

Minéralogie et contraintes édaphiques des sols «ferritiques» dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie : relations entre constituants minéraux et disponibilité en certains éléments (Al, Fe, Si, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn et Mo) facilement solubles

P. QUANTIN¹, E. BOURDON² et T. BECQUER²

¹ ORSTOM, 32, Avenue H. Varagnat, 93143, Bondy Cedex, France

² Laboratoire d'Agropédologie, Centre ORSTOM, BP A 5, 98848, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

Résumé

Cette étude concerne la mobilité des éléments dans des sols ferritiques dérivés de péridotites partiellement serpentinisées, et leur variation suivant une toposéquence. Elle a pour but de déterminer la relation entre certains constituants tels que : goethite, chromite, asbolane, talc, serpentine et ses argiles d'altération, et la disponibilité de certains éléments tels que : Al, Fe, Si, Mg, Ca, K, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, Zn et Cu.

L'analyse minéralogique et pétrographique montre une variation de la composition des minéraux dans chaque profil de sol et suivant la toposéquence de l'amont vers l'aval. Les sols du piedmont sont essentiellement constitués de goethite-alumineuse et de chromite. Les sols érodés en amont, ou colluvionnés en aval, contiennent en outre des silicates et éventuellement en aval de l'asbolane.

La dissolution chimique sélective séquentielle par HCl (2M) et l'oxalate acide d'ammonium révèle de fortes différences de solubilité de certains éléments tels que : Si, Mg, Mn, Ni et Co, selon la variation de la composition minérale. La solubilité de Ni est très faible dans la goethite, faible dans le talc, mais importante dans les argiles dérivées de serpentine, à savoir : chlorites, smectites et surtout un silicate ferromagnésien mal cristallisé ou amorphe. En outre, l'asbolane fournit des quantités élevées de Mn et Co, et un peu de Ni. Les éléments Mn et Ni facilement solubles, donc susceptibles de toxicité pour les plantes, sont abondants dans les sols érodés de l'amont et les sols colluvionnés de glacis riches en silicates argileux. La mobilité de Mn, Ni et Co provenant d'oxydes augmente en condition rédoximorphe sur le glacis et en plaine. Cr est peu soluble. Mg soluble peut être abondant en présence de silicates.

Les teneurs en Ca, K, Cu et Mo solubles sont toujours très faibles et pourraient donc induire des carences pour des plantes cultivées, plus exigeantes que les plantes endémiques. Le Zn soluble peut également être déficient pour des plantes cultivées en l'absence de silicates.

Introduction

Les massifs de roches ultrabasiques occupent près du tiers de la superficie de la Nouvelle-Calédonie (Trescases 1975). Sur ces matériaux exceptionnellement riches en magnésium, fer, chrome, nickel et cobalt, les sols qui en dérivent ont des propriétés édaphiques particulières (Latham *et al.* 1978), qui sont la cause d'une végétation spécifique (Jaffré 1980). Il y a deux ensembles majeurs de sols : d'une part des sols bruns «eutrophes» (Eutropepts) et vertisols (Usterts), tous deux «hypermagnésiens» car constitués de silicates riches en magnésium (et

souvent riches en nickel) ; d'autre part des sols ferrallitiques «ferritiques» (Oxisols), car composés essentiellement d'oxydes de fer, mais aussi d'oxydes de chrome, nickel, manganèse, cobalt et relativement au fer de peu d'aluminium et peu de silicium, dont les teneurs en chrome et en nickel sont exceptionnellement élevées (Nalovic & Quantin 1972 ; Latham *et al.* 1978). Les sols ferritiques sont les plus étendus. Ils couvrent de larges surfaces au sud de la Nouvelle Calédonie, aussi bien sur les massifs de péridotites que dans les plaines (sols colluviaux-alluviaux).

Dans le cas des sols «ferritiques» les propriétés édaphiques particulières et leur mauvaise fertilité pour les plantes cultivées peuvent être dues à l'abondance exceptionnelle en certains éléments notamment Cr, Ni et Mn, à un excès relatif de Mg par rapport à Ca et K, à une déficience sévère ou à une carence en Ca, K, P, Cu et Mo, voire aussi à une éventuelle déficience en Si et Zn. Mais le problème n'est pas simple car la disponibilité des éléments chimiques ne dépend pas que de leur quantité globale dans le sol, mais surtout de leur forme minérale et organique, ainsi que des conditions physico-chimiques ambiantes (Becquer *et al.* 1997), qui varient en relation notamment avec la position du sol dans le profil et la toposéquence (amont bien drainé, aval rédoximorphe), ou même avec les pratiques culturales (fertilisants organiques et minéraux, drainage).

C'est pourquoi une attention particulière a été portée à la composition des constituants minéraux et à la détermination de la disponibilité de certains éléments chimiques qu'ils contiennent et peuvent être la cause soit de déséquilibre nutritionnel, tel que Mg ; ou de toxicité tels que Ni, Mn et Cr ; ou de déficience relative grave d'éléments tels que Ca, Si, N, S et P ; soit même de carence en K, Cu et Mo ; peut-être aussi de déficience en Zn.

En vue de la mise en valeur des sols ferritiques des massifs et plaines du Sud de la Nouvelle-Calédonie, plusieurs études ont été faites de la distribution des sols et de leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques (Bourdon & Becquer 1992 a, b ; Bourdon *et al.* 1993). Elles ont été suivies d'expérimentations agronomiques au champ et au laboratoire (Bonzon *et al.* 1997) et aussi d'une étude particulière de la biodisponibilité et toxicité du nickel pour le maïs (L'Huillier 1996) et d'autres cultures (Edighoffer 1997).

La présente étude a pour but d'observer la relation entre la nature des constituants minéraux et la solubilité de certains éléments chimiques qui est susceptible de les rendre disponibles pour les plantes ; ainsi contribuer à la connaissance des facteurs de déséquilibres minéraux (Mg/Ca et K), de toxicité (Ni et Mn) ou de carence (P, K, Cu, Mo, etc...). Cette étude a été appliquée aux sols ferritiques de deux toposéquences, l'une dans la Vallée de la Coulée

(Fig. 1), l'autre dans la région de Ouénarou (Fig. 2), lieux d'observations et d'expérimentations agronomiques. Sur la toposéquence de Ouénarou notamment, nos travaux complètent l'étude de Becquer *et al.* (1997) sur la disponibilité du nickel et ceux de Bourdon *et al.* (1997) sur le comportement physique des sols ferritiques de cette séquence.

Toposéquences et matériaux d'étude

TOPOSÉQUENCES.

Les deux toposéquences présentent successivement (Fig. 1 et 2) : un versant de montagne en pente forte, un piedmont ondulé à pente modérée, un glacis colluvial à pente faible, qui fait transition vers la plaine alluviale. Sur l'amont les sols sont très érodés, la roche partiellement altérée est proche de la surface ou affleure même. En piedmont le sol a été remodelé, mais demeure profond ; il est partiellement érodé et irrégulièrement colluvionné en surface. Sur le glacis complètement arasé, un épais manteau colluvial, hétérogène (de sols et altérites de roches), recouvre sans transition une altérite «ferritique» profonde du substrat de péridotite. Sur le rebord de la plaine, il y a un épais dépôt alluvial et colluvial hétérogène qui recouvre encore une altérite profonde de péridotite. Ceci explique que la composition et l'organisation structurale des sols ferritiques ne soit pas homogène, ni verticalement dans chaque profil, ni latéralement au long de la séquence. En outre, il y a une certaine hétérogénéité des matériaux originaux : une large prédominance de péridotites, essentiellement de la harzburgite (à olivine et enstatite), plus rarement de la dunite (à olivine et chrysotile) ; mais aussi des intrusions de gabbro, diorite et granodiorite. Suivant la proximité ou non de la roche saine, les degrés d'altération sont différents. Donc les sols présentent, malgré la prédominance du caractère «ferritique» une certaine complexité des horizons, du matériau originel et des constituants minéraux.

