

2009-2010

Etude spectroscopique des minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie



Georges LEQUERRE

Master II Physique et Application
Spécialité Ingénierie pour le Nucléaire
Parcours Ressource, Cycle et Déchets

Encadré par Georges CALAS, Jean-Louis ROBERT et Gabrielle DUBLET



Etude spectroscopique des minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC, UMR 7590), sous la responsabilité de Georges Calas, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie et Jean-Louis Robert, Directeur de Recherche au CNRS, du 19 avril au 30 septembre 2010.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon Directeur de stage Georges Calas pour m'avoir permis de réaliser ce stage au sien de l'IMPMC, Jean-Louis Robert pour m'avoir supporté dans son bureau tout au long ce stage, pour son expertise lors de l'interprétation des spectres infrarouge et tout simplement pour son sérieux, Emmanuel Fristch qui a suivi l'avancée de mon travail depuis la Nouvelle-Calédonie où il travaille depuis début avril.

Je remercie tout particulièrement Gabrielle Dublet pour sa patience, sa disponibilité et m'avoir guidé et conseillé dans mes recherches tout au long de mon stage. J'espère que sa thèse se poursuivra dans les meilleures conditions possibles en Nouvelle-Calédonie et qu'à son retour nous aurons l'occasion de nous retrouver pour un déjeuner comme ceux que nous avons l'occasion de faire chaque midi (Il faudra que tu me donnes la recette ton poulet au citron ;-)

Sans oublier Etienne Balan, Dik Fandeur et Areej Adra avec qui j'ai eu de nombreuses discussions et qui m'ont apporté aide et encouragement. Ainsi que l'ensemble des chercheurs, techniciens, post-doc, doctorants et stagiaires du laboratoire pour leurs gentillesse et pour m'avoir accueilli pendant la durée de ce stage.

Table des matières

Remerciements	2
Résumé.....	4
1 Nomenclature, formules structurales et étymologie.....	5
2 Introduction.....	6
3 Cristalochimie du talc, des serpentines et des goethites.....	9
3.1 Cristalochimie du talc	9
3.2 Cristalochimie des serpentines.....	10
3.3 Cristalochimie des goethites	11
4 Matériels et méthodes	12
4.1 Echantillons	12
4.2 Caractérisations des échantillons.....	12
4.2.1 Détermination de la composition chimique par spectroscopie de fluorescence X	12
4.2.2 Identification des phases minérales par DRX.....	12
4.2.3 Caractérisation des phases par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	13
4.2.4 Traitement des données.....	14
5 Résultats.....	15
5.1 Résultats sur les garniérites.....	15
5.1.1 Résultats sur les serpentines	15
5.1.2 Résultats sur les talcs magnésiens	18
5.1.3 Résultats sur les talcs nickélifères	20
5.2 Résultats sur les latérites.....	22
6 Comparaison avec des échantillons de synthèse	25
7 Conclusions et perspectives	26
Bibliographie.....	27

Note préliminaire: les unités officielles de pression et de longueur sont le Pascal (Pa) et le mètre (m) respectivement. Cependant, la plupart des données de la littérature sont exprimées en kilobars (kbar), pour les pressions dans les milieux géologiques, ainsi que dans les diagrammes de phases expérimentaux. De même, les distances interatomiques, ainsi que les rayons ioniques sont donnés en Ångströms (Å). Ce sont ces unités que nous utilisons dans ce mémoire.

Les équivalences sont : 1 kbar = 0,1 GPa et 1 Å = 0,1 nm.

Résumé

Au cours de ce travail, nous avons réalisé la caractérisation par DRX, FRX, et FTIR d'échantillon de garniérite et de latérites naturel. Le but de cette étude est de cerner le mode de genèse dans les filons minéralisés des péridotites de Nouvelle-Calédonie. Ces analyses ont été comparé avec des échantillons de synthétisé à 90°C, 200°C et 500°C. Les résultats obtenus ne nous permettent pas de tranché quant au mode de formation de ces filons.

Mots-clés : Garniérites, Latérites, DRX, FTIR, FRX, Nouvelle-Calédonie, Nickel, genèse

1 Nomenclature, formules structurales et étymologie

Talc : phyllosilicate 2:1 (ou T-O-T) de formule structurale $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, le nom provient de l'arabe *talq*, qui signifie *blanc, pur*. Mentionné pour la première fois par Agricola (1546).

Kérolite*, parfois écrit *cerolite* dans la littérature russe* : décrit un composé chimiquement semblable au talc, mais hydraté (D'yakonov, 1963; Maksimovič, 1966) et structuralement désordonné, avec un empilement des feuillets de type turbostratique. Brindley et Thi Hang (1973) et Brindley et al. (1977) proposent la formule structurale $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, avec $n = 0,8-1,2$. Les molécules d'eau structurales sont principalement adsorbées en surface et bordure des feuillets, seule une fraction de cette eau est insérée dans les espaces interfoliaires, ce qui diminue les interactions entre feuillets par liaisons de van der Waals et confère aux feuillets concernés des propriétés de gonflement, inexistantes dans le talc. Découverte dans le district de Ząbkowice, Basse Silésie (Pologne), et exploitée pour le nickel dès le Moyen-Âge.

Willemséite : nom donné aux talcs magnésio-nickélicifères dont la teneur en nickel est supérieure à celle du magnésium. La formule structurale s'écrit : $(Mg,Ni)_3Si_4O_{10}(OH)_2$, avec $Ni/(Mg + Ni) > 0,5$. Le nom a été donné à ce minéral d'après Johannes *Willemse*, Professeur de Géologie à l'Université de Prétoria, Afrique du Sud, par Hiemstra et de Waal (1970). Talc et willemséite forment une solution solide continue.

Pimélite* : nom masculin, désigne l'équivalent majoritairement nickélicifère de la kérolite (Karsten, 1800). Comme la kérolite, il s'agit d'une phase hydratée, qui présente des propriétés de gonflement affectant quelques feuillets. Nom issu du grec *pimeli* qui signifie *gras*, en raison de son aspect et de son toucher. Le pimélite forme une solution solide continue avec la kérolite (Maksimovič, 1966).

Lizardite : phyllosilicate 1:1 (ou T-O) du groupe des serpentines, de formule structurale théorique $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Décrite par Whittaker et Zussman (1956) et nommée d'après la localité « The Lizard », en Cornouaille Britannique.

Népouite : pôle nickélicifère équivalent de la lizardite, $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$, avec $Ni/(Mg + Ni) > 0,5$. Décrite par Glasser et al. (1907), et nommé d'après la localité de *Népoui*, commune de Poya (Nouvelle Calédonie). Népouite et lizardite forment également une solution solide continue (Maksimovič, 1973; Brindley et Hsien-Ming Wan, 1975).

Chrysotile : du grec *chrysos*, qui signifie or, et *tilos*, fibre. Phyllosilicate 1 :1, autre polymorphe des serpentines, présentant la particularité de former des fibres, par enroulement des feuillets. Sa formule structurale est identique à celle de la lizardite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Première description par von Kobell (1834).

Pécoraite : équivalent nickélicifère du chrysotile, $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ Nommé d'après X. T. Pecora, Directeur de l'USGS, par Faust et al. (1969).

Goethite : oxy-hydroxyde de fer trivalent, polymorphe α du composé $FeO(OH)$. Nommé d'après l'écrivain et scientifique allemand Johann Wolfgang von Goethe, par Lenz, J.G (1806)

* Ces phases ne sont pas reconnues dans la nomenclature officielle de l'IMA (International Mineralogical Association).

2 Introduction

L'histoire géologique de la Nouvelle Calédonie, archipel dont l'île principale Grande Terre est connue sous le nom de "caillou", relève de processus complexes qui s'étendent sur plusieurs centaines de millions d'années. Il s'agit d'un fragment de la plaque continentale australienne détaché du Gondwana au début du Crétacé supérieur, il y a environ 100 Ma (Cluzel et al., 1994; Picard, 1999). Cette origine continentale est marquée par la présence d'une couverture sédimentaire accompagnée de roches volcaniques dont les plus anciennes sont d'âge Permien. La dorsale responsable de la rupture continentale crétacée et de l'éloignement de la Nouvelle-Calédonie du bloc australien est désormais inactive. Une zone de subduction de la plaque Australienne sous la plaque Pacifique existait à l'époque, à l'emplacement actuel de la Nouvelle-Calédonie. Une partie du bloc continental néocalédonien a été subductée, puis cette subduction s'est arrêtée. La nappe péridotitique, qui couvre encore une partie importante de l'île de Grande Terre, bien qu'elle ait été soumise à une intense érosion, provient d'une obduction du plancher océanique (Fig. 1a) à l'Eocène supérieur, il y a environ 35 Ma (Paris et al. 1979; Cluzel et al. 1994).

Actuellement, c'est l'ensemble de la plaque australienne, comprenant l'Australie, la Nouvelle-Calédonie, le sud de la Nouvelle-Guinée, le nord-ouest de la Nouvelle-Zélande, et les îles Fidji, ainsi que le sud-est de l'Océan Indien, la mer de Tasman et la mer de Timor, qui se déplace en direction du nord-est et heurte la plaque Pacifique, qui couvre la majeure partie de l'Océan Pacifique et se déplace vers le nord-ouest. La subduction de la plaque australienne sous la plaque Pacifique génère un important volcanisme récent et actuel en Nouvelle-Zélande et dans les archipels du Vanuatu, des îles Salomon, Tonga, Fidji et Samoa (Fig. 1b).

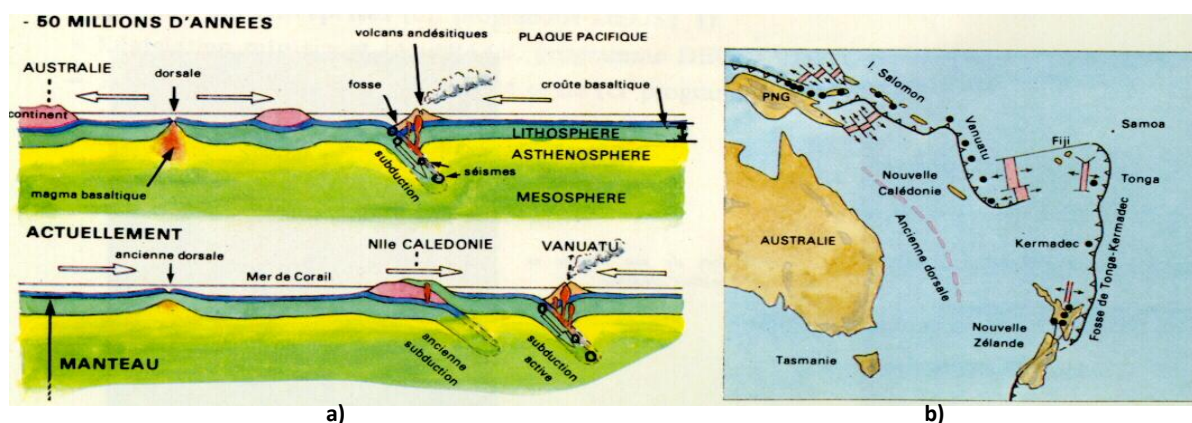


Figure 1. Evolution géotectonique de la Nouvelle-Calédonie (a), et relations actuelles entre plaque Australienne et plaque Pacifique (b)

Cette nappe ophiolitique et ses faciès d'altération sont la source du nickel, et du cobalt associé, dont la Nouvelle-Calédonie est l'un des principaux producteurs mondiaux, avec des réserves estimées à environ 25-30 % du total mondial.

Le nickel abondamment exploité depuis le XIX^{ème} siècle est présent dans les garniérites nommées ainsi d'après Jules Garnier, qui reconnut en 1865 la forte teneur en nickel de ces roches et proposa une origine hydrothermale pour leur genèse dans le premier travail publié sur le sujet (Garnier, 1867). Son attention avait été attirée par l'intense couleur verte de certains faciès, due à la présence de nickel, moins mobile et donc moins facilement exportable que Si et Mg, et qui a donc tendance à se concentrer lors des processus d'altération. La garniérite n'est pas un minéral mais un mélange en proportions variables de phyllosilicates de type serpentine, composant principal, et talcs, tous plus ou moins nickélifères, auxquels s'ajoutent parfois des traces de sépiolite et quelques smectites. Une étude détaillée des constituants de différentes garniérites a été réalisée par Faust (1966). Les garniérites se concentrent dans la partie sommitale altérée de la roche massive, une harzburgite, composée principalement d'olivine et d'orthopyroxène. Ces roches-mères altérées, dans lesquelles on reconnaît encore le réseau de fractures initial (Fig. 2) portent le nom de saprolites.

Le nickel et le cobalt associés sont présents dans des phases silicatées. Ces saprolites sont surmontées d'une importante couche latéritique constituée principalement d'oxy-hydroxydes de fer (e.g. goethite $\alpha\text{-FeOOH}$), eux aussi porteurs de nickel inclus dans la structure ou adsorbé. La formation de la carapace latéritique est due à l'altération supergène de la roche-mère, par des eaux météoriques (Trescases, 1975).

