

MINÉRALOGIE, COMPOSITION CHIMIQUE ET MILIEUX DE SÉDIMENTATION DE CONCRÉTIONS POLYMÉTALLIQUES DANS L'OcéAN INDIEN

Lucien LECLAIRE (*)
Eléna-Adriana PERSEIL (**)

ABSTRACT. - Mineralogical analysis of manganese nodules and crusts collected from Indian ocean aboard *Marion Dufresne* points to a depth and regional control upon following manganese oxide association: vernadite - birnessite and vernadite - todorokite. Moreover, progressive changes in the vernadite/birnessite ratio as a function of time is clearly seen. Magnetite and titanomagnetite in great amount as same as presence of framboidal pyrite into manganese nodules are outlined for the first time.

Study of the distribution of metals (Mn, Fe, Ni, Cu, Co) shows a strong latitudinal and regional dependence that may be connected to high productivity zones and to bottom water properties. The problem of mineralogical control on the chemical composition is approached.

Finally, it results that any interpretations taking into account all these data have to give to the variability of sea-water properties (pH, oxygenation, motions) the prominent control upon manganese nodules composition.

RÉSUMÉ. - L'analyse de la composition minéralogique de concrétions polymétalliques prélevées par le *Marion Dufresne* dans l'océan Indien fait apparaître un étagement bathymétrique et une différenciation régionale des associations d'oxydes de Mn: vernadite - birnessite et vernadite - todorokite. De plus, une évolution du rapport vernadite/birnessite au cours du temps est clairement perçue. L'abondance de magnétite et de titanomagnétite, de même que la présence de pyrite framboïde dans les concrétions, sont soulignées pour la première fois.

L'analyse de la distribution des métaux contenus dans les nodules montre une nette dépendance géographique sans doute liée aux zones à productivité planctonique élevée et aux propriétés des eaux de fond. Les relations éventuelles entre composition minéralogique et composition chimique sont évoquées.

Il en résulte que l'interprétation rendant compte de l'ensemble des observations fait appel au rôle des variations des propriétés de l'eau de mer: « acidité », oxygénation et mouvement.

I. - INTRODUCTION

Les croûtes et nodules polymétalliques récoltés en abondance (fig. 1 et tabl. I) lors de plusieurs campagnes du *Marion Dufresne* (1), notamment: NOSICAA-MD 06 (1975), SESAM-MD 09 (1976) et NEMRODE-MD 14 (1977), nous ont incités à réfléchir sur les conditions de formation de ces concrétions dans le cadre d'un programme plus général visant à étudier la genèse des sédiments pélagiques dans l'océan Indien austral. Les études entreprises ont d'abord été focalisées sur la nature et l'âge des sédiments porteurs de nodules (Leclaire, Clochiatti *et al.*, 1977). Elles ont été progressivement étendues à la nature minéralogique et chimique des concrétions associées aux sédiments. Les résultats obtenus,

permettant une approche des relations: minéralogie - composition - milieu de sédimentation, font l'objet de cette note.

II. - MÉTHODES D'ÉTUDE ET MINÉRALOGIE DES OXYDES DE MANGANÈSE

Les techniques d'échantillonnage des champs de nodules, de même que les méthodes d'étude des sédiments, ont été décrites par ailleurs (Leclaire *et al.*, 1977).

Comme pour les sédiments, ce sont les observations au microscope qui constituent la technique de base des analyses minéralogiques. L'observation des lames minces en lumière transmise a été utilisée pour la détermination des minéraux silicatés englobés dans les concrétions.

(1) Campagnes réalisées par le Laboratoire de Géologie du Muséum National d'Histoire Naturelle, avec le soutien logistique du Territoire des Terres Australes et Antarctiques Françaises.

(*) Laboratoire de Géologie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 43, rue Buffon, 75005 Paris.

(**) Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 61, rue Buffon, 75005 Paris.

TABLEAU I
Localisation et composition chimique des nodules étudiés
AET = Carottage grande section; DR = Drageage; N = Nodule; C = Craquelé; EL = Engins libres CNEXO
(valeurs moyennes, cf. d'Ozouville, 1978).
Pour les carottages grande section (AET), seule la composition des nodules de surface est indiquée.