En outre le fonctionnement hydrique et physico-chimique du sol est différencié selon sa position dans la séquence : en amont et sur le piedmont le drainage est profond et le milieu toujours oxydant ; sur le glacis le sol présente un horizon compact à faible profondeur, qui provoque un drainage superficiel et un engorge-

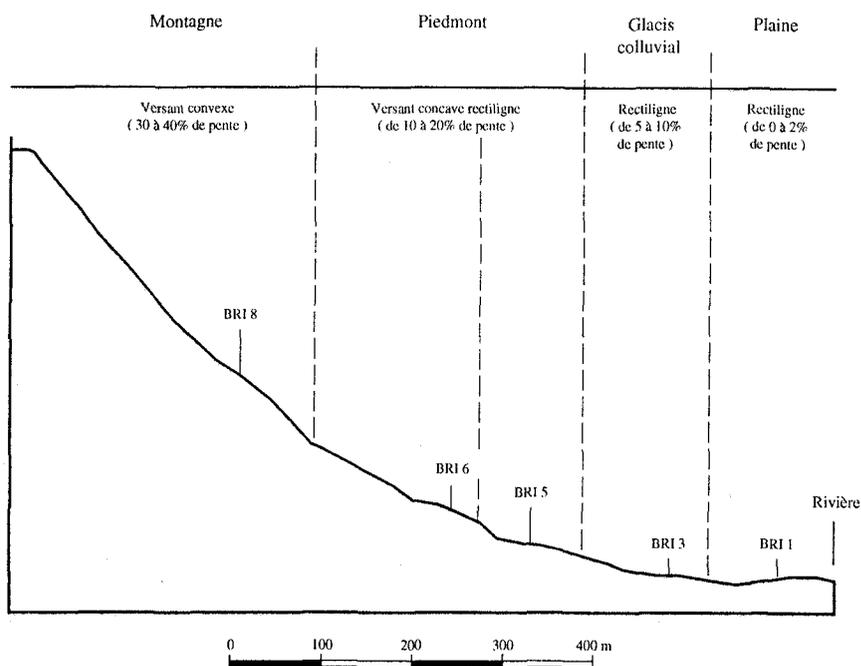


Fig. 1 Toposéquence de la Coulée

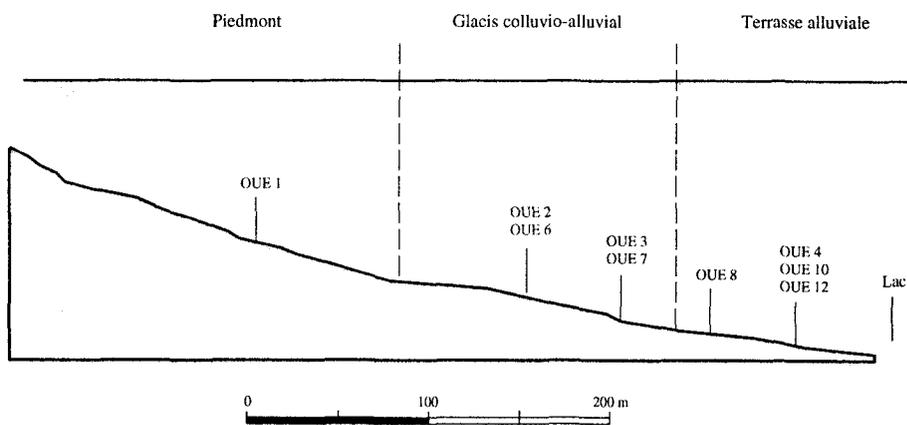


Fig. 2 Toposéquence de Ouénarou

ment hydrique temporaire en dessous de l'horizon humifère ; en plaine l'engorgement et le processus de rédoximorphie se développent près de la surface pendant une longue période.

MATÉRIAUX D'ÉTUDE.

Les échantillons de sols ferritiques utilisés pour notre étude ont été sélectionnés en fonction de leur position dans la séquence à savoir : les profils BRI - 1, 3, 5, 6 et 8 de la toposéquence de la Coulée (Fig. 1) ; OUE - 1, 2, 3 et 4 puis 6, 7, 8, 10 et 12 de deux toposéquences parallèles de

Ouénarou (Fig. 2), ainsi qu'un profil PLA de la Plaine des Lacs. L'analyse minéralogique a été faite par diffraction de rayons X sur l'ensemble des horizons. L'observation microscopique, en microscopie optique puis électronique (MEB, couplée à une microsonde), n'a été faite que sur 12 lames-minces d'une sélection d'horizons des profils OUE 6, 7, 8, 10 et 12 de la séquence de Ouénarou. L'analyse chimique totale (Triacide) a été faite sur l'ensemble des horizons des profils des séquences BRI - 1 à 8 et OUE - 1 à 4. Mais l'analyse chimique sélective séquentielle

pour déterminer la solubilité des éléments par l'acide chlorhydrique (2 concentrations 2 et 4 M) et l'oxalate d'ammonium acide (pH 3,2, à l'obscurité) n'a été faite que sur une sélection d'horizons des profils BRI, OUE et PL, représentatifs d'ensembles distincts de composition minéralogique, c'est à dire susceptibles d'un comportement différent selon la nature de leurs constituants minéraux.

Composition minéralogique

MATÉRIAU ORIGINEL ET PRODUITS D'ALTÉRATION.

Les péridotites sont les roches mères des sols ferritiques. Il s'agit surtout de harzburgite, com-

posée d'olivine (péridot), enstatite (pyroxène) et chromite (spinnelle chromifère) et secondairement de dunite à olivine et chromite. Ces roches ont subi avant l'altération météorique une serpentinisation partielle de l'olivine en antigorite. L'enstatite s'est d'abord altérée en talc.