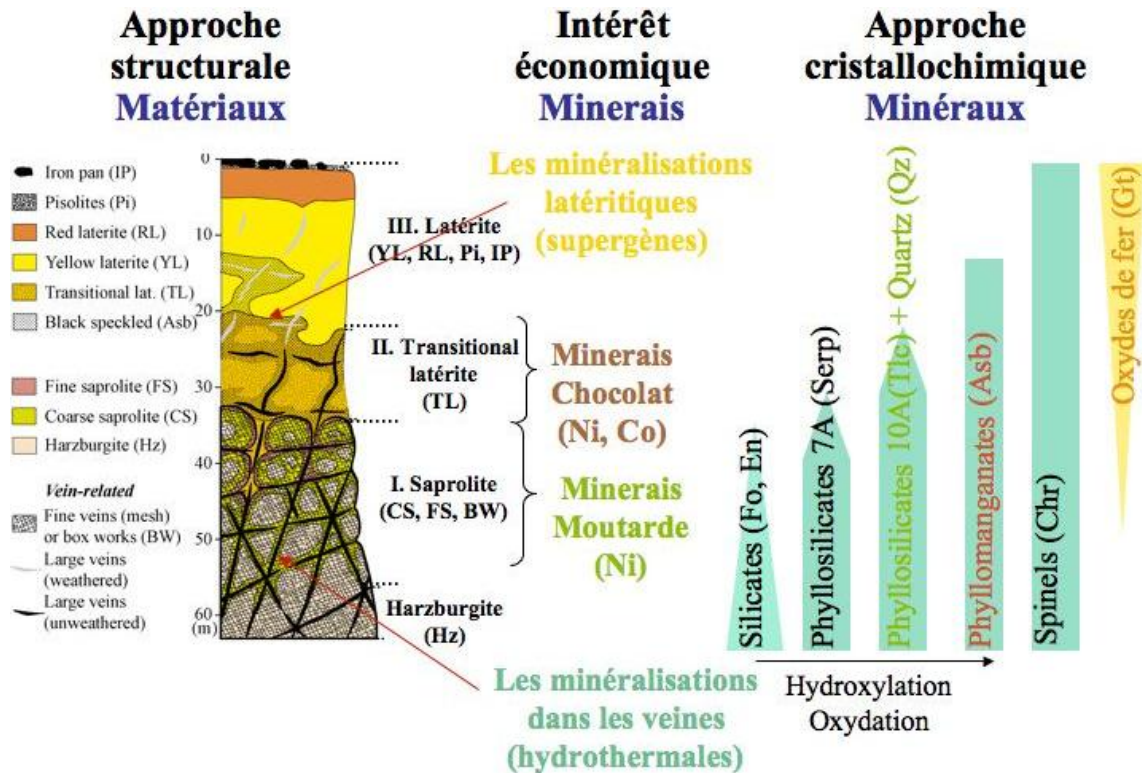
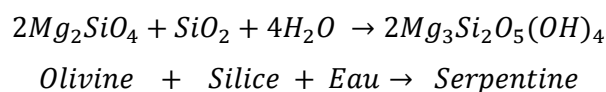


Figure 2. Représentation schématique des grands ensembles structuraux des latérites bien drainées, développées sur roches ultrabasiques (harzburgites du Mt Koniambo) et identification des grandes familles de minéraux reconnus dans ces ensembles. Extrait complété de la Thèse de D. Fandeur (2009).

Il est intéressant de noter que la teneur en nickel de l'olivine, constituant principal de la harzburgite n'est en moyenne que de 0,3 % en poids. Cette teneur dépasse localement 10 % dans les garnièrites les plus riches, et reste élevée dans les latérites, environ 2 à 3 %, où les teneurs diminuent de la base au sommet par expulsion progressive de Ni lors des processus de dissolution-recristallisation de la goethite (Fandeur, 2009).

La roche-mère est parcourue de filons minéralisés silicatés, serpentines et phyllosilicates, tous plus ou moins nickélicifères. Fandeur (2009) distingue deux types de joints d'après leurs dimensions et la nature de leur remplissage, et avance l'hypothèse d'événements hydrothermaux distincts. Les veines fines, à serpentine, seraient contemporaines de la phase de subduction et donc générées en contexte marin. Les similitudes géochimiques entre les serpentines et les silicates de l'encaissant, olivine et clinopyroxènes, suggèrent des processus de transfert à courte distance. La serpentinitisation des péridotites est un processus bien connu. Il s'opère sous l'influence de fluides riches en silice dissoute, selon la réaction:



Des filons plus puissants sont aussi observés, dont les dimensions peuvent-être plurimétriques. Les assemblages minéralogiques y sont plus variés et caractéristiques des garniérites (Fig. 3).

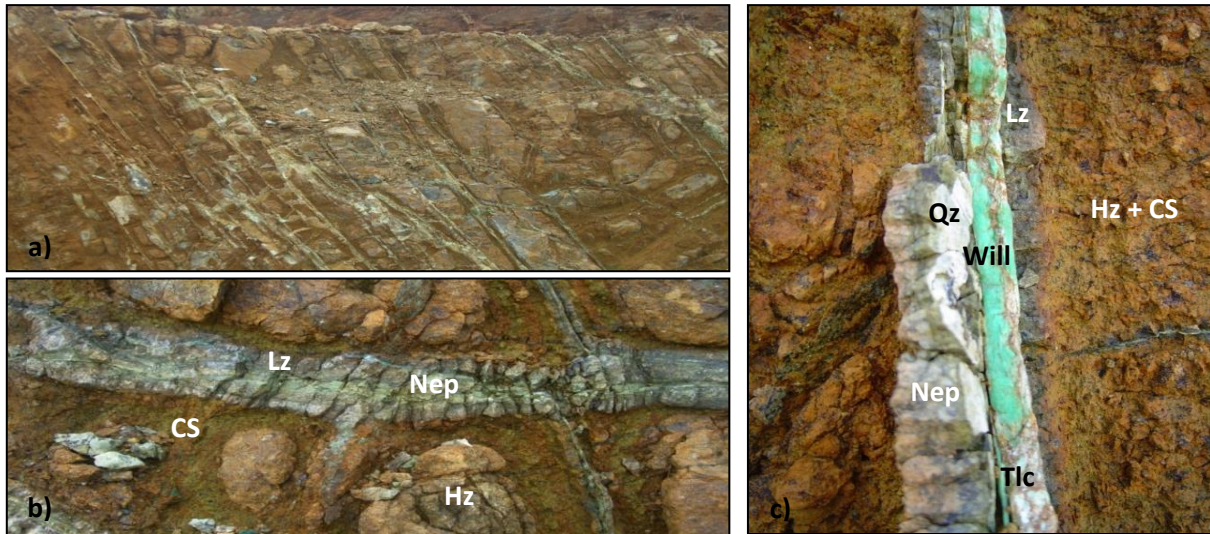


Figure 3. (a) vue d'ensemble des joints quadrillés portant les minéralisations silicatées à Ni dans un encaissant à harzburgite partiellement altéré (saproliite grossière CS de part et d'autre des joints entourant des blocs de roche non altérés Hz), (b) détail sur un joint de serpentine (Lz) montrant un enrichissement en Ni (coloration plus verte) dans sa partie centrale (Nep), (c) identique à (b) mais avec l'apparition en position centrale de veines à talcs passant latéralement d'une zone riche en Mg blanche (Tlc) à une zone en Ni verte (Wil) avec des cristallisations fines de quartz (Qz) (d'après Fritsch, comm. pers., 2009).

L'observation d'un gradient minéralogique et géochimique centripète dans ces filons (Fig. 3c), depuis les épontes vers le centre, une serpentine, ici identifiée comme lizardite et/ou son équivalent nickélifère, la népouite, puis du talc localement magnésien (talc stricto sensu) ou nickélifère (willemséite), et enfin du quartz, suggérerait pour ces filons une origine hydrothermale, avec intervention de fluides d'origine profonde et de température élevée (Fandeur, 2009). Néanmoins l'hypothèse d'une origine supergène est le plus souvent avancée (Cluzel et Vigier, 2008, et Genna et al., 2005). La variabilité des teneurs en Mg et Ni des phases silicatées, pourrait refléter la circulation de plusieurs fluides successifs, de caractéristiques (composition, température,...) différentes

Plusieurs travaux visant à la compréhension de l'origine et de la mise en place de ces filons particuliers, parfois très riches en nickel sont en cours, dans une approche pluridisciplinaire: structurale, pétrographique, minéralogique, géochimique concernant les éléments majeurs et les isotopes, surtout ^{18}O .

Ce stage s'insère dans une activité nouvelle du laboratoire, visant à préciser le comportement du nickel dans l'environnement néo-calédonien, dans le cadre de la thèse de Gabrielle Dublet qui a commencé il y a quelques mois et d'une affectation de deux chercheurs du laboratoire à Nouméa. Il s'agit de mieux connaître la nature minéralogique et cristallographique des minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie, constitués de phases divisées qui nécessitent l'utilisation de méthodes spécifiques. Ce travail complète des études analogues menées sur des composés synthétiques et s'inscrit dans des problématiques liées à la caractérisation des minerais nickélifères et plus largement à la chimie du solide. En effet, des travaux antérieurs ont été réalisés sur des silicates riches en nickel, de la région centre de la Grèce, semblable aux garniérites de Nouvelle-Calédonie (Christidis G.E et Mitsis I., 2006). Il a été aussi montré une tendance à la ségrégation, i.e. clustering, des cations Mg^{2+} et Ni^{2+} dans la couche octaédrique des serpentines et des talcs à basse température (Manceau et al., 1985; Manceau et Calas, 1985; Mondésir, 1986).

Nous avons étudié plusieurs séries d'échantillons issus de filons de garniërite provenant du massif du Koniambo sur un site nommé Manguen ainsi que des échantillons de latérite issu du forage Y5. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie de fluorescence X et par spectrométrie d'absorption infrarouge avec une attention particulière au domaine des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles utilisés comme sonde cristalochimique locale dans le cas des garniërites. Ces groupements OH⁻ permettent de décrire le paysage cristalochimique qui les environne, c'est-à-dire, dans le cas présent, la répartition de Mg²⁺ et Ni²⁺ dans la couche octaédrique.

Après des rappels sur la cristalochimie des talcs, des serpentines et des goëthites, nous présenterons les méthodes et techniques utilisées pour leur caractérisation ainsi que les résultats obtenus. Une discussion de ces résultats, en comparaison avec ceux issus d'une étude en cours sur des phases synthétisées du même type, sera présentée, ainsi que les perspectives de travaux futurs complémentaires, destinés à conforter les conclusions de ce travail.

3 Cristalochimie du talc, des serpentines et des goëthites

3.1 Cristalochimie du talc

Le talc est un phyllosilicate 2:1 (ou T-O-T) trioctaédrique dont le feuillet n'est pas chargé. Les tétraèdres (SiO₄)⁴⁻ (sites T), forment un pavage bidimensionnel d'anneaux hexagonaux (Fig. 4a) les octaèdres (M²⁺O₆)¹⁰⁻ (sites M) forment eux aussi une couche bidimensionnelle, de type brucite [Mg(OH)₂] (Gruner, 1934; Hendricks, 1938; Rayner et Brown, 1973). Le feuillet T-O-T est constitué de deux couches tétraédriques, orientées de façon opposée, encadrant une couche octaédrique (Fig. 4b). L'épaisseur du feuillet T-O-T est d'environ 9,3 Å dans le talc magnésien. On distingue deux types de sites octaédriques: un site M(1), avec les deux groupements OH⁻ en position trans (sur une diagonale de l'octaèdre) et deux sites M(2), avec les groupements OH⁻ en position cis (sur une arête de l'octaèdre). Les dipôles OH sont dirigés vers le centre des hexagones de tétraèdres et ont donc peu d'interaction avec les oxygènes des tétraèdres adjacents.

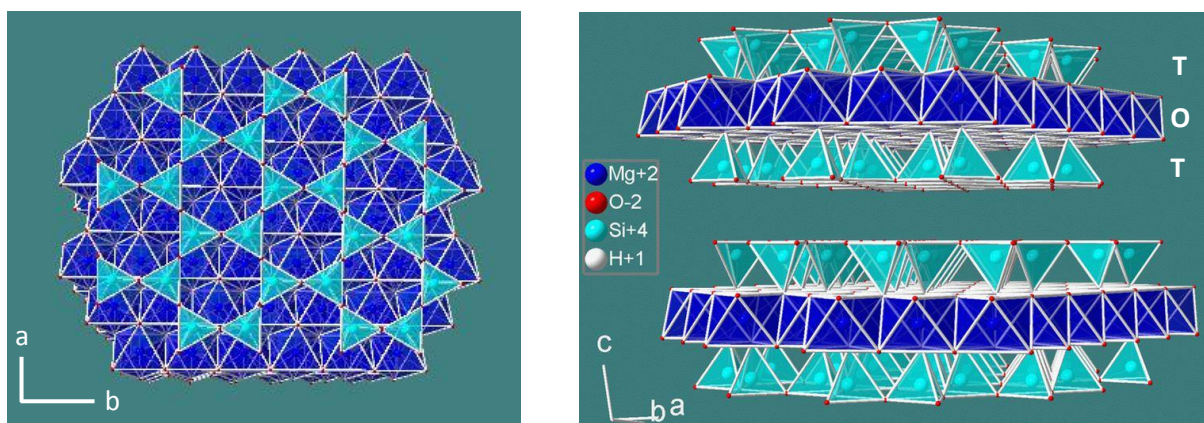


Figure 4. Structure du talc. (a) projection dans le plan (a, b); (b) projection perpendiculaire au plan (a, b)

La substitution Mg²⁺ → Ni²⁺ est possible car les rayons ioniques de Mg²⁺ et Ni²⁺ hexacoordonnés, sont voisins, 0,72 Å et 0,69 Å, respectivement (Shannon, 1976). Elle est connue dans pratiquement tous les minéraux ferromagnésiens.