N° de prélèvement	Type de concrétions	Prof. en m	Lat. S	Long. E	% Mn	% Fe	% Ni	% Cu	% Co	Remarques	N° de prélèvement	Type de concrétions	Prof. en m	Lat. S	Long. E	% Mn	% Fe	% Ni	% Cu	% Co	
AET 04	N	4190	30°47	48°15	15,4	12,9	0,24	0,11	0,26	Nodules en surface + 5 bancs interstratifiés.	75 DR 06	N	4840	44°00	59°57	22	15,7	0,85	0,22	0,18	
AET 05	N	4400	32°38	50°47	14,5	13,4	0,37	0,15	0,24	Nodules en surface + 3 bancs interstratifiés	id.										
AET 07	N	5270	38°42	61°15	14,7	9,3	0,74	0,25	0,11	id.	id.										
AET 08	N	5205	40°38	60°33	13,7	9,5	0,64	0,20	0,11	id.	76 DR 01	C+N	4250	39°33	60°51	16	17,3	0,31	0,09	0,45	
AET 10	N	4245	31°22	61°55	13,4	15,5	0,26	0,14	0,22	id.	76 DR 02	N	4450	34°35	63°31	20,9	16,8	0,59	0,23	0,25	
AET 11	N	4425	24°05	59°55	14,4	16,7	0,16	0,10	0,36	Nodules en surface + 8 bancs interstratifiés	76 DR 03	N	4600	24°25	60°16	15,4	19	0,22	0,11	0,37	
73 DR 04	N	4320	29°54	61°56	14,3	22,4	0,15	0,10	0,25		id.										
75 DR 01	N	4470	33°27	64°57	14,9	12,4	0,46	0,17	0,19		77 DR 01	N	4600	24°06	59°52	30,6	14,9	0,11	0,08	0,24	
75 DR 02	N+C	4250	34°34	63°31	19,8	17,9	0,42	0,15	0,27		77 DR 02	N	5050	11°53	78°36	22,2	5,6	1,00	0,96	0,10	
75 DR 03	N	5000	37°01	59°17	10,5	15,7	0,32	0,11	0,21		77 DR 03	N	5250	13°34	76°57	25,2	3,6	0,58	1,20	0,08	
75 DR 04	N	4300	39°33	60°53	17,6	20,2	0,30	0,11	0,24		77 DR 04	N	4350	23°23	62°24	12,8	15,6	0,20	0,12	0,28	
75 DR 05	N+C	4000	41°23	59°46	16,3	21,6	0,18	0,03	0,37		EL 2-6	N	4400	24°06	59°52	11,8	18,7	0,17	0,10	0,30	
75 DR 06	N	4840	44°00	59°57	16,5	12,1	0,63	0,14	0,12		EL 6-11	N	4000	22°58	64°59	13	20,7	0,24	0,11	0,30	
id.					17,4	12,3	0,67	0,16	0,14		EL 12-18	N	4650	16°51	74°40	17,5	13	0,64	0,40	0,15	
id.					17,2	12,0	0,72	0,17	0,13		EL 19-28	N	5250	13°33	76°56	27,7	7,1	1,22	1,30	0,14	
											EL 29-37	N	5300	11°58	78°59	24,2	7,8	1,16	0,95	0,12	
											EL 48-56	N	5100	11°55	78°31	22	12,3	0,85	0,59	0,20	

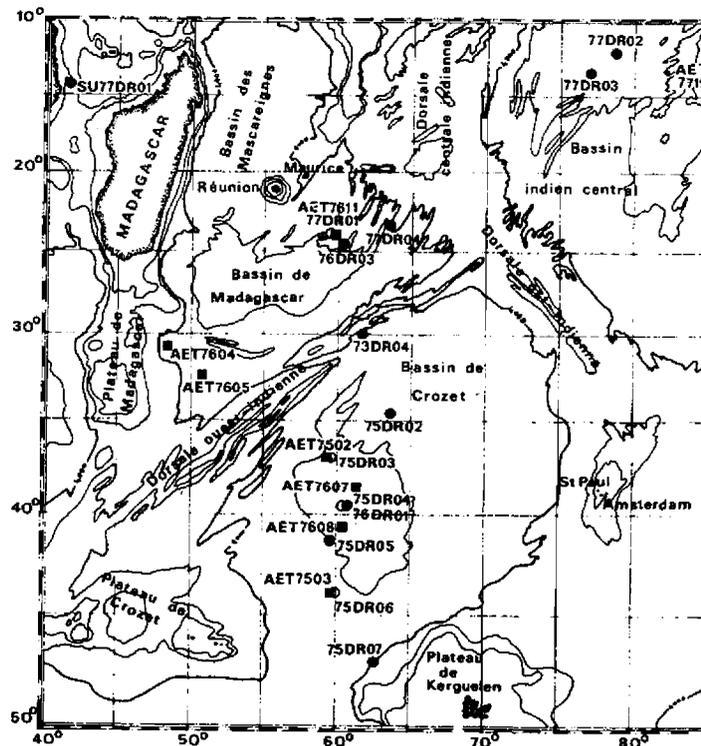


FIG. 1. - Localisation des prélèvements.