La goethite (oxyhydroxyde de fer), alumineuse et nickélifère est le produit d'altération et constituant majeur des sols. Cependant talc et antigorite s'altèrent lentement et il en demeure souvent des traces, mais parfois des quantités plus notables, dans les sols ferritiques. Eventuellement ces minéraux se sont d'abord transformés en chlorite et en smectites magnésiennes, ferrifères et nickélifères, dont il reste des traces ou de faibles quantités dans les horizons d'altération. En outre de l'asbolane oxyde

| Horizon | Go | Ta | An | Sm | Cr | En |
|---------|---|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OUE 11 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Stippled | | | Horizontal lines | |
| 12 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Stippled | | | Horizontal lines | |
| 14 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Stippled | | | Horizontal lines | |
| OUE 31 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Stippled | Stippled | Horizontal lines | |
| 33 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Horizontal lines | Stippled | Stippled | Horizontal lines | |
| 34 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Horizontal lines | Stippled | Stippled | Horizontal lines | |
| BRI 52 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Horizontal lines | Stippled | Stippled | Stippled | Horizontal lines |
| 54 | Diagonal lines (top-left to bottom-right) | Horizontal lines | Horizontal lines | Horizontal lines | Stippled | Horizontal lines |

Estimation en %

| | |
|---|----------------------|
| Diagonal lines (top-left to bottom-right) >90 | Horizontal lines 1-5 |
| Diagonal lines (top-left to bottom-right) 70-80 | Stippled < 1 |
| Diagonal lines (top-left to bottom-right) 10-20 | White non détecté |
| Horizontal lines 5-10 | |

Symboles

| | | | |
|----|------------|----|-----------|
| Go | Goethite | Sm | Smectite |
| Ta | Talc | Cr | Chromite |
| An | Antigorite | En | Enstatite |

OUE 1 Piedmont

OUE 3 Glacis

BRI 5 Glacis (colluvions)

Fig. 3 Minéralogie de sols ferritiques des séquences de Ouénarou (OUE) et de la Coulée (BRI)

Tableau 1 Composition chimique des minéraux primaires et roches ultrabasiques en % (Trescases 1975)

| (a) | Minéraux | H ₂ O | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | Cr ₂ O ₃ | MnO | NiO |
|-----|------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------|------|
| | Olivine | - | 40,0 | 8,8 | 49,0 | 0,2 | 0,2 | 0,5 | 0,10 | 0,45 |
| | Enstatite | - | 55,9 | 5,7 | 34,4 | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 0,12 | 0,10 |
| | Antigorite | 17,0 | 39,0 | 1,8 | 36,5 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,10 | 0,35 |
| | Chromite | - | - | 16,7 | 13,3 | 18,5 | - | 52,7 | 0,19 | 0,13 |

| (b) | Roches | H ₂ O | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | Cr ₂ O ₃ | MnO | NiO | CoO |
|-----|-------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|------|
| | Dunite | 10,62 | 35,8 | 8,1 | 44,3 | 0,15 | 0,16 | 0,27 | 0,12 | 0,38 | 0,03 |
| | Harzburgite | 6,62 | 39,8 | 8,2 | 43,7 | 0,38 | 0,21 | 0,30 | 0,11 | 0,29 | 0,03 |

Tableau 2 Composition chimique des sols ferritiques et du plasma ferrugineux (en %) (séquence de Ouénarou)

| (a) | Horizon | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | Cr ₂ O ₃ | NiO | MgO | TiO ₂ | CoO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-----|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|-------------------|
| | 1 | 4,43 | 8,34 | 78,45 | 1,68 | 4,56 | 1,52 | 0,61 | 0,20 | 0,21 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| | 2 | 3,78 | 11,18 | 76,60 | 1,01 | 5,44 | 1,09 | 0,55 | 0,24 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 3 | 1,82 | 11,95 | 80,14 | 1,07 | 3,98 | 0,86 | 0,38 | 0,28 | 0,08 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |

| (b) | Plasma | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | Cr ₂ O ₃ | NiO | MgO | TiO ₂ | CoO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-----|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|-------|------------------|-----|-----|------------------|-------------------|
| | 1 | 4,5 | 9,3 | 80,4 | tr | 2,1 | 1,4 | 1,2 | - | - | - | - | - |
| | 2 | 1,7 | 8,5 | 84,3 | tr | 2,7 | 0,8 | < 1,0 | - | - | - | - | - |

1 : horizon de surface (OUE 12-2) - 2 : horizon B (OUE 12-4) - 3 : horizon de profondeur (OUE 12-6)

1 : plasma riche en Si, Ni (Mg) - 2 : plasma pauvre en Si, Ni (Mg)

de manganèse et de cobalt nickélifère peut être observée localement.

Des minéraux primaires il ne reste que la chromite (oxyde de chrome, aluminium et magnésium), qui s'altère peu et s'accumule relativement. Très rarement il demeure des traces d'enstatite inaltérée. Il y a fréquemment des traces ou un peu de quartz, qui peut provenir de l'altération de la serpentine ou de roches plus siliceuses (granodiorites). D'autres minéraux accessoires d'altération, gibbsite, kaolinite ou halloysite (à 0,7 mm) notamment, proviennent d'altérites de gabbros et granodiorites (en

intrusion dans les péridotites).

DISTRIBUTION DES MINÉRAUX DANS UNE TOPO-SÉQUENCE DE SOLS FERRITIQUES.

La distribution des minéraux varie au long de la toposéquence et aussi verticalement dans un même profil (Fig. 3). La goéthite et la chromite sont omniprésentes et varient peu ; cependant elles abondent plus sur le piedmont et dans la partie supérieure des sols. Les silicates, antigorite, talc, chlorite et smectite, apparaissent surtout dans les altérites à la base des sols et dans les colluvions consécutives d'érosion en ravine,

sur le glacis et le rebord de la plaine, ainsi que dans les sols profondément érodés de la montagne en amont.

DISTRIBUTION DES MINÉRAUX D'UN MÊME HORIZON, VUE EN LAME-MINCE.

Des observations de lames minces de sol ont été réalisées en microscopie optique (Fig. 4a et 4b). Les horizons supérieurs sont hétérogènes, par suite de processus d'érosion, de colluvionnement et d'actions biologiques : ils comportent des fragments ou agrégats provenant d'horizons moyens ou inférieurs, ainsi que des agrégats biologiques reliés par un plasma lâche micro-agrégé (Fig. 4a) ; ils présentent surtout quelques minéraux peu altérés (enstatite, serpentine). Les horizons profonds sont constitués d'un plasma rougeâtre, plus homogène de goethite et peu fragmenté (Fig. 4b), qui englobe des minéraux peu altérés de chromite, et au sein duquel on reconnaît la trace de minéraux altérés : olivine en goethite, enstatite en talc, feldspath en gibbsite ou en kaolinite. Cependant en microscopie électronique (MEB) (Fig. 4c et 4d), on observe souvent que ce plasma, apparemment homogène (des horizons profonds ou des reliques près de la surface) en microscopie optique, est hétérogène à plus fort grossissement : la matrice de goethite inclut souvent de fines particules de minéraux partiellement altérés, notamment de serpentine (Fig. 4d). Certains horizons compacts du glacis présentent aussi de fins nodules d'asbolane.

Composition chimique

MATÉRIAU ORIGINEL ET PRODUITS D'ALTÉRATION.

Le magnésium en premier (44 à 45 %), puis le silicium (35 à 40 %) et le fer (8 %) sont les trois éléments majeurs des péridotites (Tableau 1a). Elles sont un peu serpentinisées et hydratées (7 à 10 % de H₂O). Elles ne contiennent que peu d'aluminium, de manganèse et de calcium, seulement des traces de cobalt et quasiment pas (ou des traces) d'alcalins ; mais elles ont des taux relativement élevés de chrome et de nickel.

L'olivine et l'antigorite (Tableau 1b) sont les deux minéraux les plus riches en magnésium et en nickel. Ce sont les deux sources majeures de nickel. L'antigorite est peu ferrifère. L'enstatite est plus riche que l'olivine

en silicium, aluminium et calcium, mais beaucoup moins riche en nickel. L'olivine et l'enstatite sont les deux sources du fer. Le chrome est l'élément majeur de la chromite ; elle a aussi des taux importants d'aluminium, fer et magnésium ; bien qu'elle s'altère lentement elle est une source d'aluminium et de chrome dans les produits d'altération (Nalovic & Quantin 1972).