La formule structurale des talcs concernés par cette étude est (Mg_{3-x}Ni_x)Si₄O₁₀(OH)₂, avec 0 ≤ x ≤ 3. Les compositions représentées par les valeurs de x comprises entre 0 et 3 peuvent aussi être décrites par la fraction atomique de nickel, XNi = Ni/(Mg + Ni), où Ni et Mg sont les nombres d'atomes de magnésium et de nickel dans l'unité formulaire, avec une somme constante Mg + Ni égale à 3. On a donc XNi = Ni/3. Par définition, 0 ≤ XNi ≤ 1.

Il existe des formes hydratées du talc, les kéroïlites (voir page 4). Dans ces talcs hydratés, la majorité des molécules d'eau est adsorbée sur les surfaces et bordures de feuillets, mais une partie peut être insérée dans les espaces interfoliaires. La distance basale peut alors croître jusqu'à des valeurs proches de 10 Å. Ces formes hydratées, dont la distance basale s'apparente à celle des micas, sont typiques d'une genèse à basse température, ou, à températures élevées (375-535°C), sous très hautes pressions, supérieures à 30 kbar. L'eau interfoliaire y est présente sous la forme du cation hydronium H_3O^+ , qui ne peut être extrait de la structure qu'à une température supérieure à 475°C, à la pression atmosphérique (Sclar et al., 1965; Bauer et Sclar, 1981). La pimélite est l'équivalent hydraté du talc nickélicifère, la willemséite (page 4). Les stévensites ont des formules structurales proches de celle du talc, mais, partiellement lacunaires en couche octaédrique, elles possèdent une charge foliaire et une capacité d'échange cationique. Leurs propriétés sont donc semblables à celles des smectites.

3.2 Cristallographie des serpentines

Les serpentines sont des phyllosilicates 1:1 (ou T-O), de formule structurale $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Chaque feuillet élémentaire de serpentine est composé d'une couche de tétraèdres SiO_4 formant un réseau pseudo-hexagonal, comme dans le talc, liée à une couche d'octaèdres $(M^{2+}O_6)^{10-}$ (Fig. 5). L'absence d'une deuxième couche tétraédrique (structure T-O et non T-O-T comme dans le talc), laisse à la surface libre de la couche octaédrique, les groupements hydroxyles de la couche brucitique. Cette absence de deuxième couche tétraédrique, et la persistance d'une partie des groupements hydroxyles de la couche brucitique, expliquent la formule structurale en $Si_2O_5(OH)_4$ dans les serpentines, par rapport à $Si_4O_{10}(OH)_2$, dans les talcs. La teneur en cations divalents hexacoordinés est la même, M_3^{2+} dans les deux cas. On distingue donc dans les serpentines, deux types de groupements hydroxyles, tous deux liés à trois cations octaédriques, les OH dits internes, semblables à ceux du talc, pointant vers le centre des anneaux de six tétraèdres et les OH externes, qui relient les feuillets T-O entre eux, par liaison hydrogène avec les oxygènes basaux des tétraèdres du feuillet suivant (Fig. 5).

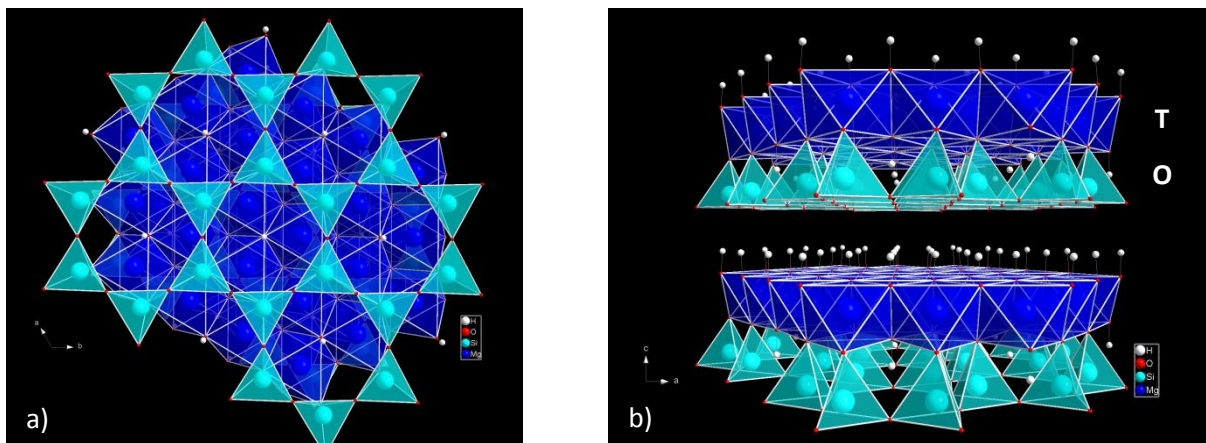


Figure 5. Structure d'une serpentine, de type lizardite, montrant l'empilement des feuillets T-O. (a) projection dans le plan (a,b) ; (b) projection perpendiculaire au plan (a,b)

Trois polymorphes des serpentines sont connus, avec la même formule structurale. La lizardite, avec des feuillets plans, comme sur la Figure 5. L'antigorite, dont les feuillets sont incurvés et qui se présente comme une succession de blocs dont les directions de courbures sont alternées, donnant à l'ensemble du feuillet un aspect ondulé. Enfin, le chrysotile, dont les feuillets, fortement incurvés, s'enroulent sur eux-mêmes et constituent des fibres.

De même que dans les talcs, il existe des phases nickélicifères dans les serpentines, la népouite, $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ équivalent nickélicifère de la lizardite (Glasser, 1907), qui forme une solution solide

continue avec la lizardite magnésienne (Springer, 1974), et la pécoraite, chrysotile nickélique, de même formule structurale que la népouite (Faust et al., 1969).

3.3 Cristallochimie des goethites

La goethite est un oxy-hydroxyde de formule $\alpha\text{-FeO(OH)}$ nommé en l'honneur du célèbre poète allemand Johann Wolfgang von Goethe (1749–1832). Elle cristallise selon le système orthorhombique (Lima De Faria, 1963).

Cette structure est basée sur un arrangement des atomes d'oxygène dans le plan hexagonal (Gualtieri et al., 1999). La structure est construite à partir d'octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des canaux qui s'étendent suivant l'axe b et où sont placés les atomes d'hydrogène (Cudennec et al., 2003). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets. Les atomes d'oxygène se trouvent dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact hc (ABA).

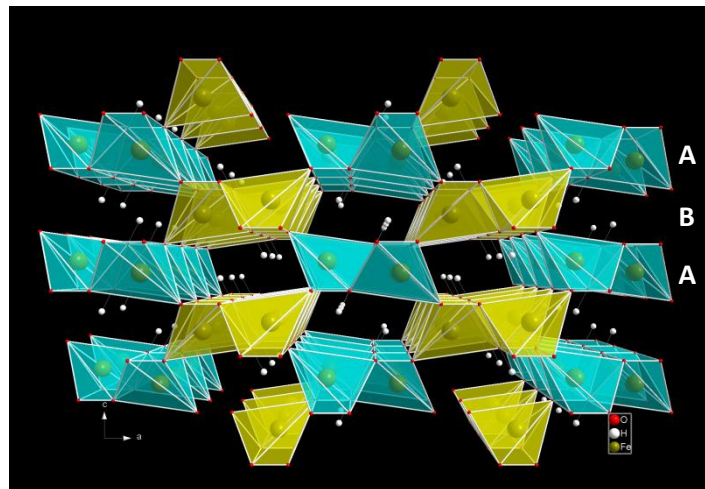


Figure 6. Structure d'une goethite montrant l'alternance des couches de type hexagonal compact (ABA), projection dans le plan (c, a)

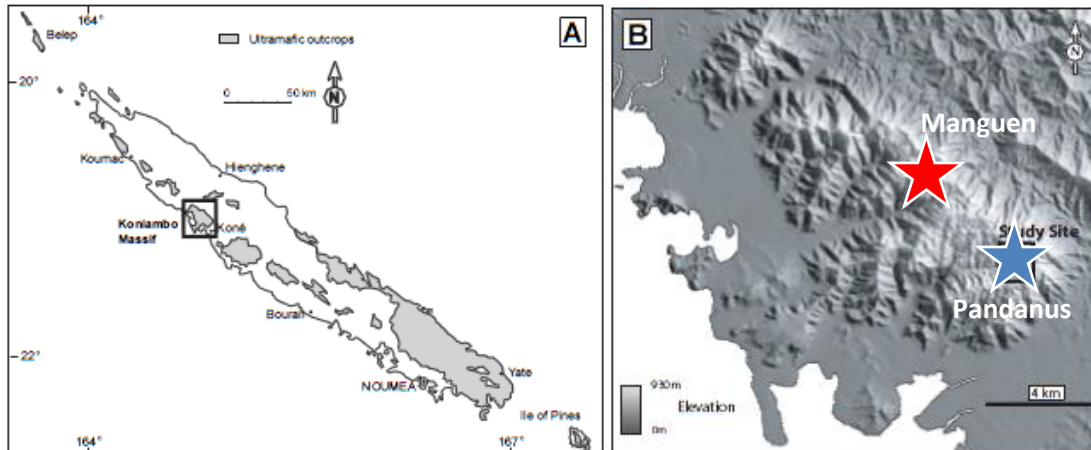
La goethite naturelle est rarement stœchiométrique et présente dans sa structure une forte substitution du fer (Fe^{3+}) par des cations isovalents ou hétérovalents (Burns et Burns, 1977), c'est pourquoi elle est susceptible d'incorporer un certain nombre d'éléments de transition présentant un intérêt économique et/ou un caractère toxique comme l'aluminium, le chrome et le nickel (Singh et al., 2002). Dans la structure de la goethite, ces éléments (Al, Cr et Ni) se substituent à Fe^{3+} . Selon Becquer et al. (2006) l'incidence de la substitution de Fe par Al, Cr ou Ni sur la structure est contrastée. En effet, ces auteurs ont mis en évidence que l'Al était de loin l'élément majeur et non unique dans la substitution du fer dans la structure de la goethite. Quant à Ni^{2+} , dans la goethite, son introduction entraîne un déficit de charge qui doit être compensé par une protonation supplémentaire, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ (Singh et al., 2002) ce qui influence faiblement la structure.

4 Matériels et méthodes

4.1 Echantillons

Nous avons étudié deux types d'échantillons naturels prélevés sur le massif du Koniambo (Fig. B), au Nord de la Nouvelle-Calédonie (Fig. A) :

- 15 échantillons de garnièrites provenant du site « Manguen ».
- 10 échantillons de latérites provenant d'une carotte de sondage réalisée par Falconbridge (nommée Y5611), sur le bassin versant de la Pandanus. Ce forage de 64 m recoupe les différents stades d'altération de la roche péridotique jusqu'à son évolution en sol latéritique.



Des synthèses de talcs et de serpentines ont été réalisées par Areej Adra et Jean-Louis Robert. Nous les avons aussi étudiés et ils seront utilisés comme références pour les échantillons naturels.

4.2 Caractérisations des échantillons

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de fluorescence X (FRX) afin d'en déterminer la composition chimique, par diffraction des rayons X (DRX) pour en connaître la constitution minéralogique et par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pour caractériser cristallochimiquement les constituants.

4.2.1 Détermination de la composition chimique par spectroscopie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX) est une technique d'analyse élémentaire qui permet de quantifier les teneurs en certains éléments chimiques présents dans un échantillon. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Les résultats ont été obtenus en moyennant trois mesures pour chaque échantillon.

4.2.2 Identification des phases minérales par DRX

La DRX est une technique traditionnelle d'identification minéralogique. Les enregistrements ont été effectués sur un appareil PANalytical X'Pert Powder avec une géométrie Bragg-Brentano, et une collection de données selon le mode θ - θ . Dans ce dispositif, l'échantillon reste horizontal, ce qui évite l'ajout d'un liant, comme dans les montages θ -2 θ où l'échantillon est fixé sur un support vertical. Le diffractomètre est muni d'un tube à anticathode de cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,79026 \text{ \AA}$), avec filtre arrière en fer pour éliminer le rayonnement $K\beta$, et fonctionne de façon optimale avec une tension de 40 kV et une intensité de faisceau de 40 mA. L'intensité rayonnement diffracté est mesurée par un

détecteur à scintillation placé derrière une fente de réception de 0,2 mm. Les diffractogrammes ont été obtenus par enregistrement pas à pas, avec un pas de 0,0167°.

Les échantillons ont été préparés par pressage dans un porte-échantillon constitué d'un disque métallique évidé, qui sert de surface de référence pour l'échantillon.

Dans une poudre cristalline, on observe un pic de diffraction quand les plans hkl, caractérisés par une distance d_{hkl} , ont une orientation par rapport au faisceau incident qui satisfait la relation de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où d_{hkl} , est la distance réticulaire entre plans hkl, θ , l'angle de Bragg correspondant, c'est-à-dire l'angle entre le faisceau de rayons X incident et les plans hkl, et λ , la longueur d'onde du rayonnement X incident, ici $\lambda = \text{CoK}\alpha = 1,79026 \text{ \AA}$.