tions polymétalliques. Les minéraux opaques ont été étudiés en lumière réfléchie sur sections polies. La mesure des réflectances et de l'anisotropie des minéraux nous a conduits non seulement à effectuer une première approche minéralogique précise (fig. 3), mais aussi à tenter une première interprétation paragenétique. L'exoscopie de quelques silicates, de même que l'étude fine de microfaciès ont été réalisées au microscope électronique à balayage.

Les constituants des nodules mal cristallisés, voire amorphes, surtout lorsqu'ils apparaissent intimement associés, ont été examinés en spectrométrie à rayonnement infrarouge, méthode qui généralement fournit les données les plus sûres et qui a été couplée, pour les minéraux bien cristallisés avec minimum de mélange, à des analyses aux rayons X (anticathodes de cuivre et de

Les analyses thermiques (différentielle et pondérale) ont apporté des indications complémentaires utiles à l'étude des substances mal cristallisées ou amorphes.

Enfin, aux données ainsi recueillies sont venus s'ajouter les résultats d'analyses chimiques du nodule

total, de sa couche superficielle et du sédiment environnant. L'absorption atomique a été utilisée pour doser les éléments suivants : Mn, Fe, Ni, Cu, Co, Pb, Ti, Al, Na, K et Mg; la technique des dosages gravimétriques a été pratiquée pour obtenir les teneurs en SiO_2 , P_2O_5 et Cl.

Il n'y a pas lieu de développer ici une discussion sur la minéralogie des oxydes de Mn. Précisons seulement que le terme « vernadite » (Bezrukov et Andrushchenko, 1973) désigne l'oxyde de Mn mal cristallisé ou amorphe, hydraté ($\text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que l'on trouve généralement associé à des oxydes et hydroxydes de fer ($\delta\text{-FeOOH}$ ou feroxyhite). Ces deux minéraux, notamment la vernadite, se caractérisent par leur faible réflectance (fig. 3) et leur faible anisotropie. L'hydroxyde de fer présente à l'examen aux rayons X des réflexions caractéristiques à 2,54 Å, 2,23 Å et 1,70 Å et montre au microscope électronique à balayage de fins feuilletés (Chukhrov *et al.*, 1976). La vernadite est reconnaissable aux rayons X par les réflexions à 2,4 Å et 1,45 Å. Le comportement thermique de cette association dans les échantillons étudiés est très proche de celui de la vernadite type qui a été confiée à l'un d'entre nous (E.-A. P.) par P. Andrush-

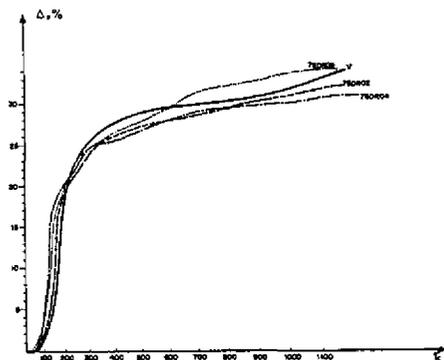


FIG. 2. - Comportement à l'analyse thermique pondérale de quelques échantillons de vernadite provenant de nœuds étudiés ici. Comparaison avec la vernadite type (V) fournie par Andruschenko.

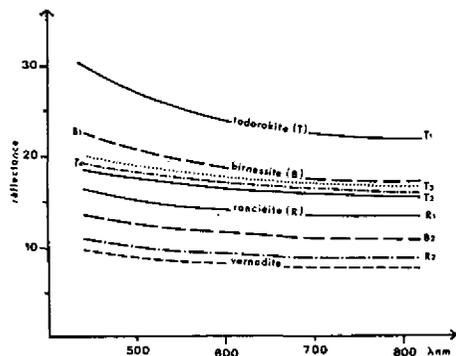


FIG. 3. - Dispersion de la réflectance des oxydes de manganèse (1) parallèlement aux fibres, (2) perpendiculairement aux fibres. La todorokite provient du gisement de la province d'Orientale à Cuba, a été confiée à l'un d'entre nous (E.-A. P.) par V.I. Stepanov. T3 et T4 : Todorokite des nœuds étudiés, exemple : 75 DR 04, (1) parallèlement aux fibres, (2) perpendiculairement aux fibres. La courbe de réflectance de la vernadite a été établie d'après un échantillon-type provenant du Pacifique et confiée à l'un d'entre nous (E.-A. P.) par Andruschenko.