Les sols ferritiques sont constitués essentiellement d'oxydes de fer (75 à 80 % en poids anhydre). Le matériau originel a perdu lors de l'altération météorique la majeure partie de la silice, du magnésium et du calcium, et la totalité des alcalins. C'est un processus de «ferallitisation» qui a concentré les oxydes de fer, aluminium, chrome, nickel, manganèse, titane et cobalt (Tableau 2a). Il demeure cependant des quantités notables de silice (2 à 4 %) et d'oxydes de magnésium (0,4 à 0,6 %) qui marquent une altération incomplète.

La composition chimique globale des sols ferritiques varie dans chaque profil verticalement et latéralement suivant chaque toposéquence. Ainsi dans un profil du glacis de Ouénarou (OUE 12, Fig. 2, et Tableau 2a), les horizons inférieurs, dans l'altérite de harzburgite, contiennent moins de Si, Cr, Ni, Mg et Co que les horizons supérieurs, mais présentent un maximum de Fe, Al et Ti. Au contraire les horizons supérieurs sont plus riches en Si, Cr, Mn, Ni, Mg et Co, mais moins riches en Al. En fait les horizons supérieurs du sols en bas de glacis ont bénéficié d'apports latéraux de minéraux moins altérés à savoir : silicates magnésiens et nickélifères, de chromite et aussi d'un oxyde de manganèse et cobalt. L'accroissement de silice vers la surface est général sur toute la séquence et il semble plus marqué en piedmont où le taux de silice peut atteindre 7 à 8 % du sol, sans toujours être accompagné d'un gain de magnésium.

COMPOSITION DES PHASES MINÉRALES DÉTERMINÉE IN SITU DANS LE PLASMA MATRICIEL ET LES MINÉRAUX ALTÉRÉS.

Il s'agit d'une micro-analyse sur lame-mince observée en MEB. A partir d'observations en microscopie optique sur différents horizons de cinq profils de la toposéquence de Ouénarou, nous avons sélectionné plusieurs types de plasma matriciel et de minéraux altérés ou inaltérés, pour une micro-analyse *in situ*.

En MEB, à fort grossissement (x 200 à

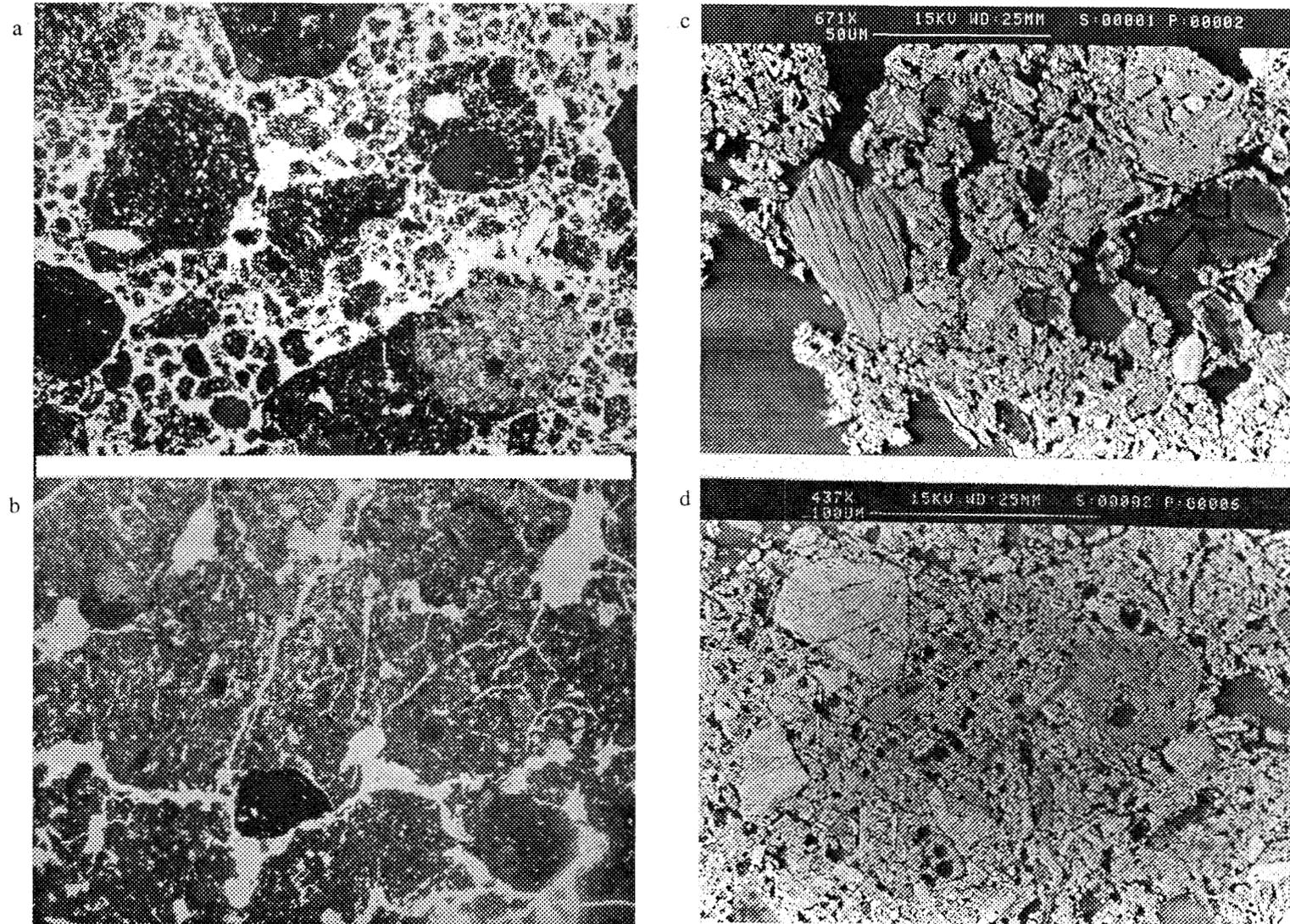


Fig. 4 Photos du profil OUE 8 en microscopie optique : (a) : horizon 8-2 (5-15 cm) ; (b) : horizon 8-4 (60-90 cm). Détails des plasmas matriciels en MEB : (c) : horizon 8-2 avec plasma de goéthite pure et cristal d'enstatite altérée ; (d) : inclusions de baguettes de serpentine altérée dans un plasma de goéthite

700), le plasma matriciel montre souvent de fines inclusions de baguettes de serpentine altérée ou de grains d'autres minéraux altérés (Fig. 4d). Ceci est observé aussi bien dans les agrégats (ou pédo-lithoreliques) des horizons supérieurs que dans la matrice compacte des horizons inférieurs (d'altérite de péridotite).

Le plasma matriciel est plus rarement homogène et constitué seulement d'oxyde de fer (altération d'olivine non serpentinisée, Fig. 4c). Nous avons ainsi distingué des phases de plas-

sur la goethite (Gerth *et al.* 1993). Dans le deuxième cas, comme dans le plasma matriciel riche en Si, Ni et Mg, Ni serait plutôt lié à un silicate résiduel (serpentine altérée). Il y a donc filiation entre les produits d'altération riches en Ni et les silicates originels les plus nickélicifères, à savoir l'olivine et la serpentine. Au contraire le talc produit par l'enstatite, pyroxène peu nickélicifère, est lui même peu nickélicifère. L'asbolane, oxyde mal cristallisée de Mn et Co est peu nickélicifère.