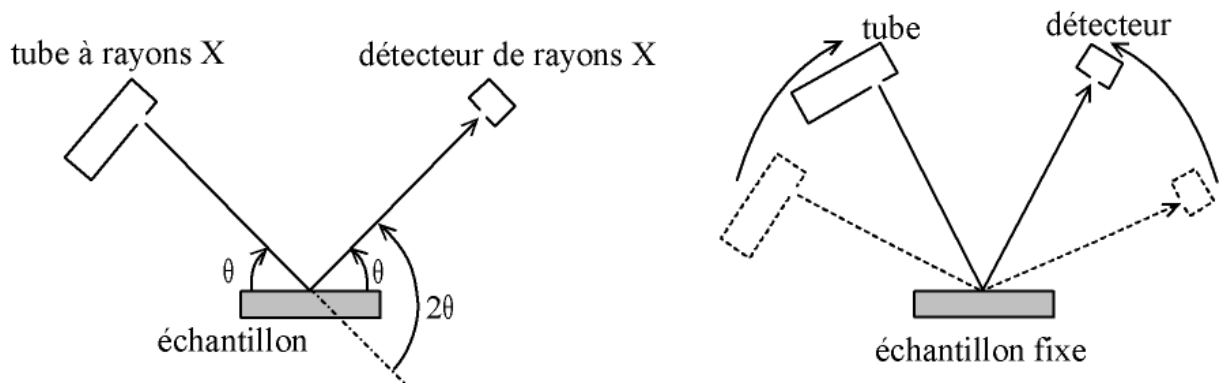


Figure 8. Montage Bragg-Brentano utilisé en DRX sur poudre pour cette étude

L'identification des phases a été réalisée au moyen du logiciel X'pert High Score Plus qui compare les positions et intensités des raies du diffractogramme X à celles enregistrées dans une base de données.

4.2.3 Caractérisation des phases par spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

4.2.3.1 Principe

Le spectromètre d'absorption dans l'infrarouge analyse les vibrations caractéristiques des liaisons interatomiques propres à chaque échantillon. Il s'agit des vibrations d'élongation (stretching) de ces liaisons, par exemple la liaison O-H, ainsi que des vibrations de déformation angulaires (bending) de la structure cristalline ou de liaisons particulières entre atomes qui la constituent, par exemple les vibrations angulaires Si-O-Si ou Mg₃-O-H.

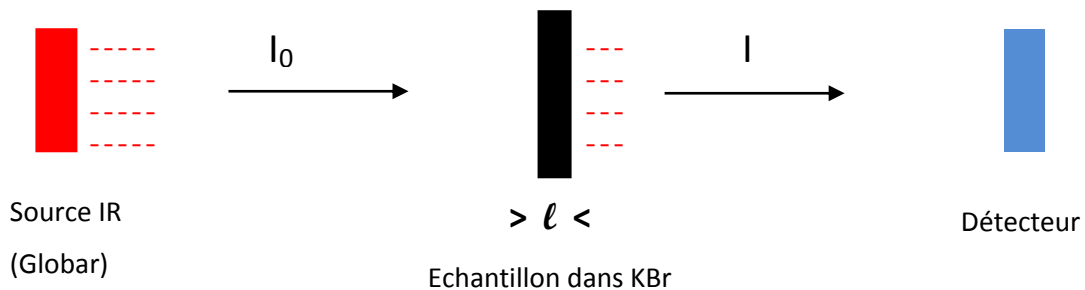


Figure 9. Schéma du montage pour les mesures d'absorption infrarouge

Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil Nicolet Magna-IR 760. Il est équipé d'une séparatrice en KBr, appropriée pour le domaine de nombres d'ondes étudié et d'un balayage à air sec avec un débit de 40 litres par minute permettant de limiter les perturbations dues à l'humidité atmosphérique.

La source du rayonnement infrarouge est de type Globar, barreau de SiC chauffé vers 1300°C. Le rayonnement infrarouge étant invisible, un faisceau laser matérialise son trajet et sert à la calibration du spectromètre en longueurs d'ondes.

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement incident. Le signal transmis est analysé par le détecteur et traité mathématiquement. Le spectre final représente l'amplitude des bandes d'absorption en fonction de leur nombre d'ondes.

L'intensité du rayonnement incident est I_0 , celle du rayonnement transmis est I . La relation entre I et I_0 est donnée par la loi de Lambert-Beer :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon lc}$$

où ϵ est le coefficient molaire d'absorption, ou coefficient d'extinction, caractéristique de chaque espèce absorbante, et donc fonction du nombre d'ondes de la radiation incidente, l , la longueur traversée par le faisceau, c'est-à-dire l'épaisseur de la pastille de KBr, et c , sa concentration.

On définit l'absorbance, ou densité optique (DO) par le logarithme, en base 10, du rapport I_0/I . Elle est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon.

Le spectromètre est géré par le logiciel OMNIC (version 3.1a, fonctionnant sous Windows XP). Ce logiciel permet de contrôler les paramètres d'acquisition d'un spectre (nombre de balayages, résolution, correction H₂O et CO₂). Les spectres ont été enregistrés en absorbance avec un cumul de 200 balayages et une résolution de 2 cm⁻¹.

4.2.3.2 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été dilués, par broyage, dans une matrice de KBr, puis séchés à l'étuve à 150°C pendant 12 heures, pour éliminer l'eau adsorbée et l'humidité résiduelle du KBr. On utilise KBr, car ce composé est transparent dans l'infrarouge dans le domaine spectral qui nous intéresse et facilement pastillable. Le mélange est ensuite introduit dans un moule à pastiller (pastilleuse), et pressé sous 8 tonnes pendant une minute.

Comme les coefficients d'absorption varient selon le domaine spectral étudié, la teneur en échantillon des pastilles de KBr est adaptée à chaque cas particulier.

De façon générale, dans les silicates hydroxylés, deux domaines d'observation sont particulièrement porteurs d'informations. Le domaine des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles, de 3800 à 3200 cm⁻¹, qui renseigne sur l'environnement octaédrique proche. Pour ce domaine, les pastilles ont été préparées à 1,5% en poids d'échantillon. Le second domaine est celui des vibrations de la structure silicatée, dans la gamme de nombres d'ondes comprise entre 1200 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Dans ce domaine, une concentration de 0,6 % en poids d'échantillon par pastille est appropriée.

Dans le cas des latérites une seule concentration de 0,6% en poids par pastille n'a été réalisée car à l'inverse des silicates hydroxylés, celle-ci permet de couvrir l'ensemble du spectre sans saturation.

4.2.4 Traitement des données

Les spectres obtenus sont souvent complexes, et leur allure suggère la présence de plusieurs composantes dans la plupart des cas, ce qui reflète une multiplicité des situations locales. Pour tenter de surmonter cette difficulté, les spectres bruts ont été décomposés en bandes élémentaires au moyen du logiciel PeakFit développé par R. Brown et commercialisé par Jandel Scientific Software. Chaque bande de décomposition est définie par sa position, sa largeur à mi-hauteur, son intensité et sa proportion Gaussienne-Lorentzienne. Ces paramètres sont tous ajustables mais peuvent aussi être fixés. La difficulté étant, après décomposition, d'attribuer chaque bande élémentaire à un environnement donné, autrement dit, de donner une signification physique ou physico-chimique aux données issues de ces décompositions. La difficulté est accrue par la présence de phases mineures, d'eau résiduelle que le séchage à l'étuve n'élimine pas totalement.

5 Résultats

Les résultats se présentent en deux grands ensembles. Dans un premier temps nous montrerons les résultats obtenus sur les garniérites puis dans un second les résultats obtenus sur les latérites.

5.1 Résultats sur les garniérites

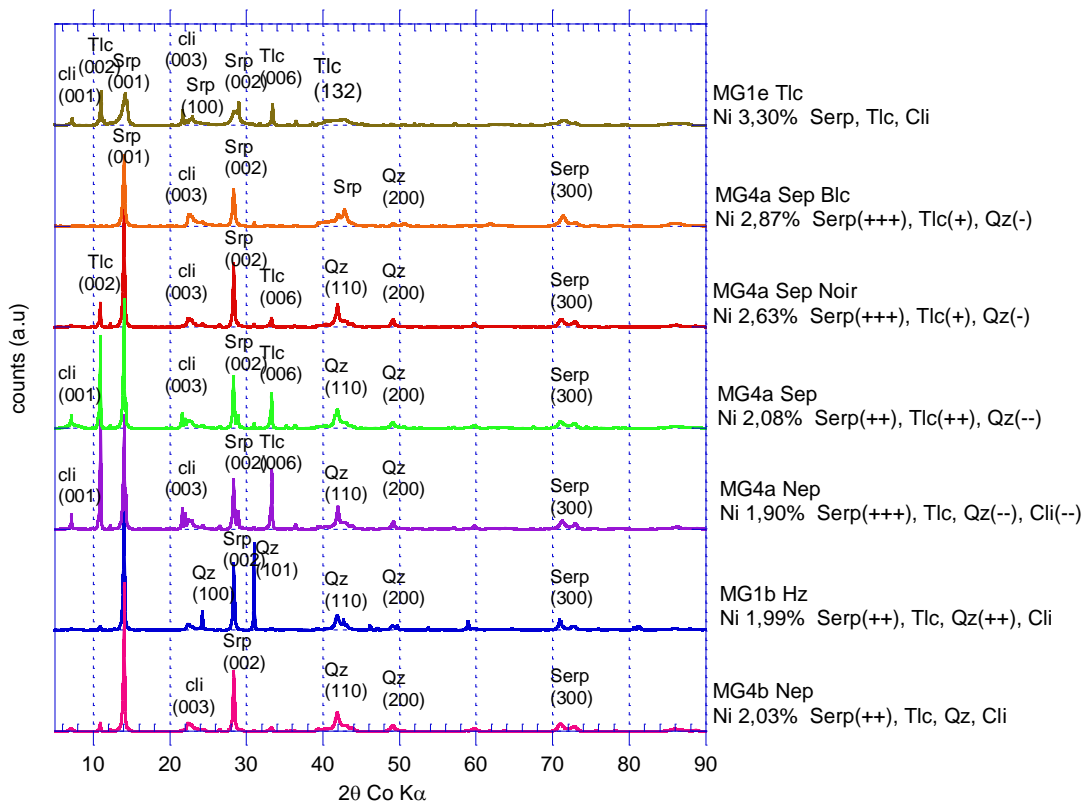
On présentera les résultats des analyses des garniérites par famille de minéraux selon leurs dispositions dans les filons en partant de l'extérieur du joint. Par ailleurs, on détaillera un spectre représentatif par famille.

5.1.1 Résultats sur les serpentines

Données de spectroscopie de fluorescence X (FX)

Echantillons	Mg	Si	Mn	Fe	Co	Ni
MG1e Tlc	22,57	21,68	0,02	2,37	0,08	3,30
MG4a Sep Blc	24,21	21,90	0,03	3,58	0,08	2,87
MG4a Sep Noir	20,34	21,00	0,07	5,98	0,09	2,63
MG4a Sep	19,71	21,27	0,08	6,26	0,07	2,09
MG4b Nep	19,41	20,02	0,07	6,36	0,07	2,03
MG1b Hz	17,43	21,23	0,11	7,55	0,07	1,99
MG4a Nep	19,87	20,56	0,03	4,55	0,07	1,90

Données de diffractions des rayons X (DRX)



Le diffractogramme montre que les échantillons sont composés d'un mélange de serpentine, de talc et de quartz assez mal cristallisés car les largeurs des raies basales des phyllosilicates sont importantes. La phase majoritaire est un mélange de serpentines certainement composé de lizardite et de chrysotile en proportion variable. Une analyse par modélisation Rietveld permettrait de déterminer les proportions exactes de chaque phase dans le mélange, cependant la médiocre cristallisation des échantillons naturels ne nous a permis de réaliser une modélisation correcte.

Données d'absorption infrarouge (FTIR)

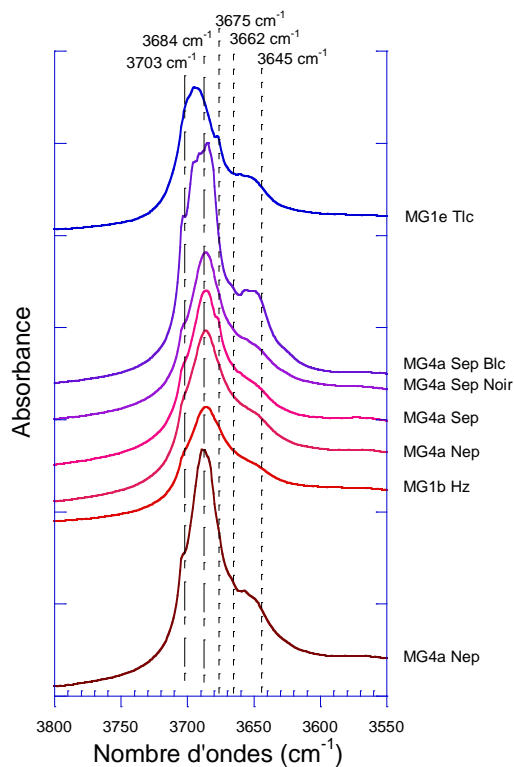


Figure 11. Spectres de serpentines de la région des vibrations des groupements OH

Le spectre d'absorption infrarouge des serpentines se caractérise par trois bandes, attribuées, par ordre décroissant de nombres d'ondes. Vers 3700 cm^{-1} aux pôles magnésiens on observe les vibrations d'élongation des OH internes. La bande correspondante n'apparaît le plus souvent que comme un épaulement mal résolu dans le flan de la bande principale, à 3684 cm^{-1} , due aux vibrations en phase des OH de surface. Ce sont ces OH de surface qui assurent la cohésion de l'empilement T-O - T-O - T-O, par liaisons hydrogène avec les oxygènes basaux des tétraèdres SiO_4 . La troisième bande, de moindre intensité, située à 3647 cm^{-1} est attribuée aux vibrations en opposition de phase de ces OH de surface.