chenko (fig. 2). La birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) est un manganate à 7 Å, bien cristallisé, dont la réflectance et l'anisotropie sont nettement supérieures à celles de la vernadite. Aux rayons X, ce minéral présente deux réflexions caractéristiques : à 7,2 Å et 3,6 Å en plus de celles propres à la vernadite. La todorokite est un manganate fibreux à 10 Å dont la réflectance et l'anisotropie sont plus élevées que celles de la birnessite (fig. 3).

Rappelons que la plupart des échantillons étudiés ont été conservés au froid à 4° et 100 % d'humidité. Par ailleurs, si des artefacts sont peut-être à redouter de la technique d'inclusion en résine (à 60°C) pour la fabrica-

tion des sections polies, on considère qu'ils ne peuvent oblitérer la composition minéralogique initiale.

III. - MINÉRALOGIE ET ENVIRONNEMENT (tableau II)

I. - RÉPARTITION DES OXYDES DE MANGANESE AUTHIGÈNES.

La grande masse des oxydes de manganèse déposés dans les régions étudiées est sous la forme de vernadite associée à la birnessite. La vernadite seule, avec de l'hydroxyde de fer, ne se rencontre qu'au niveau des points hauts comme la ride de Davie et le plateau des Aiguilles. La todorokite associée à la vernadite semble ne se trouver en abondance que dans une zone très restreinte du bassin Indien central.

a) La minéralogie des oxydes de manganèse et la profondeur de dépôt.

Si la vernadite se trouve en tous lieux et à toutes profondeurs, la birnessite n'est abondante, sinon dominante, que par grande profondeur, dans le bassin de Crozet en particulier. Ce minéral serait remplacé à profondeur égale ou supérieure par de la todorokite dans le bassin Indien central (a et b, Planché I). Il semble bien qu'à des profondeurs croissantes de dépôts, dans le bassin de Crozet, corresponde une évolution de l'association vernadite-birnessite vers une prédominance de ce dernier oxyde. On retrouverait donc ainsi un étagement bathymétrique de la composition minéralogique des nœuds, phénomène évoqué par Barnes (1967), repris par Cronan et Tooms (1969). Bezrukov et Andruschenko (1973) constatant la présence de todorokite (en faibles quantités) par différentes profondeurs n'ont pas retenu cette hypothèse. Il est vrai que l'on peut trouver de la todorokite à différentes profondeurs dans les cuirasses ou les nœuds polymétalliques. Le problème est de savoir si dans tous les cas ce minéral est authigène. Nos observations, notamment celles relatives aux dépôts métallifères du bassin de Crozet, nous ont amenés à penser que la todorokite en fragments insérés entre les microconcrétions ou servant de noyau à ces dernières n'est pas authigène mais remaniée. Ce minéral remanié, donc plus ancien, se serait alors formé dans des milieux différents de l'environnement océanique actuel. Par contre, la todorokite en liserés plus ou moins épais, non fragmentée, manifestement authigène, ne se trouve que par très grande profondeur, en traces, dans le bassin de Crozet, et en quantités très importantes dans le bassin Indien central. Il semble y avoir un double étagement dans le rapport entre, d'une part, la vernadite et la birnessite et, d'autre part, la vernadite et la todorokite. Dans le premier cas, l'évolution serait beaucoup plus nette et plus graduelle que dans le second.

TABLEAU II

Environnements et minéralogie. Résumé des principales observations

B = Birnessite, I = Ilménite, M = Magnétite, R = Ranciéite, T = Todorokite

TM = Titano-Magnétite, V = Vernadite.

(Les données contenues dans ce tableau sont développées dans une note en préparation : E. Perseil et L. Leclaire « Minéralogie et milieux de formation des nœuds polymétalliques dans les bassins de Crozet et de Madagascar », publication du colloque « Recherches océanographiques dans l'océan Indien austral », à paraître dans le Bulletin du Muséum National d'Histoire Naturelle).