Tableau 3 Composition chimique de produits d'altération (séquence de Ouénarou)

| Minéraux | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | Cr ₂ O ₃ | NiO | MgO | CoO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|------|------|-----|------------------|-------------------|
| Talc | 63,9 | 1,1 | 1,4 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 33,0 | - | 0,0 | 0,2 | - |
| Serpentine 1 | 51,9 | 1,4 | 11,1 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 35,0 | 0,15 | 0,2 | 0,0 | 0,3 |
| Serp. altérée 2 | 13,5 | 10,3 | 63,1 | 1,0 | 1,5 | 1,3 | 8,8 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 0,3 |
| Goethite 3 | 1,2 | 3,3 | 91,4 | 0,7 | 1,9 | 0,7 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Goethite 4 | 4,2 | 4,2 | 86,3 | 0,2 | 0,8 | 3,3 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 |
| Asbolane | 1,3 | 0,3 | 1,8 | 81,5 | 0,0 | 0,7 | 0,9 | 10,7 | 1,4 | 1,2 | 0,0 |

1 : serpentine peu altérée - 2 : serpentine très altérée - 3 : goethite presque pure - 4 : goethite et silicate résiduel

ma ferrifères relativement riche en Si, Ni et Mg (cas le plus fréquent) et d'autres plus pauvre en ces éléments (Tableau 2b). La phase la plus riche en Si, Ni, Mg correspond à un mélange de goethite et de silicates magnésiens et nickélicifères.

L'analyse des produits d'altération dans les minéraux originels eux mêmes permet de préciser cette précédente observation (Tableau 3). Ainsi Ni se concentre dans les fines baguettes de serpentine altérée en même temps que Fe, Al et Cr ; mais il y demeure une quantité importante de Si et de Mg. Donc on ne peut pas dire que Ni soit seulement sous forme d'oxyde, mais plutôt lié à un silicate (résiduel ou transformé). Dans l'altération d'olivine, il y a soit de la goethite presque pure, avec un peu de Si et de Ni, mais sans Mg, soit une goethite impure, relativement plus riche en Si, Ni et aussi Mg. Dans le premier cas, il peut s'agir d'un oxyde de Ni co-précipité avec Si et co-adsorbé

De ces résultats sur les produits d'altération de minéraux il ressort une assez bonne corrélation entre les teneurs en MgO et SiO₂ d'une part, NiO et SiO₂ d'autre part (Fig. 4) ; c'est à dire une relation probable entre Ni, Si et Mg. On distingue clairement deux ensemble de cas : ceux contenant moins de 2,5 % de SiO₂ ont de 0 à 1,5 % de NiO ; ceux contenant plus de 2,5 % de SiO₂ ont de 1,3 à 3,5 % de NiO. Les mêmes ensembles sont observés dans le plasma matriciel. Il y a donc une relation évidente entre la concentration du nickel et celle d'une forme de silice qui pour une large part est associée à un silicate de magnésium, en l'occurrence un produit d'altération de serpentine. Mais il peut y avoir une part d'oxyde de Ni directement associée à l'oxyde de fer, ou plutôt coadsorbée avec de la silice non cristalline sur l'oxyde de fer. Les cartes de distribution des éléments (Nalovic & Quantin 1972) avaient montré des concentrations ponctuelles de Ni liées à un silicate

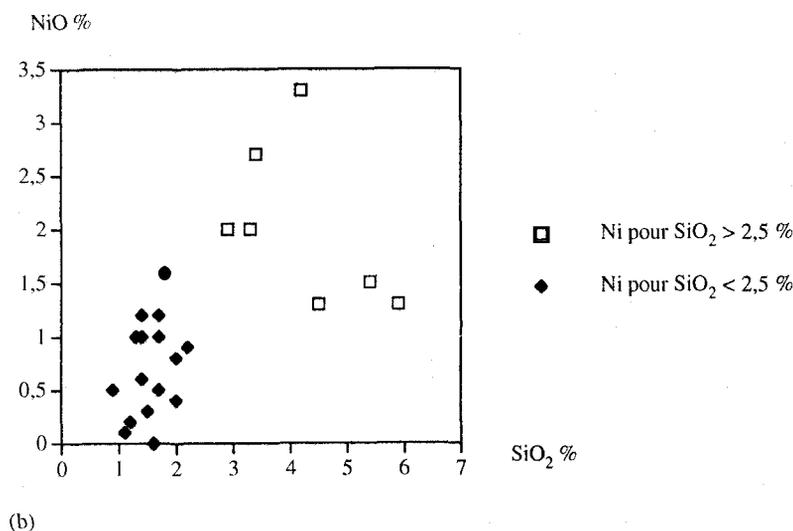
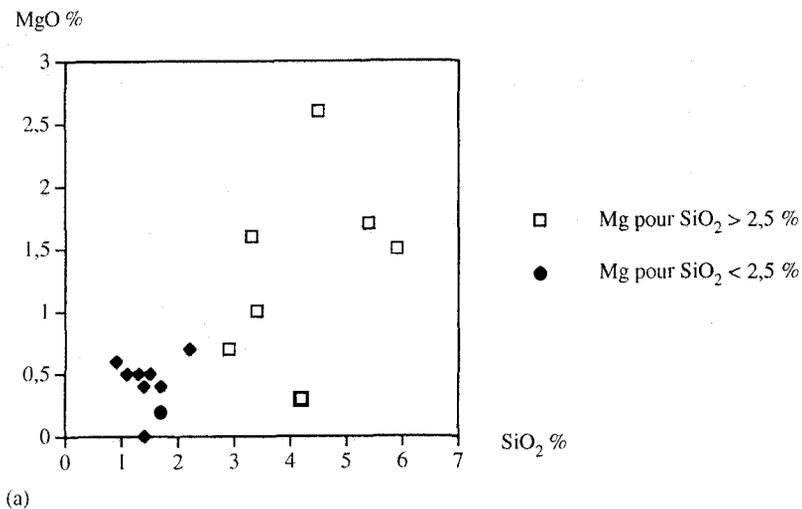


Fig. 5 Relation MgO (a) ou NiO (b) et SiO₂ sur minéraux altérés

magnésien, d'autres plus diffuses associées à Fe et à Si. Il peut s'agir de fines sphères d'opale nickélicifères adsorbée sur des lattes de goethite (Gerth *et al.* 1993).

Dissolution chimique sélective séquentielle

Pour déterminer la disponibilité des éléments chimiques nous avons analysé leur comportement au cours d'une dissolution chimique sélective séquentielle, soit en présence d'acide chlorhydrique à deux concentrations (2 M et 4 M), en dix extractions successives, (Quantin & Bouleau 1983), soit en présence d'oxalate d'ammonium à pH 3 et à l'obscurité (Blakemore

1983) en trois extractions successives. Ces méthodes servent à déterminer les phases non cristallines ou paracristallines (gels minéraux, allophane, ferrihydrite, etc...).