L'ensemble des spectres de serpentine présente un profil commun, que l'on peut décomposer en deux parties :

- La région de $3720\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$ de forte d'intensité.
- La région de $3680\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ de plus faible intensité.

La première région correspond à la phase majoritaire des échantillons que l'on peut attribuer à de la serpentine. Les bande 3703 cm^{-1} et 3684 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des **OH interne et de surface de serpentines**.

La seconde, que l'on peut considérer comme un épaulement de la première région de vibrations, permet de mettre en évidence la présence de talc magnésien mal cristallisé. La bande à 3675 cm^{-1} est celle de vibration **Mg₃-OH d'un talc magnésien**.

Le plateau entre 3662 cm^{-1} et 3645 cm^{-1} peut être attribué à des traces de talc magnésien et nickélique, présent en plus faible proportion. La bande 3645 cm^{-1} peut aussi correspondre à la superposition des **vibrations en opposition de phase des OH de serpentine** et celle du groupement **Ni₂Mg-OH d'un talc nickélique** en très faible proportion.

Décomposition d'un spectre d'absorption infrarouge de serpentine (MG4b Nep)

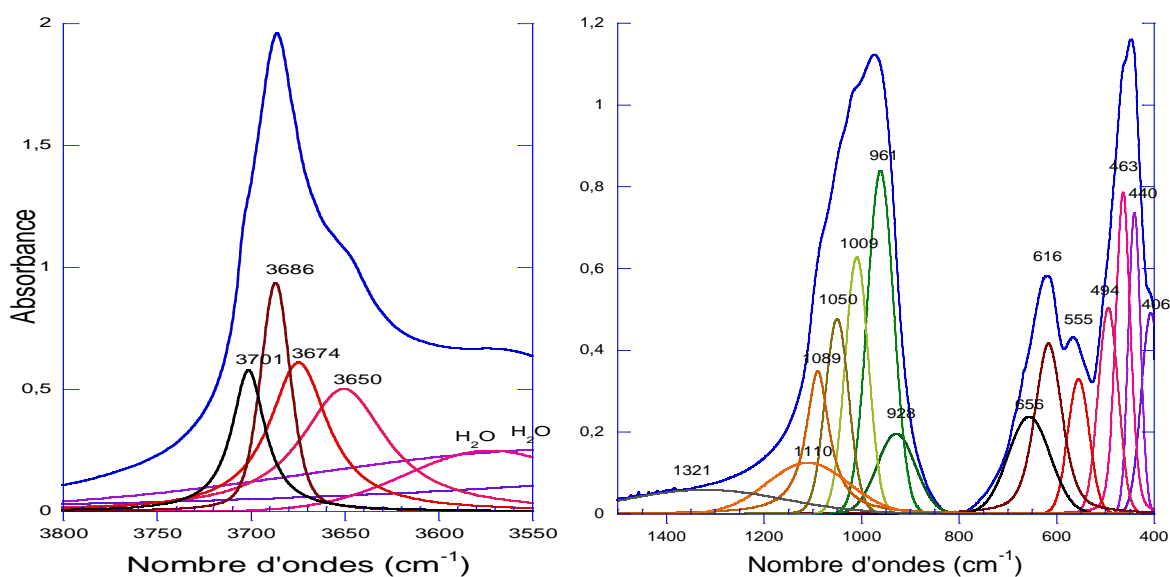


Figure 12. Décomposition du spectre IR de MG4b Nep des régions des vibrations OH et SiO

La modélisation du spectre, à l'aide de mélange de Gaussiennes et Lorentziennes, permet de mettre en évidence la présence de bande difficilement visible normalement.

Dans la région de vibrations des groupements OH ($3750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), on retrouve les bandes de vibration 3701 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} et 3686 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations en phase et opposition de phase des OH internes et aux vibrations des OH de surface de serpentine. La bande à 3674 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupement $\text{Mg}_3\text{-OH}$ d'un talc majoritairement magnésien. On peut supposer qu'au vu de la largeur à mi-hauteur de la bande 3650 cm^{-1} , la bande des vibrations $\text{Mg}_2\text{Ni-OH}$ normalement située à 3660 cm^{-1} se superpose avec celle des vibrations en opposition de phase des OH internes de la serpentine normalement située à 3645 cm^{-1} .

La région des vibrations d'élongation du squelette silicaté ($1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), permet d'identifier plus précisément la nature du mélange de serpentines. La bande à 1089 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Si-O des serpentines de type lizardite, et celle à 1050 cm^{-1} et 961 cm^{-1} de la pécoraite, équivalent nickélique du chrysotile. Ces bandes présentent plusieurs épaulements, à 1009 cm^{-1} et vers 928 cm^{-1} . Les bandes situées aux nombres d'ondes les plus élevés sont dues aux vibrations d'élongation Si-O perpendiculaires au feuillet. Aux plus basses valeurs de nombres d'ondes s'observent les vibrations des liaisons Si-O (Si-O-Si) parallèles au feuillet et impliquant donc les oxygènes pontants.

Aux valeurs plus faibles de nombres d'ondes, vers 600 cm^{-1} , on observe, comme dans les talcs, les vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, et les vibrations angulaires des liaisons $3\text{M}^{2+}\text{-OH}$ (bending). Enfin, aux environs des 450 cm^{-1} , les bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation $\text{M}^{2+}\text{-O}$ intraoctaédriques et aux déformations angulaires du feuillet silicaté (bending Si-O-Si).

5.1.2 Résultats sur les talcs magnésiens

Données de spectroscopie de fluorescence X (FX)

Echantillons	Mg	Si	Mn	Fe	Co	Ni
MG1a Nep	16,53	22,55	0,07	0,23	0,02	10,22
MG1e Wil+	17,69	27,79	0,01	1,39	0,16	4,62
MG1e Wil-	18,57	27,44	0,01	1,64	0,15	4,28

Données de diffractions des rayons X (DRX)

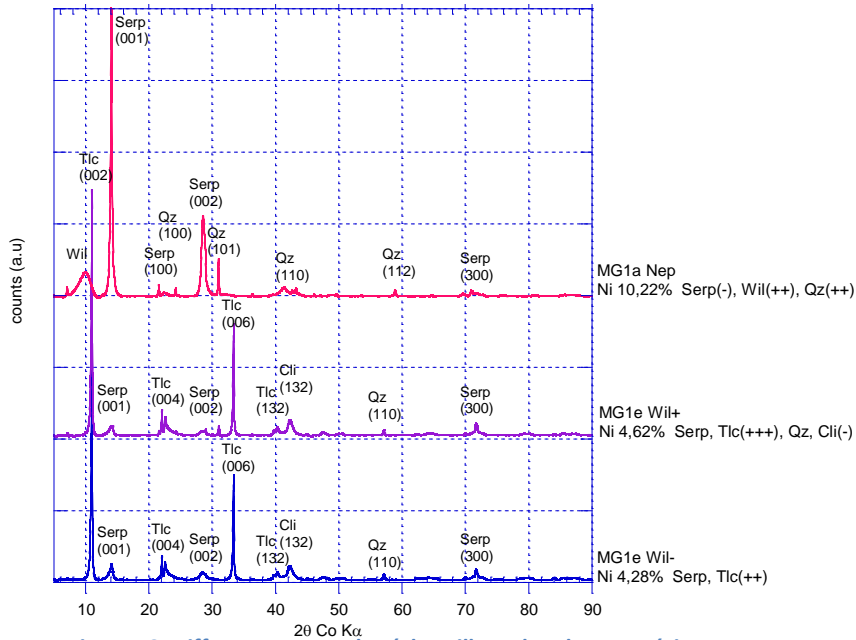


Figure 13. Diffractogramme des échantillons de talcs magnésiens

Les échantillons de la veine MG1e semblent composés d'un mélange de talc magnésien bien cristallisé au vu de la largeur des raies basales et de serpentine. L'échantillon provenant de la veine MG1a quant à lui semble constitué d'un mélange de serpentine et de talc magnésien et nickélique.

Données d'absorption infrarouge (FTIR)

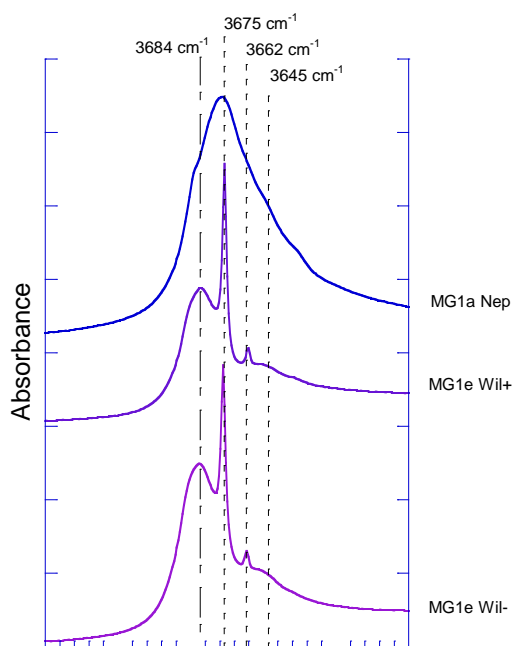


Figure 14. Spectres de talcs magnésiens de la région des vibrations des groupements OH

Le spectre de MG1a Nep présente une très large bande entre 3600 cm^{-1} et 3725 cm^{-1} centrée sur 3675 cm^{-1} ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un mélange de **talcs majoritairement magnésiens mal cristallisé**. Les résultats de DRX, indiquent une willemséite, cependant la largeur à mi-hauteur élevée de la bande est typique de talcs cristallisés à basses températures ($\leq 200^\circ\text{C}$), et dont **l'espace interfoliaire est hydraté** (série kérolyte-pimélite). De plus on remarque un épaulement net à 3684 cm^{-1} que l'on peut attribuer à une **serpentine**.

Les spectres MG1e Wil- et Wil+ se distinguent de ceux de MG1a Nep par composition en deux parties. Dans le domaine $3680\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des pôles magnésiens des talcs on trouve une bande de forte intensité à 3675 cm^{-1} que l'on attribue au pôle pur Mg (**Mg₃-OH**) ainsi qu'une bande de plus faible intensité à 3660 cm^{-1} pour **Mg₂Ni-OH**. Cette partie est la signature d'un **talc magnésien bien cristallisé**

(bandes très fines) avec une teneur élevée en Mg au vu des intensités relatives de la bande à 3675 cm^{-1} ($[\text{Mg}]_{\text{MG1e Wil+}} > [\text{Mg}]_{\text{MG1e Wil-}}$). La large bande centrée à 3684 cm^{-1} correspond aux vibrations des OH internes des **serpentines**

Décomposition d'un spectre d'absorption infrarouge de talc magnésien (MG1e Wil-)

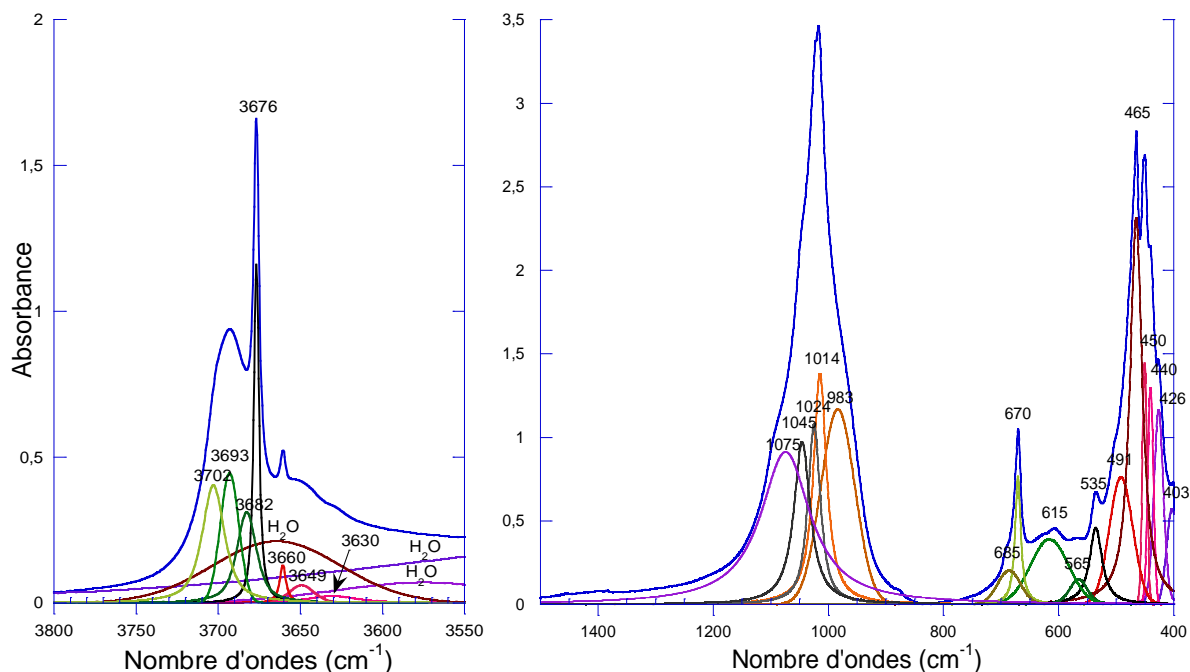


Figure 15. Décomposition du spectre IR de MG1e Wil- des régions des vibrations OH et SiO

Dans la région des vibrations des groupements OH, on peut remarquer la présence de trois larges bandes à 3664, 3574 et 3413 cm^{-1} que l'on peut attribuer très certainement à la présence d'eau. On identifie la phase de talc par les bandes de vibration des groupements $\text{Mg}_3\text{-OH}$ à 3676 cm^{-1} , $\text{Mg}_2\text{Ni-OH}$ 3660 cm^{-1} , $\text{Ni}_2\text{Mg-OH}$ 3649 cm^{-1} et $\text{Ni}_3\text{-OH}$ 3630 cm^{-1} de faible intensité. En considérant les intensités relatives des bandes, on peut donc en déduire qu'il s'agit d'un talc magnésien faiblement nickélicifère.

