silicium abandonné d'abord par le fer, puis par le magnésium, se retrouve seul avant qu'il n'y ait suffisamment d'aluminium disponible pour la néosynthèse d'argiles. Il est intéressant de noter aussi que la silice cristallise en quartz aussitôt que les hydroxydes de fer se transforment en goéthite.

Par ailleurs, les hydroxydes ferriques en constituant la maille du plasma servent de piège aux autres hydroxydes, qu'ils aient été précipités en même temps qu'eux tels le nickel et le manganèse, ou plus tard et plus progressivement tels l'aluminium, le chrome et le vanadium. Il est probable que le nickel, relativement

plus mobile que le fer sous la forme Fe III, soit au cours de l'évolution ultérieure du sol lixivié lentement et progressivement de la goethite en même temps que la cristallisation de celle-ci se développe ; ce qui expliquerait la décroissance progressive de cet élément de bas en haut du profil. Pendant ce temps, au contraire, les spinelles chromifères, à cause de leur stabilité, se concentrent dans le sol et l'enrichissent relativement en aluminium, chrome et vanadium ; ces éléments peuvent ainsi s'incorporer progressivement au réseau de la goethite, au fur et à mesure de sa cristallisation. Il est à noter que la silice elle-même, sans doute à cause de la stabilité du quartz, s'accroît relativement de l'horizon (B) à l'horizon A, dans la partie supérieure du profil.

L'abondance des éléments étrangers piégés dans le réseau des hydroxydes ferriques, notamment les éléments de transition : nickel, chrome, manganèse et vanadium, et aussi la silice adsorbée, retardent très probablement la cristallisation en goethite ; cela explique l'état amorphe et très hydraté d'une part importante des hydroxydes de fer au niveau de l'altération, puis leur même évolution retardée au centre des pseudo-particules. Par contre, au niveau du sol et surtout dans le cortex des pseudo-particules, une meilleure cristallisation en goethite a pu se développer (déduction faite d'après l'observation d'images électroniques et de l'interprétation des courbes cinétiques d'extraction du fer par la méthode de SÉGALEN). Cela s'explique par l'effet de la lixiviation intense de l'enveloppe du plasma : certains ions gênants sont évacués, permettant ainsi le développement de la cristallisation et de la déshydratation des hydroxydes ; le cortex ainsi constitué protège alors le noyau du plasma et retarde la progression du même processus. Il en résulte que le centre des pseudo-particules demeure encore longtemps moins bien cristallisé, plus riche en ions métalliques étrangers et en silice, et aussi plus hydraté.

V - CONCLUSIONS

L'originalité des sols ferrallitiques-ferritiques de Nouvelle Calédonie issus de péridotites tient surtout dans trois faits essentiels :

— leur richesse exceptionnelle en hydroxydes de fer et en d'autres éléments de transition : nickel, chrome, manganèse et vanadium, éléments qui ailleurs seraient considérés comme traces.

— le comportement inhabituel de la silice, qui s'individualise en quartz au lieu de participer à la constitution de réseaux argileux.

— l'intégration de l'aluminium, relativement peu abondant, au système cristallin de la goethite.

Cela s'explique, en condition de pédogenèse propice à la ferrallitisation, par deux raisons : premièrement, la roche mère est une péridotite ; elle est essentiellement constituée de trois éléments majeurs, silicium, magnésium et fer (surtout à l'état divalent). Deuxièmement, la vitesse d'altération des silicates riches en fer ferreux est beaucoup plus rapide que celle des chromites alumineuses.

L'histoire de la pédogenèse peut être résumée dans le schéma suivant : l'altération des silicates ferromagnésiens est très rapide. Elle se marque dès le début par une exudation massive du fer ferreux et des métaux divalents associés tels que nickel et manganèse. La précipitation immédiate, hors des minéraux primaires, d'hydroxydes ferriques constitue le plasma des pseudo-particules ; celui-ci emprisonne alors les autres éléments. Ensuite la silice et le magnésium sont rapidement hydrolysés et dissous hors des silicates ; cependant si la magnésie est presque totalement évacuée, une petite partie de la silice (environ 10 %) précipite et demeure emprisonnée au sein du plasma, où elle est probablement adsorbée sur les hydroxydes. Par suite du retard énorme de l'altération des chromites alumineuses sur celle des silicates, la silice s'individualise d'abord sous forme cryptocristalline puis de quartz. L'abondance des ions gênants : éléments de transition et silice, retarde la cristallisation des hydroxydes de fer en goethite ; celle-ci est progressive de bas en haut du profil, c'est-à-dire de l'altération au sol et aussi du cortex au noyau des pseudo-particules élémentaires du sol. Pendant ce temps, les éléments provenant de la lente altération des spinelles, surtout l'aluminium et le chrome, sont peu à peu incorporés au réseau de la goethite ; il y demeure également emprisonnée une part importante des autres éléments précédemment inclus, notamment le nickel et le manganèse.