Nous avons appliqué ces méthodes à différents échantillons des profils des séquences (de Ouénarou, de la Coulée et de la Plaine des Lacs) choisis en fonction de leur composition minéralogique, afin de tester le comportement à la dissolution de différents minéraux. Les éléments majeurs dosés sont : Fe, Al, Si, Mg ; les éléments mineurs : Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn et Mo.

DISSOLUTION PAR HCl (2 M) ET PAR L'OXALATE D'AMMONIUM.

Les dissolutions par HCl 2M et 4M donnent des résultats assez proches. Toutefois, la plus faible (2M) est plus sélective et peut mieux rendre compte de la solubilité des éléments vers la solution de sol et de leur disponibilité pour la plante. Nous avons distingué une phase rapidement soluble correspondant aux constituants minéraux non cristallins et très instables et une phase plus stable et plus lentement soluble. La première phase est déduite de l'analyse d'une courbe cumulative pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg) ou correspond approximativement à la première extraction pour les éléments mineurs (Mn, Ni, Cr, Co et Zn). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

L'extraction par l'oxalate d'ammonium, réactif réducteur et complexant correspond mieux à l'action d'acides organiques et de sucres racinaires dans le sol. Les résultats (Tableau 5) sont présentés de la même manière que pour HCl (Tableau 4).

Des différences remarquables sont observées en fonction de la situation des sols dans la toposéquence et de leur composition minéralogique. Pour illustrer notre propos dans cet exposé nous nous limitons à quatre cas :

- horizons OUE 14 d'un sol de haut-piedmont riche en goéthite alumineuse et nickélique, mais qui ne contient que des traces de talc et de gibbsite et peu de chromite.
- horizons OUE 33 d'un sol de glaciaire colluvial, à teneur importante en talc, mais seulement des traces infimes d'antigorite altérée en argile 2 : 1.
- horizon BRI 54 de bas-piedmont colluvial, à teneur notable en serpentine et chlorite dérivée de la serpentine, et en talc ; traces d'un silicate «mal cristallisé».
- horizon BRI 84 versant amont érodé, à teneur notable en argiles chloritiques dérivées de serpentine.

Dans tous les cas le constituant majeur est une goéthite alumineuse et nickélique. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4 et 5.

Dans le sol de piedmont-haut de la séquence de Ouénarou (OUE 14), constitué presque exclusivement d'oxydes et pas de silicates, il n'y a pas de silice extractible ni de magnésium. Mais il se dissout une très petite quantité d'un oxyde de fer et d'aluminium rapi-

dement soluble (non cristallin), ainsi que d'oxydes instables de Mn, Ni, Cr et Co, mais pas de Cu, Zn et Mo. Les éléments Mn, Ni et surtout Co sont beaucoup plus solubles par l'oxalate (réducteur et complexant) que par l'acide chlorhydrique ; sans qu'il n'y ait un accroissement comparable de la dissolution de Al, Fe et Cr. Il semble donc que les éléments Mn, Ni et Co ne sont pas structurellement liés à Al, Fe et Cr dans un même oxyde ; mais ils peuvent provenir de l'asbolane (oxyde de Mn, Co et Ni), ou être adsorbés sur les oxydes de Fe, Al et Cr. Parce qu'il n'y a pas de dissolution concomitante de Si, il est vraisemblable que Ni est associé aux oxydes de Mn et Co.

Dans le sol du glaciaire colluvial de la séquence de Ouénarou (OUE 33), qui contient une part importante de silicates de magnésium, surtout du talc et seulement des traces de serpentine altérée en argile, il n'y a encore que des traces de silice extractible (< 0,2 %) et pas de magnésium, car le talc est relativement stable et peu soluble. Il n'y a pas plus de Al, Fe et Cr rapidement soluble que dans le sol de piedmont-haut (OUE 14). Mais il y a une augmentation notable en Mn, Ni et Co rapidement solubles : trois à quatre fois plus par HCl et près de deux fois plus par l'oxalate. Il n'y a toutefois pas de différences marquées dans les teneurs en MnO, NiO et CoO totales entre OUE 14 et OUE 33. Il n'y a pas de Cu et Mo extractibles et seulement 10 ppm de Zn.

Dans le sol du bas-piedmont colluvial de la séquence de la Coulée (BRI 54), à teneur importante de serpentine altérée en chlorite et en silicates secondaires mal cristallisés ou amorphes, la réaction change fortement : une quantité notable de silice est rapidement soluble (0,6 %) et plus lentement (1,6 %) ; elle est accompagnée de Fe et Mg rapidement et plus lentement solubles. Cela correspond sans doute à un mélange de silicates magnésiens et ferri-fères, pour une part mal ou non cristallisés et très instables, pour une autre part cristallisés et plus stables (antigorite et chlorite). Il y a une augmentation corrélative de Ni soluble qui provient visiblement des silicates mais celle-ci semble indépendante des extraits de Mn et de Co. Il n'y a toujours pas de Cu ni de Mo ; mais un extrait notable de Zn (32 ppm) qui pourrait provenir d'un silicate argileux.

Tableau 4 Dissolution chimique séquentielle par HCl (2M) de la fraction fine (< 2 mm) de différents échantillons de sol.

| Echantillons | Eléments majeurs (%) | | | | | Eléments mineurs, ppm | | | | | | |
|--------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------------|------|-----|-----|----|----|---|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Mn | Ni | Cr | Co | Cu | Zn | Mo | |
| OUE 14 | 1 | 0,0 | 0,12 | 0,0 | - | 208 | 78 | 170 | 18 | | | |
| | 2 | 0,01 | 0,67 | 0,43 | - | 438 | 124 | 188 | 28 | 0 | 0 | 0 |
| OUE 33 | 1 | 0,19 | 0,07 | 0,06 | - | 823 | 90 | 172 | 70 | | | |
| | 2 | 0,19 | 0,59 | 0,46 | - | 1963 | 187 | 190 | 146 | 0 | 10 | 0 |
| BRI 54 | 1 | 0,61 | 0,13 | 0,60 | 0,32 | 349 | 498 | 42 | 20 | | | |
| | 2 | 2,16 | 0,63 | 3,48 | 1,08 | 1192 | 2062 | 198 | 46 | 0 | 32 | 0 |
| BRI 84 | 1 | 0,57 | 0,09 | 0,38 | 0,37 | 173 | 1112 | 68 | 20 | | | |
| | 2 | 1,64 | 0,59 | 2,83 | 1,47 | 369 | 4365 | 266 | 26 | 0 | 40 | 0 |

1 : extrait rapidement soluble - éléments majeurs : déduit d'après courbe cumulative,
- éléments mineurs : premier extrait

2 : extrait total en 10 extractions.

Dans le sol érodé du versant amont de la séquence de la Coulée (BRI 84), à teneur notable en argiles chloritiques (dérivées de serpentine), il y a une dissolution importante de silice non cristalline (0,6 %) provenant des chlorites (1 %) ; cette dissolution est concomitante de celle du fer et du magnésium, donc d'un silicate ferro-magnésien. La solubilité du nickel est deux fois plus grande pour une même quantité de Si extractible que dans le sol colluvial. Cet accroissement de solubilité étant indépendant des teneurs en Mn et Co extractibles, il est probable que le nickel vient d'une argile très nické- lifère et particulièrement instable (car Ni est en majeure partie dissout dès la première extraction), en l'occurrence un silicate non ou mal cristallisé. Il n'y a toujours pas de Cu ni de Mo ; mais une teneur notable de Zn soluble (40 ppm),

qui peut provenir d'un silicate argileux.