Le contraste entre les largeurs des bandes d'absorption dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH des talcs MG1a Nep (21 cm^{-1}) et MG1e Wil+ et Wil- (4 cm^{-1}), indique une genèse dans des conditions différentes (Adra, 2010). Les largeurs à mi-hauteur élevées sont typiques de talcs cristallisés à basses températures ($\leq 200^\circ\text{C}$), et dont l'espace interfoliaire est hydraté (série kérolite-pimélite), tandis que les raies fines caractérisent les talcs stricto sensu, anhydres, cristallisés à des températures supérieures à 200°C.

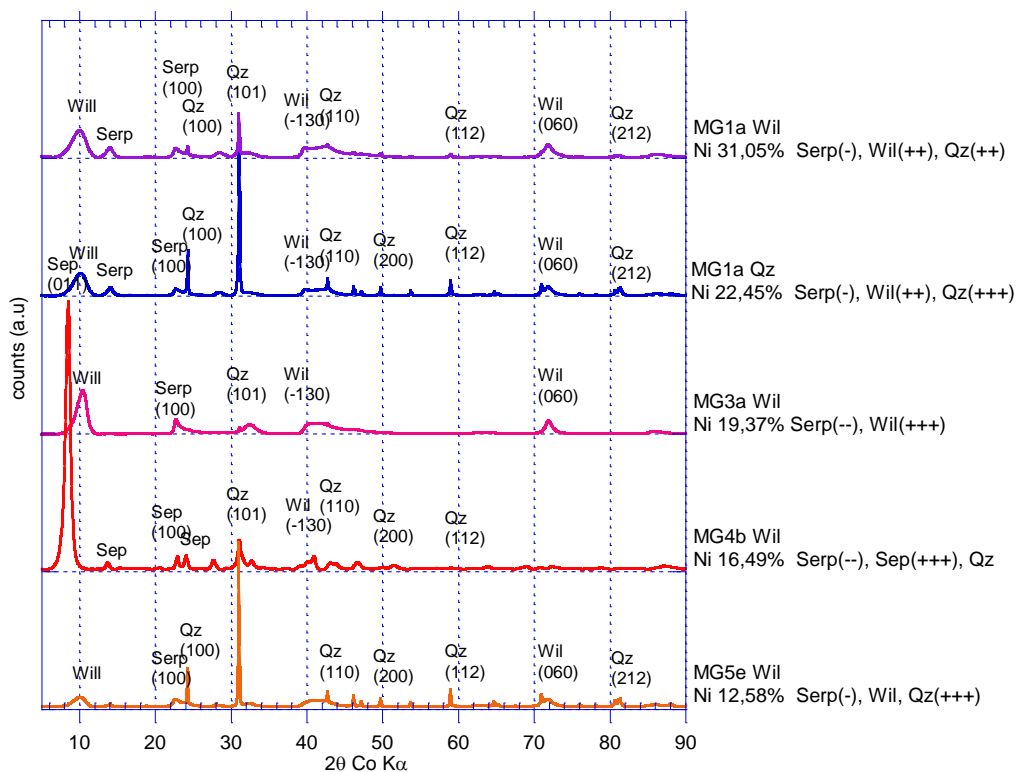
Dans la région 1200-400 cm^{-1} , la présence de serpentine que nous avons relevé dans la région de vibration des OH se précise par la large bande centrée en 1000 cm^{-1} . Celle-ci est composée de plusieurs bandes de serpentine correspondant à un mélange de pécoraite (1075 cm^{-1} , 1045 cm^{-1}) et de chrysotile (1024 cm^{-1} et 983 cm^{-1}). D'après les travaux de Balan et al. (2002 b), la bande observée à 1024 cm^{-1} dans le chrysotile magnésien est un critère discriminant pour caractériser ce polymorphe des serpentines.

5.1.3 Résultats sur les talcs nickélicifères

Données de spectroscopie de fluorescence X (FX)

Echantillons	Mg	Si	Mn	Fe	Co	Ni
MG1a Wil	2,74	21,79	< 0,00010	0,27	< 0,00030	31,05
MG1a Qz	1,84	27,88	< 0,00010	0,63	0,02	22,45
MG3a Wil	11,35	27,27	< 0,00010	0,09	0,56	19,37
MG4b Wil	7,89	27,00	< 0,00010	0,05	0,32	16,49
MG5e Wil	9,65	31,25	0,01	0,53	0,37	12,58

Données de diffractions des rayons X (DRX)



L'ensemble des échantillons est composé principalement de talcs nickélicifères et de quartz assez mal cristallisé au vu des largeurs des raies basales des phyllosilicates.

Données d'absorption infrarouge (FTIR)

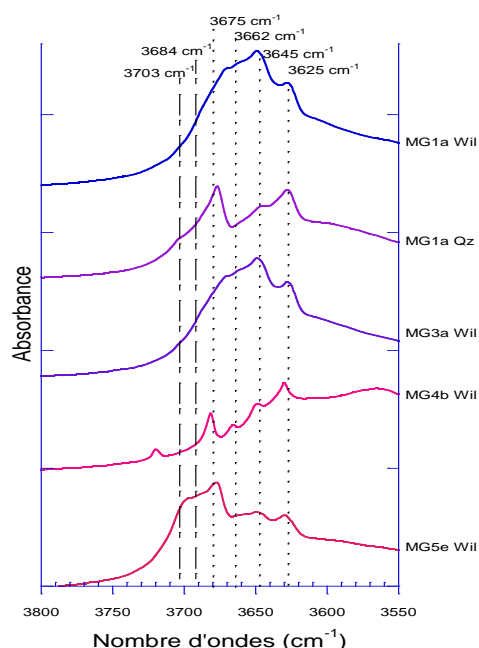


Figure 17. Spectres de talcs nickélifères dans région des vibrations des groupements OH

Dans l'ensemble des spectres de cette série d'échantillons on retrouve les quatre bandes des vibrations d'élongation des groupements OH des **talcs magnésio-nickélifères** :

- 3675 cm^{-1} : **Mg₃-OH**
- 3662 cm^{-1} : **Mg₂Ni-OH**
- 3645 cm^{-1} : **Ni₂Mg-OH**
- 3625 cm^{-1} : **Ni₃-OH**

Les intensités des bandes à 3645 cm^{-1} et 3625 cm^{-1} , et des bandes à 3675 cm^{-1} et 3662 cm^{-1} , d'autre part, sont semblables, ce qui indique un rapport Ni/Ni + Mg dans les feuillettes de talc proche de 0,5. Ces compositions sont donc proches de la transition **talc-willemséite**, ou plutôt **kérolite-pécoraite**.

Les bandes 3684 cm^{-1} et 3703 cm^{-1} caractéristiques d'une **serpentine** sont présentes dans l'ensemble des spectres. Pour MG5eWil les bandes de serpentine sont plus intenses que dans les spectres des autres échantillons, ce qui reflète une proportion de serpentine plus élevée. Au vu de la concentration en nickel de l'échantillon on peut supposer qu'il s'agit d'une **serpentine nickélifère**.

Décomposition d'un spectre d'absorption infrarouge de talc nickélifère (MG1a Wil)

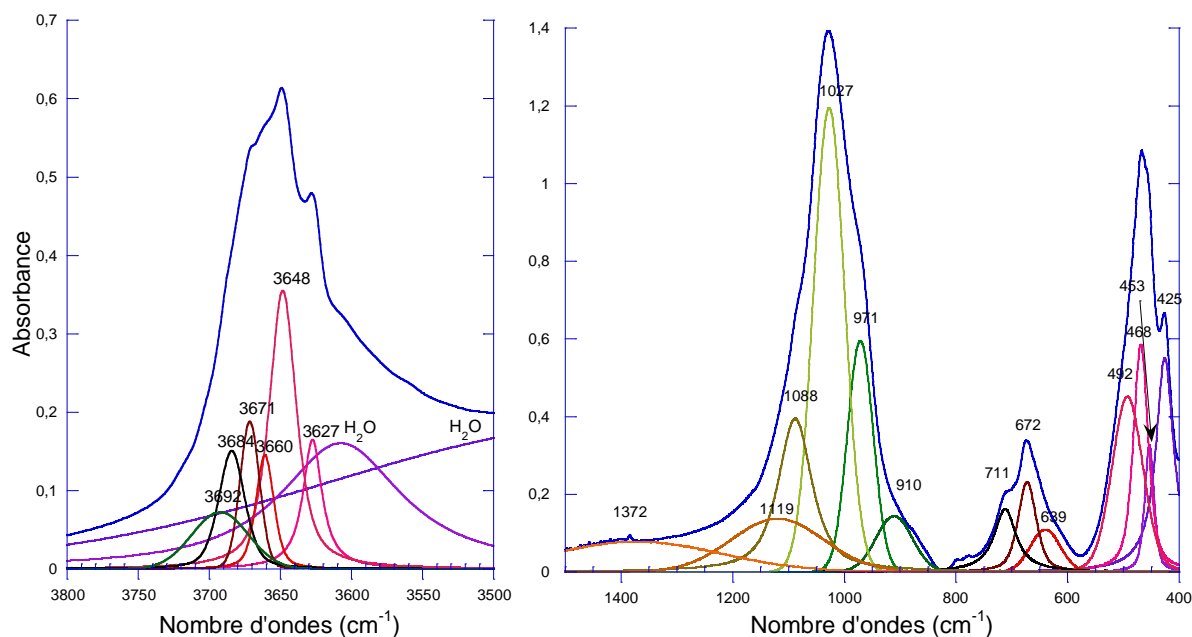


Figure 18. Décomposition du spectre IR de MG1a Wil- des régions des vibrations OH et Si-O

Dans la région des hauts nombres d'ondes (3800-3500 cm^{-1}) on retrouve l'ensemble des bandes de talc nickélifère :

- 3671 cm^{-1} : **Mg₃-OH**
- 3660 cm^{-1} : **Mg₂Ni-OH**
- 3648 cm^{-1} : **Ni₂Mg-OH**
- 3627 cm^{-1} : **Ni₃-OH**

En plus des bandes de talc on retrouve aussi des bandes de serpentine à 3692 cm^{-1} et 3684 cm^{-1} . La forte intensité de la bande à 3648 cm^{-1} peut être expliquée par la **superposition de la bande de vibration des OH internes de la serpentine, à 3645 cm^{-1} , et de la bande de vibration d'élongation $\text{Ni}_2\text{Mg-OH}$ du talc.**

Dans la région des faibles nombres d'ondes (1200-400 cm^{-1}), on peut identifier que la serpentine de cet échantillon est un chrysotille nickélique, la pécoraite, assez bien cristallisé car les bandes à 1084, 1027 et 971 cm^{-1} sont relativement fine.