En conclusion, l'intérêt des observations à la microsonde de Castaing a été de préciser la localisation des éléments chimiques dans des unités représentatives du sol : les pseudo-particules. Cela a permis de mieux assurer les hypothèses précédemment déduites à partir d'analyses chimiques et minéralogiques globales. Rappelons principalement : l'individualisation rapide d'hydroxydes ferriques ; la cristallisation séparée d'une partie de la silice et la non genèse d'argiles ; l'incorporation d'ions étrangers, notamment l'alu-

minium, le chrome et le nickel au réseau de la goethite. Cette méthode a aussi aidé à mieux comprendre l'évolution lente des hydroxydes ferriques dans le plasma

des particules élémentaires de sol. Ainsi l'utilisation de la microsonde de Castaing devrait apporter une contribution importante à la connaissance de la pédogenèse.

BIBLIOGRAPHIE

- CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1963. — Minéralogie des argiles. Masson, Paris, 355 p.
- COMBES (P.J.), 1963. — A propos du nickel dans les latérites nickéifères de la Nouvelle-Calédonie. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 256, pp. 211-212.
- GONI (J.), 1966. — Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments traces dans les minéraux et les roches granitiques. *Mém. BRGM*, n° 45, Paris, 68 p.
- GUILLOIN (J.H.), 1970. — Les paramètres de variations géochimiques du spinelle chromifère dans les roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 271, pp. 700-703.
- GUILLOIN (J.H.), ROUTHIER (P.), 1971. — Les stades d'évolution et de mise en place des massifs ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *Bull. BRGM*, Sect. IV, n° 2, pp. 5-38.
- JAFFRE (T.), LATHAM (M.), QUANTIN (P.), 1971. — Les sols des massifs miniers de Nouvelle-Calédonie et leur relation avec la végétation. ORSTOM, Noumea, 25 p. *multigr.*, 26 fiches anal.
- LATHAM (M.), QUANTIN (P.), AUBERT (G.), 1972. — Mise au point sur la classification de sols de Nouvelle-Calédonie. ORSTOM, Noumea, 44 p. *dactyl.*
- NALOVIC (Lj.), 1970. — Comportement du fer en présence des éléments traces. ORSTOM, Yaoundé, 87 p. *multigr.*
- NALOVIC (Lj.), 1971. — Comportement du fer en présence des éléments de transition dans la nature. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 273, pp. 1664-1667.
- NALOVIC (Lj.), HUMBEL (F.X.), 1971. — Contribution à l'étude de la localisation des différentes formes de composés du fer au sein de quelques sols du Cameroun. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. IX, n° 3, pp. 271-306.
- NALOVIC (Lj.), PINTA (M.), 1972a. — Comportement du fer en présence des éléments de transition. Etude expérimentale : précipitation, déshydratation, dissolution. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 274, pp. 628-631.
- NALOVIC (Lj.), PINTA (M.), 1972b. — Comportement du fer en présence des éléments de transition. Etude expérimentale : lessivage des hydroxydes hydratés par de l'eau à l'air libre. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 275, pp. 153-156.
- NALOVIC (Lj.), SEGALEN (P.), 1973. — Relation entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères ; à paraître dans les cahiers ORSTOM série pédologie.
- PERRUCHOT (A.), 1971. — Etude expérimentale du comportement du nickel au cours de phénomènes d'altération. Thèse 3^e cycle Univ. Orléans, 38 p. *multigr.*
- PHAN (K.D.), ROUTHIER (P.), 1964. — Altération météorique de chromites de Nouvelle-Calédonie. *Bull. BRGM*, n° 4, pp. 112-123.
- PICKERING (J.), 1970. — X-Ray diffraction analyses of several soil profiles from various Islands of the New Hebrides and New Caledonia Archipelago-Techn. Mem. 53/1970. CSIRO, Div. Soil, Adelaide, 8 p. *dactyl.*
- QUANTIN (P.), SEGALEN (P.), 1969. — Compte rendu d'une tournée pédologique en Nouvelle-Calédonie et à Vaté (Nouvelles Hébrides). ORSTOM, *Bull. Bibliogr. pédol.*, t. XVIII, fasc. 1, pp. 7-18.
- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.R.), 1966. — A propos de la formation de $\alpha\text{Fe OOH}$ et $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ à partir de l'hydroxyde de fer III amorphe. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 346, 3-4, pp. 137-142.
- SEGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 1, pp. 105-125.
- SOLYMAR (K.), 1970. — Alumogoethit in den Ungarischen bauxiten. *Ann. Inst. Geol. publ. Hungar.*, t. LIV, n° 3, pp. 359-373.