INTERPRÉTATION

En l'absence de silicates, le nickel est très peu soluble dans HCl. La forme soluble semble liée à un oxyde de Mn et de Co qui serait adsorbé sur les oxydes de fer (goethite alumineuse). Cependant il est plus soluble dans l'oxalate, c'est à dire en milieu réducteur et complexant. Cela pourrait suggérer une certaine aptitude de cette forme d'oxyde de Ni à être soluble en position aval (bas-glacis et plaine, où la nappe phréatique est proche de la surface et où il y a tendance à accumulation d'acides humiques), mais pas sur le piedmont bien drainé.

L'abondance de talc n'augmente pas la solubilité du nickel. L'accroissement sensible de la solubilité du manganèse et du cobalt dans le

Tableau 5 Dissolution chimique séquentielle par oxalate d'ammonium de la fraction fine (< 2 mm) de différents échantillons de sol.

| Echantillons | Eléments majeurs (%) | | | | | Eléments mineurs, ppm | | | | |
|--------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------------|------|-----|-----|----|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Mn | Ni | Cr | Co | Cu | |
| OUE 14 | 1 | 0,0 | 0,36 | 0,30 | - | 1540 | 135 | 118 | 310 | |
| | 2 | 0,0 | 0,42 | 0,57 | - | 1836 | 410 | 163 | 350 | tr |
| OUE 33 | 1 | 0,05 | 0,20 | 0,33 | - | 2974 | 290 | 110 | 570 | |
| | 2 | 0,05 | 0,26 | 0,54 | - | 3374 | 575 | 141 | 625 | tr |
| BRI 54 | 1 | 0,30 | 0,16 | 0,74 | 0,26 | 2413 | 1405 | 40 | 305 | |
| | 2 | 0,52 | 0,22 | 2,06 | 0,59 | 2538 | 1970 | 117 | 312 | tr |
| BRI 84 | 1 | 0,24 | 0,14 | 0,75 | 0,26 | 2170 | 2313 | 73 | 505 | |
| | 2 | 0,46 | 0,23 | 1,71 | 0,85 | 2923 | 4136 | 168 | 610 | tr |

1 : extrait rapidement soluble - éléments majeurs : déduit d'après courbe cumulative,
- éléments mineurs : premier extrait

2 : extrait total en 3 extractions.

sol du glacis colluvial est corrélative d'une abondance d'asbolane, oxyde qui se développe particulièrement en cette position de la toposéquence.

C'est l'abondance de silicates non ou mal cristallisés et de chlorites dérivés de l'altération des serpentines qui cause un fort accroissement de la solubilité du nickel, concomitante de celle des éléments Si, Fe et Mg, mais indépendante de celle de Mn et de Co. C'est le cas notamment des sols très érodés en position amont, et aussi de certains sols colluviaux en bas piedmont ou sur le glacis, enrichis en serpentine altérée en silicates nickélifères.

Il y a toujours carence en formes solubles de Cu et de Mo. Le zinc ne semble soluble qu'en présence d'argiles dérivées de serpentine et nickélifères.

Conclusion

La composition minérale des sols ferritiques varie suivant la position des sols dans la toposéquence : les sols érodés de l'amont et les sols colluvionnés en aval ne contiennent pas que des oxydes (notamment la goethite alumineuse et nickélifère, la chromite et l'asbolane), mais aussi des silicates secondaires, notamment du talc, de la serpentine (antigorite et chrysotile) et des argiles dérivées de la serpentine (chlorites, smectites et un silicate non cristallin). Dans le plasma matriciel ces silicates sont intimement mêlés, souvent d'une manière discrète, à la goethite alumineuse mais ils ont une grande importance dans la disponibilité du nickel.

Le nickel sous forme d'oxyde associé à la goethite est très peu soluble, donc peu disponible pour les plantes, du moins dans le cas des sols de piedmont bien drainés. Il pourrait l'être davantage en condition de milieu réducteur et complexant (nappe phréatique proche de la surface, accumulation organique) en position aval de bas piedmont, glacis et plaine.

L'oxyde de nickel associé à ceux de manganèse et de cobalt dans l'asbolane est particulièrement soluble dans l'oxalate. Comme Mn et Co, Ni sera soluble en milieu réducteur et complexant, à l'aval de la séquence.

Cependant l'abondance de nickel extractible par l'acide chlorhydrique (HCl, 2 M) et par l'oxalate vient de silicates secondaires, non du talc qui est stable et peu nickélifère, mais

plutôt de l'altération de la serpentine en silicates ferro-magnésiens et nickélifères, facilement solubles, à savoir pour une part non cristallins et pour une autre sous forme de chlorites et de smectites. Il semble que la phase non cristalline est la source principale de nickel rapidement soluble. Les sols concernés sont les sols fortement érodés en amont et les sols colluvionnés du bas-piedmont et du glacis en aval. C'est là que se produirait le maximum de toxicité en nickel pour les plantes.

Les deux éléments les plus abondants sous une forme très soluble et les plus responsables de toxicité pour les plantes sont le manganèse et le nickel. L'abondance de cobalt soluble n'apparaît que dans les sols riches en asbolane, en situation aval, soumis à des conditions rédoximorphes ; mais la toxicité de cet élément n'a pas été déterminée. La solubilité du chrome demeure limitée malgré son abondance ; sa toxicité est probablement nulle.

Le magnésium soluble n'est abondant que dans les sols riches en produits d'altération de serpentine. Mais il y a toujours absence de calcium et de potassium solubles ; donc il y a un fort déséquilibre entre Mg et Ca + K dans la solution de sol pour la nutrition des plantes ; celui-ci est accentué en amont dans les sols érodés et en aval dans les sols colluvionnés.

Le zinc soluble n'apparaît que dans les sols riches en argiles dérivées de serpentine. Dans les autres sols (piedmont notamment) il peut y avoir carence en cet élément. Il y a toujours absence de cuivre et de molybdène solubles, donc carence pour les plantes en ces deux éléments.

Une assez bonne corrélation peut être établie entre les résultats de cette étude concernant l'origine de la disponibilité du nickel selon sa solubilité dans HCl et l'oxalate, et la détermination de la solubilité du nickel par les réactifs DTPA et KCl (Becquer *et al.* 1997). Nos résultats sont complémentaires aussi des observations de Edighoffer (1997) et des expérimentations de L'Huillier (1996), concernant la toxicité du nickel pour les plantes cultivées.