5.2 Résultats sur les latérites

Données de spectroscopie de fluorescence X (FX)

Echantillons	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Y5-11m	2,18	0,76	2,45	0,26	52,41	1,01
Y5-15m	2,10	0,81	3,86	3,85	48,77	0,91
Y5-27m	3,23	1,81	3,32	7,63	56,67	1,71
Y5-34m	2,07	3,26	2,97	3,99	47,97	1,51
Y5-46,45m	0,50	15,58	0,88	3,74	17,20	2,82
Y5-52,45m	1,80	2,98	2,82	1,72	42,28	1,49
Y5-54,8m	1,02	11,02	1,04	0,57	22,51	2,28

Données de diffractions des rayons X (DRX)

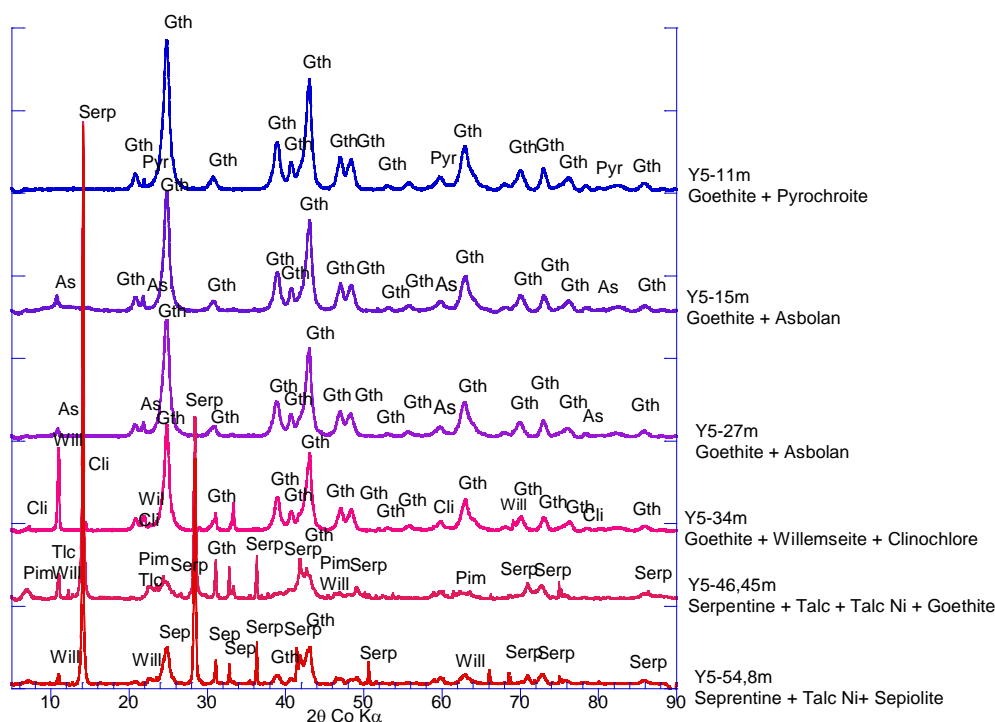


Figure 19. Diffractogramme des échantillons des latérites

Les échantillons de faible profondeur sont principalement composés de goethite et d'asbolan, et ont des concentrations en nickel très faible. A l'inverse les échantillons en dessous de 27 m sont composés d'oxyde de fer et de silicate et leur concentration en nickel est bien plus importante.

Données d'absorption infrarouge (FTIR)

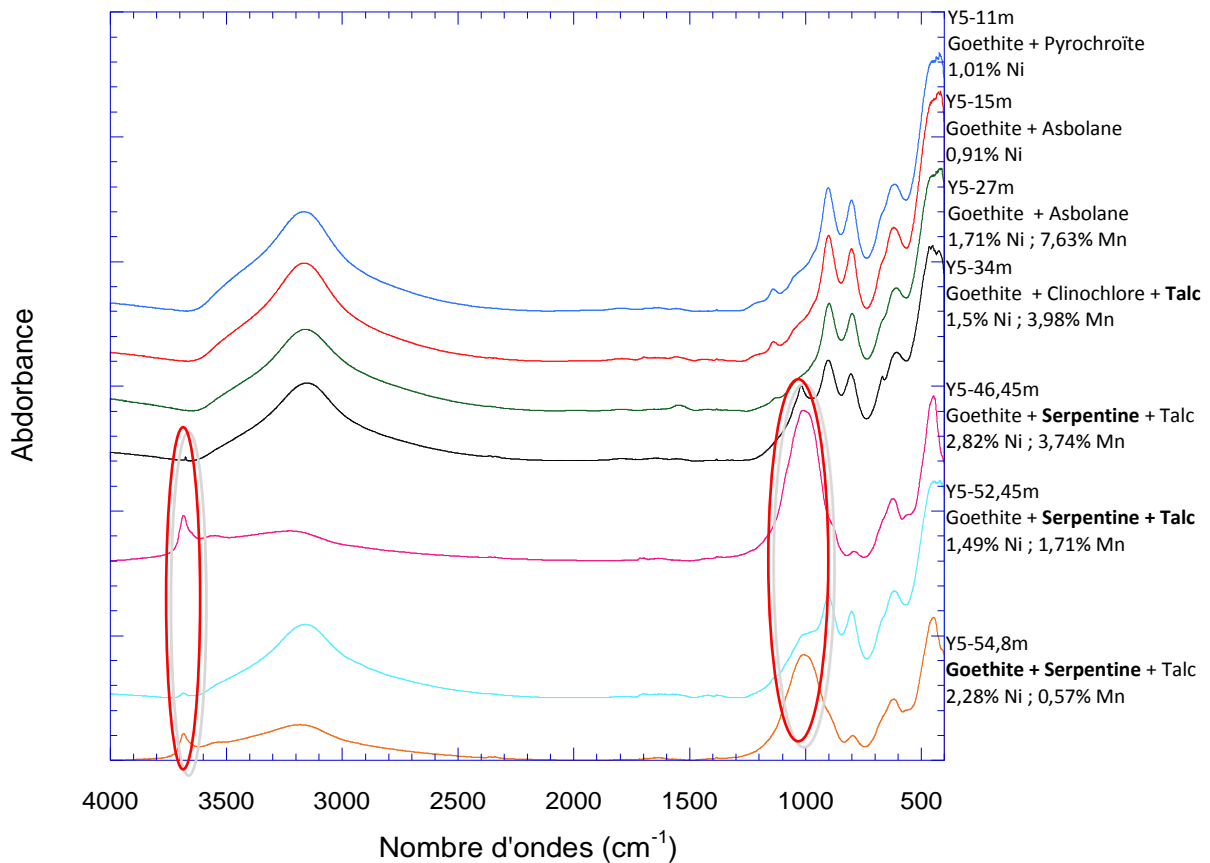


Figure 20. Spectre d'absorption infrarouge des latérites du forage Y5

Les spectres des échantillons sont sensiblement identiques, présentent une large bande d'absorption vers 3150 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation de la goéthite, $\alpha\text{-FeOOH}$, phase dominante dans ces échantillons.

La largeur de cette bande ne varie pas dans les échantillons prélevés entre 11 et 34 m de profondeur, or, une concentration variable de nickel pourrait influencer son allure. Le résultat de l'analyse infrarouge ne permet donc pas de conclusions sur les relations entre le nickel et la goéthite à ces profondeurs.

En revanche, on peut observer sur le spectre Y5-34 m quelques légères différences avec les échantillons des couches supérieures. En effet, on peut observer l'apparition d'une bande aux environs de 1000 cm^{-1} et une seconde vers 3700 cm^{-1} . Ces valeurs sont typiques de silicates hydroxylés. On retrouve ces bandes dans les spectres Y5-46,46 m, Y5-52,45 m et Y5-58,4 m, avec une plus forte intensité pour Y5-45,46 m et Y5-58,4 m.

Notons que ces bandes supplémentaires se retrouvent dans tous les échantillons dans lesquels des silicates hydroxylés, serpentine et/ou talc, ont été identifiés par diffraction des Rayons X (DRX).

Décomposition d'un spectre d'absorption infrarouge de latérite (Y5-46,45 m)

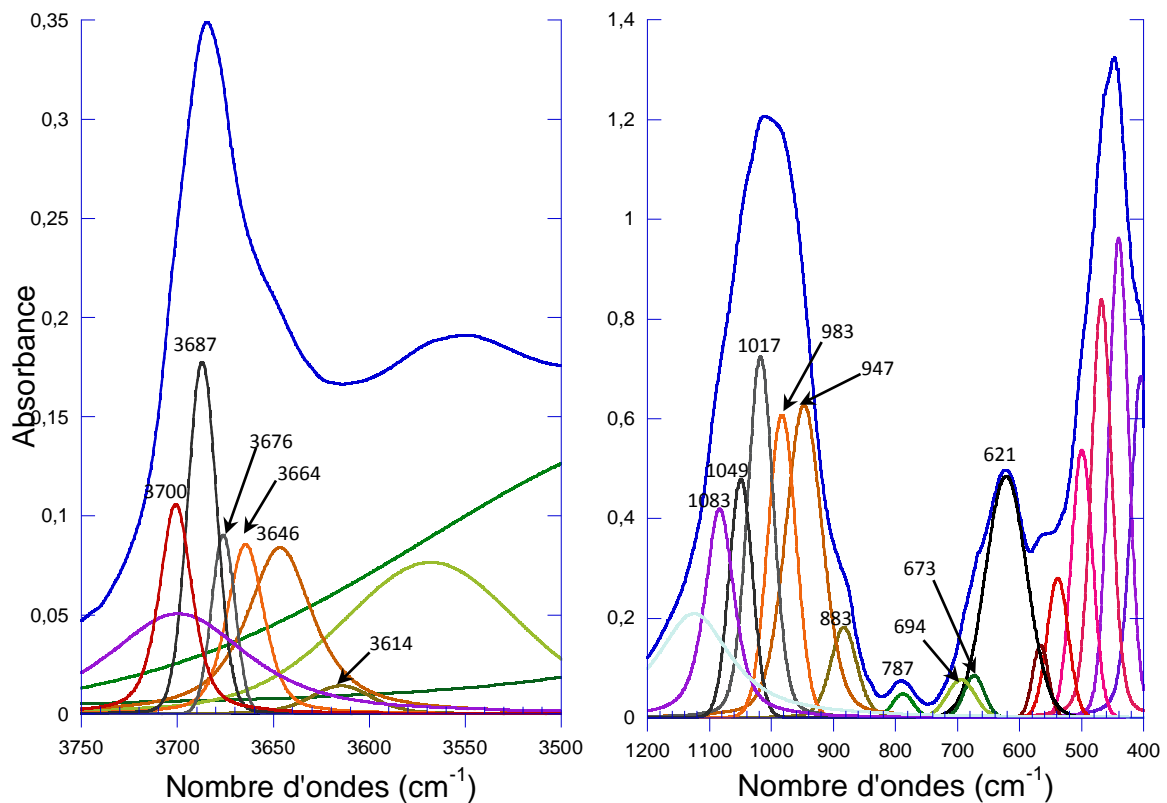


Figure 21. Décomposition des spectres des régions OH et Si-O de l'échantillon Y5-46,45m

L'échantillon Y5-46,45 m présente un profil très différent des autres. Il s'agit du plus concentré en nickel avec 2,82% en poids de Ni.

La bande de vibration des OH structuraux de la goethite, à 3216 cm^{-1} , est **décalée d'environ 60 cm^{-1}** . Ce décalage peut être dû au taux de nickel plus important qui modifierait la structure de la goethite, ou à une plus faible concentration relative en goethite, avec une bande moins intense recouverte par une large bande d'eau.

Dans la région des élongations des groupements des OH, les bandes à 3700 cm^{-1} et 3687 cm^{-1} indiquent la présence de serpentine. Ce qui est confirmé dans la région des vibrations Si-O par la large bande entre 1250 cm^{-1} et 850 cm^{-1} . Celle-ci peut se décomposer en de nombreuses bandes de serpentines formant un mélange de chrysotile/pécoraite et lizardite/népouite (1083 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 983 cm^{-1} , 947 cm^{-1}). La bande à 883 cm^{-1} peut être attribuée à de l'olivine (forstérite) relictuelle.

On trouve aussi des traces des talcs nickélicifère dans la région des OH, marqué par la présence des bandes caractéristique 3676 cm^{-1} (**Mg3-OH**), 3664 cm^{-1} (**Mg₂Ni-OH**), 3646 cm^{-1} (**MgNi₂-OH**) et la bande 3614 cm^{-1} que l'on peut attribuer à **Ni₃-OH** bien que cette dernière valeur soit un peu basse par rapport à la valeur théorique de 3625 cm^{-1} . Ce décalage est dû à la présence de la large bande d'eau vers 3550 cm^{-1} . De plus la largeur des bandes de talcs ainsi que la grande proportion d'eau laisse penser qu'il s'agit d'un mélange de talc-kérolite et willemseite-pimélite.

Le doublet 673 cm^{-1} et 694 cm^{-1} peut être assigné respectivement, selon Russell et al., (1970), **aux vibrations pendulaires (bending) du groupement OH, δOH** d'un talc magnésien et d'un talc nickélicifère dont le rapport Ni/Ni +Mg est inférieur à 0,5.

Le nickel semble davantage associer aux silicates qu'aux oxydes de fer. L'incorporation de Ni^{2+} dans la goethite doit se faire selon un mécanisme de remplacement $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Ni}^{2+}$, créant localement des environnements trioctaédriques autour des groupements hydroxyles. Les vibrations d'élongation des groupements OH dans ces environnements trioctaédriques doivent se trouver à des valeurs de nombres d'ondes plus élevées que celles observées dans une goethite pure. Leur possible observation dépend de la teneur en nickel structural. Le nickel des horizons peu profonds peut aussi être adsorbé et non structural, auquel cas le signal infrarouge serait là encore différent de celui d'une goethite sans nickel.

6 Comparaison avec des échantillons de synthèse

Ces échantillons ont été synthétisés par Areej Adra dans le cadre de stage de Master 2 avec Jean-Louis Robert. La synthèse a été réalisée à partir de gel de talc nickélique de composition variable, à des différentes températures (90°C, 200°C, 500°C) et à pression constante durant 4 semaines.

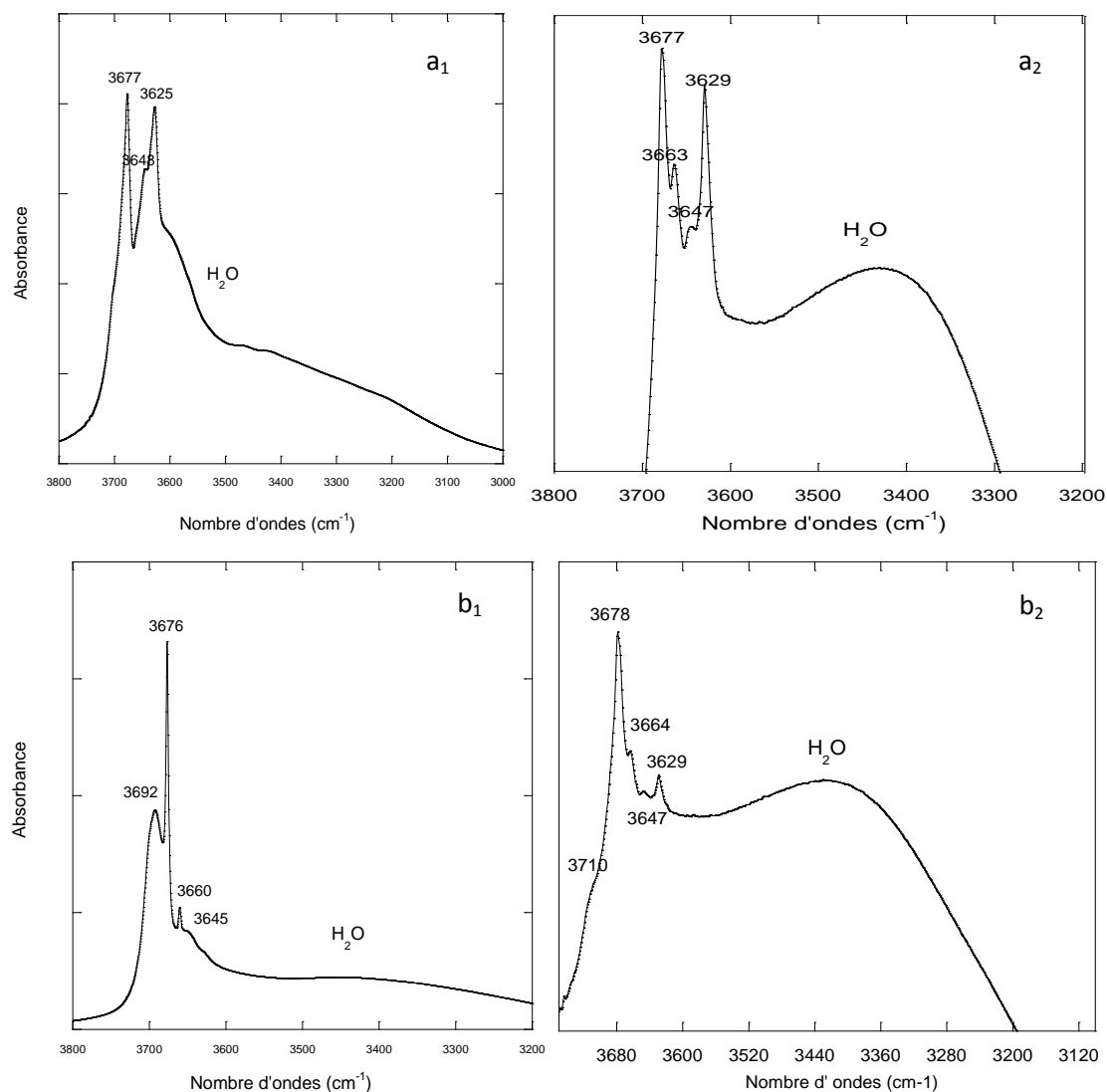


Figure 22. Comparaison des spectres d'absorption IR de deux échantillons naturels (a₁ et b₁), à talc dominant (kérolite-pimélite) avec deux échantillons synthétiques à 90°C: a₂, talc Mg₅₀Ni₅₀; b₂, talc Mg₇₅Ni₂₅

On trouve une grande similitude entre les échantillons naturels et leurs analogues synthétiques, de basse température (90°C), que ce soit dans la présence d'eau, dans le nombre et la position des bandes caractéristiques du talc et de la serpentine associée. On peut en conclure que les conditions de formation de ces phases et assemblages naturels sont de basse température.

7 Conclusions et perspectives

De l'ensemble de ces observations sur les garniérites, on retiendra que majoritairement les phases silicatées, talcs et serpentines sont relativement mal cristallisées et qu'elles sont fortement hydratées. Ceci se rapproche des résultats obtenus dans les échantillons synthétisés à 90°C. D'après ces observations, nous ne pouvons affirmer qu'il s'agit d'une genèse hydrothermale, du fait d'une température trop peu élevée (proche de 90°C).

Cependant, nous observons qu'une faible proportion des échantillons présente une très bonne cristallisation, notamment dans le talc magnésien. Ces échantillons se rapprochent des échantillons synthétisés à 200°C, ce qui ne nous permet de conclure à une formation supergène.

L'association de « talcs » et de serpentines différents par leurs compositions en Mg et Ni, au sein de mêmes échantillons naturels est incompatible avec une genèse commune. Ceci est dû à plusieurs événements (Cluzel et al., 2008). Il s'agit probablement de minéraux générés par des fluides successifs, de température et de compositions différentes, au moins en ce qui concerne leurs teneurs respectives en Ni et Mg.

Les résultats de spectroscopie infrarouge sur les latérites, ne permettent pas de conclure sur la forme, structurale ou adsorbé, du nickel dans les goethites. Les échantillons présentant une teneur élevée en nickel (> 2 %) contiennent tous des phyllosilicates. Ceci laisse supposer que la phase préférentielle du nickel serait les talcs.

Perspectives

Des synthèses à plus basse température, 50°C, doivent être réalisées, afin d'améliorer l'encadrement de l'intervalle de température de formation des phyllosilicates. Dans ces conditions de basse température, la durée des expériences doit être très longue. On envisage des durées de l'ordre de 6 mois au moins.

Concernant les latérites, Gabrielle Dublet a réalisé des synthèses de goethite au nickel et au nickel adsorbé. Une analyse par spectroscopie infrarouge de ces échantillons permettrait, une meilleure compréhension des échantillons naturels, pour conclure sur la forme du nickel dans les goethites.

Bibliographie

- Adra A. (2010) - Etude expérimentale et cristallographique des minéralisations silicatées nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. Implications génétiques. Mémoire de Master 2, SDUEE, UPMC, 46 pp.
- Agricola G. (1546) - De Natura eorum quae effluunt e terra, 480.
- Balan E., Mauri F., Lemaire C., Brouder C., Guyot F., Saitta A.M., and Devouard B. (2002 a) - Multiple Ionic-Plasmon Resonances in Naturally Occurring Multiwall Nanotubes: Infrared Spectra of Chrysotile Asbestos. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 17, 177401-1 - 177401-4.
- Balan E., Saitta A. M., Mauri F., Lemaire C., and Guyot F. (2002 b) - First-principles calculation of the infrared spectrum of lizardite. *Am. Mineral.*, 87, 1286-1290.
- Bauer J.F. and Sclar C.B. (1981) - The "10 Å phase" in the system MgO-SiO₂-H₂O. *Am. Mineral.*, 66, 575-585.
- Brindley G. W., Brish D. L. and Hsien-Ming Wan (1979) - Compositions, structures, and properties of nickel-containing minerals in the kerolites-pimelite series. *Am. Mineral.*, 64, 613-625.
- Brindley G.W., Bish D.L. and Hsien-Ming Wan (1977) - The nature of kerolite, its relations to talc and stevensite. *Mineral. Mag.*, 41, 443-452.
- Brindley G.W. and Hsien-Ming Wan (1975) - Compositions, structure, and thermal behavior of nickel-containing minerals in the lizardite-nepouite series. *Am. Mineral.*, 60, 863-871.
- Brindley G.W. and Thi Hang P. (1973) - The nature of garnierites - I. Structures, chemical compositions and color characteristics. *Clays and Clay Miner.*, 21, 27 - 40.
- Burns R.W. and Burns VM (1977) - Mineralogy of ferromanganese nodules in Marine Manganese deposits. GP Glasby, 185-248
- Cudennec Y. et Lecerf A. (2003) - Etude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques. *C.R. Chimie* 6, 437-444.
- Cluzel D., Vigier B. (2008) – Syntectonic mobility of supergene nickel ores, *Resource Geology*, 58, 2 (2008) 161 – 170.
- Cluzel D., Aitchinson J.C., Clarke G., Meffre S. et Picard C. (1994) - Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle Calédonie. *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. IIA*, 319, 683-690.
- D'yakonov Y. S. (1963) - Results from an X-ray study of cerolites. *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 148, Earth Science Sections (English Transl., *Am. Geol. Inst.*), 107-109.
- Fandeur D. (2009) - Géochimie et cristallographie du chrome au cours de l'altération de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie (Massif de Koniambo). Thèse Université Paris 7, Denis Diderot, 298 pp.
- Faust (1966) - The hydrous nickel-magnesium silicates. The garnierite group. *Am. Mineral.*, 51, 279-298.
- Faust G.T., Fahey J.J., Mason B. and Dwornik E.J. (1969) - Pecoraite, Ni₆Si₄O₁₀(OH)₈, Nickel analog of clinochrysotile, formed in the Wolf Creek Meteorite. *Science*, 165, 3888, 59-60.
- Garnier J. (1867) - Essai sur la géologie et les ressources minérales de la Nouvelle-Calédonie. *Ann. Mines*, 6ème série, XII, 1-92.
- Genna A., Maurizot P, Lafoy Y., Augé T. (2004) – Contrôle karstique de minéralisations nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. *C. R. Géoscience*, 337 (2005), 367-374.
- Gérard P. and Herbillon A. J. (1983) - Infrared studies of Ni-Bearing clay minerals of the kerolites-pimelites series. *Clays Clay Miner.*, 31, 2, 143-151.

- Glasser et al. (1907) - Sur une espèce nouvelle, la népouite, silicate hydrate de nickel et de magnesia. Bull. Soc. Franç. Minéral., 30, 17-28. Bull. Soc. Franç. Mineral., 30, 17.
- Gruner J.X. (1934) - The crystal structure of talc and pyrophyllite. Z. Kristallogr. Kristallgeom., 88, 412-419.
- Gualtieri, A.F. and Venturelli P. (1999) - In situ study of goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. Am. Mineral., 84, 895-904.
- Hendricks S.B. (1938) - On the crystal structure of talc and pyrophyllite. Z. Kristallogr. Kristallgeom., 99, 264-274.
- Hiemstra S.A. and de Waal S.A. (1970) - Nickel minerals from Barberton, III. Willemseite, a nickelian talc. Nat. Inst. Met. (South Africa). Res. Rep., 352, 1-14.
- Lima De Faria J. (1963) - Dehydration of goethite and diaspore. Zeitschrift für Kristallographie 119. 176-203.
- Maksimovič Z. (1973) - Lizardite-nepouite isomorphic series. Zapiski Mineral. Obsh., 102, 143-149.
- Maksimovič Z. (1966) - β -kérolite-pimelite series from Goles Mountain, Yugoslavia. Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, Israel, 1, 97-105.
- Manceau A., and Calas G. (1985) - Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. Am. Mineral., 70, 549-558.
- Manceau A., Calas G. and Decarreau A. (1985) - Nickel-bearing clay minerals; I, Optical spectroscopic study of nickel crystal-chemistry. Clay Minerals, 20, 367-387.
- Mondésir H. (1986) - Le système Ni-Mg-Si-H₂O entre 25 et 250°C : mesure des coefficients de partage solide/solution pour le couple Ni/Mg. Cristalochimie et stabilité des lizardites, talcs, kérolites et stévensites de synthèse. Thèse Université Paris XI, 185 pp.
- Paris J.-P., Andreieff P. et Coudray J. (1979) - Sur l'âge Eocène supérieur de la mise en place de la nappe ophiolitique de Nouvelle-Calédonie déduit d'observations nouvelles sur la série de Népoui. C. R. Acad. Sci., Sér. D, 288, 1659-1661.
- Picard C. (1999) - L'archipel calédonien, 300 millions d'années pour assembler les pièces d'un puzzle géologique. Centre de Documentation Pédagogique, Nouméa, Nouvelle-Calédonie.
- Rayner J.H. and Brown G. (1973) - The crystal structure of talc. Clays and Clay Miner., 21, 103-114.
- Sclar C.B., Carrison L.C. and Schwartz C.M. (1965) - High pressure synthesis and stability of a new hydronium-bearing layer silicate in the system MgO-SiO₂-H₂O. Trans. Am. Geophys. Union, EOS 46, 184.
- Shannon R.D. (1976) - Revised effective ionic radii and systematic studies in interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., A32, 751-767.
- Singh B., Sherman D.M., Gilkes, R.J., Wells M.A and Mosselmans J.F.W. 2002: Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α -FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Minerals, 37, 636-649.
- Trescases J.-J. (1975) - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiqes en zone tropicale. Formation des gisements nickelifères de Nouvelle-Calédonie. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Yariv S. and Heller-Kallai L. (1973) The relationship between the I.R. spectra of serpentines and their structures. Clays Clay Miner., 23, 145-152.
- von Kobell F. (1834) - Über den schillernden asbest von Reichenstein in Schlesien. J. für Prak. Chem., 2, 297-298.

- Whittaker E.J.W. and Zussman J. (1956) - The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, 31, 107-126.
- Wilkins R.W.T. and Ito J. (1967) - Infrared spectra of some synthetic talcs. *Am. Mineral.*, 52, 1649-1661.