Remerciements

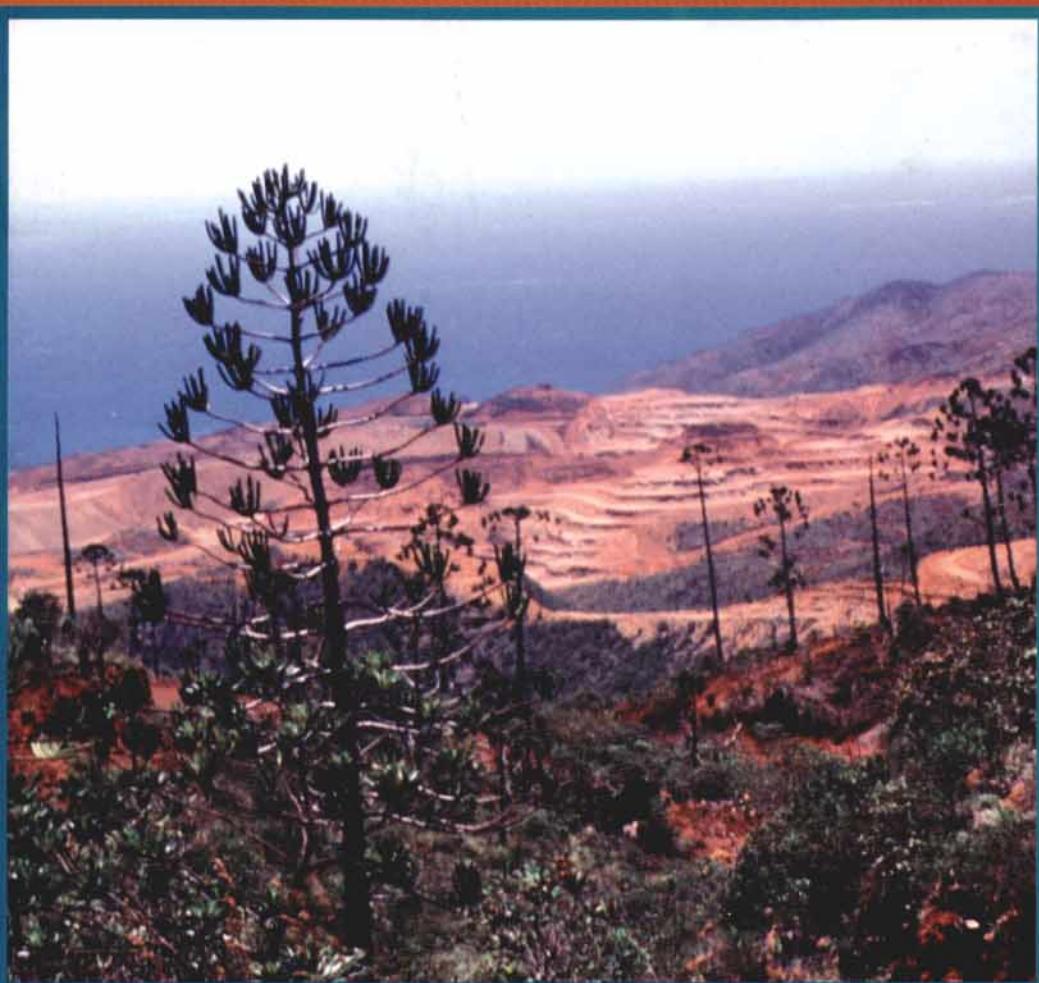
Les auteurs remercient La Province Sud de Nouvelle-Calédonie pour sa contribution financière à cette étude dans le cadre d'une convention avec l'ORSTOM. Ils sont aussi reconnaissants à Mesdames Ginette Millot, Annie Bouleau et Huguette Guénin, ingénieur de recherche et assistantes-ingénieurs à l'ORSTOM pour leur contribution à l'analyse minéralogique, pétrographique et géochimique.

Bibliographie

- Becquer, T., Bourdon, E. & L'Huillier, L. (1997). Mobilité du nickel dans les sols ferrallitiques-ferritiques du Sud de la Nouvelle Calédonie. *Écologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (eds T. Jaffré, R.D. Reeves & T. Becquer), ORSTOM, Nouméa, ce volume.
- Blakemore, L.C. (1983) Acid oxalate extractable iron, aluminium and silicon. *ICOMAND circular letter n° 5*. New Zealand Soil Bureau ; Appendix I.
- Bonzon, B., Edighoffer, S., L'Huillier, L., Bourdon, E. & Becquer, T. (1997) Facteurs de fertilité et conditions de mise en valeur des sols ferrallitiques-ferritiques du Sud de la Grande Terre : Problématique de leur étude. *Écologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (eds T. Jaffré, R.D. Reeves & T. Becquer), ORSTOM, Nouméa, ce volume.
- Bourdon, E. & Becquer, T. (1992a) Etude préliminaire de l'organisation pédologique des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Grande Terre : zones de la Coulée et de la Lembi. *Rapport de Convention Sciences de la Vie, Agropédologie*, **12**, 17 pp. ORSTOM, Nouméa.
- Bourdon, E. & Becquer, T. (1992b) Etude de l'organisation pédologique des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Grande-Terre : zones de la Coulée et de la Lembi ; caractérisation physico-chimique des sols. *Rapport de Conventions Sciences de la Vie, Agropédologie*, **16**, 88 pp. ORSTOM, Nouméa.
- Bourdon, E., Becquer, T. & Tortelier, M.C. (1993) Mise en valeur des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Nouvelle-Calédonie. Etude de l'organisation des sols : bassin amont de la rivière des Pirogues. *Rapport de Conventions Sciences de la Vie, Agropédologie*, **19**, 72 pp. ORSTOM, Nouméa.
- Bourdon, E., Becquer, T., Edighoffer, S. & Bonzon, B. (1997) Caractérisation du comportement physique de deux types de faciès de sol ferrallitique-ferritique issus de roches ultramafiques. *Écologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (eds T. Jaffré, R.D. Reeves & T. Becquer), ORSTOM, Nouméa, ce volume.
- Edighoffer, S. (1997) Statut des nutriments et des métaux lourds des cultures maraîchères et fruitières développées sur les sols oxydiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. *Écologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (eds T. Jaffré, R.D. Reeves & T. Becquer), ORSTOM, Nouméa, ce volume.
- Gerth, J., Brümmer, G.W. & Tiller, K.G. (1993) Retention of Ni, Zn and Ca by Si-associated goethite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **156**, 123-129.
- Jaffré, T. (1980) Végétation des roches ultrabasiqes en Nouvelle-Calédonie. *Travaux Documents* **124**, 275 pp. ORSTOM, Nouméa.
- Latham, M., Quantin, P. & Aubert, G. (1978) Etude des sols de la Nouvelle-Calédonie. Nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogénèse et les aptitudes des sols en Nouvelle-Calédonie. *Notice explicative*, **78**, 138 pp. ORSTOM, Paris.
- L'Huillier, L. (1996) *Biodisponibilité du nickel dans les sols ferrallitiques-ferritiques de Nouvelle Calédonie. Effets toxiques de Ni sur le développement et la physiologie du maïs*. Thèse de doctorat, *travaux et documents microfichés*, **153**, 249 pp. ORSTOM, Paris.
- Nalovic, L. & Quantin, P. (1972) Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique-ferritique de Nouvelle Calédonie issu de péridotite. Interprétation d'observations à l'aide de la sonde de Castaing. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, **X (4)**, 389-410.
- Quantin, P. & 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.
- Trescases, J.J. (1975) L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiqes en zone tropicale. Formation des gisements nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. *Mémoire*, **78**, 259 pp. ORSTOM, Paris.

Écologie des milieux sur roches ultramafiques
et sur sols métallifères

The ecology of ultramafic and metalliferous areas



Éditeurs scientifiques - *Scientific editors*

T. Jaffré
R. D. Reeves
T. Becquer

L'Institut
français
de recherche
scientifique
pour le
développement
en coopération

ORSTOM

CENTRE DE NOUMÉA