Morphostructures explorées	Environnements et minéralogie
Ride et plateau aiséismiques	Ride de Davie (canal de Mozambique). Origine : sédimentaire (Segoufin et al., 1978). <u>SUL 77 DR 01</u> : Croûte polymétallique associée à séries lithologiques ultracondensées à lacunes Crétacé supérieur à Miocène - Vernadite (V) et $\delta\text{-FeOOH}$ (30%) - Titano-magnétite (Tm) peu abondante. Plateau des Aiguilles. <u>75 DR 08</u> : cuirasse polymétallique et grosses concrétions associées à séries sédimentaires Cénozoïque ultracondensées à lacunes (Tucholke et Carpentier, 1977) - V et $\delta\text{-FeOOH}$ - Traces de birnessite (B) au cœur des grosses concrétions. Tm peu abondante.
Flancs de dorsale à forts reliefs	Bassin de Madagascar (secteur oriental). <u>AET 7611, 76 DR 03, 77 DR 01, 77 DR 04</u> : Fonds rugueux, basalte à l'affleurement, poches de sédiments Quaternaire condensés. Nœuds sphériques très abondants. <u>AET 7611</u> (Leclaire et al., 1977) : bancs de base : V = B - Traces de todorokite (T) - Bancs surface et subsurface et dragages : V prédominante (en alternance avec B) - Coeurs nœuds toujours plus riches en B que cortex - Magnétite (M) et Tm abondantes - Pyritosphères, minéraux et fragments de basalte altéré. Flanc sud dorsale ouest-indienne (bassin de Crozet). <u>73 DR 04</u> : nœuds sphériques - Comparables au cas précédent + V (avec $\delta\text{-FeOOH}$) dominante.
Crêtes de failles transformantes	<u>75 DR 02</u> : Nœuds polynucléés - V \geq B - T remaniée (importante et authigène (notable) - Tm en gros cristaux. <u>75 DR 05</u> : Nœuds sphériques, concrétions géantes à cœur de basalte et croûtes - V (avec $\delta\text{-FeOOH}$) \gg B en fins liserés et ranciéite (R) - T remaniée (accessoire) - Goéthite, M, ilménite (I) et rutile abondants. <u>75 DR 04 et 76 DR 01</u> : Nœuds sphériques et concrétions géantes (voir ci-dessus) - Apparition alternance V - B (V $>$ B surtout dans cortex) - T remaniée (au centre des nœuds) et en fines concrétions (authigène) dans V - M et Tm très abondantes.
"Plaine abyssale" à sédimentation carbonatée	Bassin de Madagascar (secteur occidental). <u>AET 7604</u> : Nœuds sphériques, noyaux en T substituée à pyrolusite - En surface : V $>$ B, en dessous 30 cm : B = V - Même évolution que <u>AET 7611</u> - T en rubans (authigène) et en fragments (remaniée) noyée dans V - <u>AET 7605</u> : Nœuds à cœur sédimentaire important - V $>$ B - T accessoire, en concrétions ou fragments de concrétions près du cœur - Pyrolusite (remaniée) dans nœuds de surface - M et Tm très rares - Pas de minéraux silicatés provenant du basalte.
"Plaine abyssale" à sédimentation siliceuse	Bassin de Crozet. <u>AET 7602 et 75 DR 03</u> : Nœuds en plaquettes recouverts de fines couches de V et R - B et T près des noyaux - Coeur argileux avec quartz - Nombreuses M, Tm et I en gros fragments - <u>AET 7503, AET 7607, AET 7608 et 75 DR 06</u> : Nœuds polynucléés - Présence de glacio-détritique (débriés micaschistes, schistes...) et détritique concentrés dans noyaux avec nombreux framboïdes de pyrite - V = B, importantes - T fines concrétions (authigène) dans cortex et fragments concrétions (remaniée) au centre - M, I, goéthite et chalcopyrite fréquentes. Cas particulier du N.W. de Kerguelen. <u>75 DR 07</u> : Glacio-détritique enrobé de V (avec $\delta\text{-FeOOH}$) et B (V = B) - M, Tm, I et détritique ; quantités notables. Bassin Indien central. <u>AET 7719</u> (abords N Osborn Knoll) : dalle avec sédiment argileux en sandwich entre 2 couches oxydes polymétalliques. V (avec $\delta\text{-FeOOH}$) dominante - B, en fins liserés, accessoire - T en fines couches et fragments près des noyaux - Goéthite, M et Tm présentes - <u>77 DR 03</u> (grande profondeur) : T dominante, alternant avec V et concentrée dans cortex - V dominante dans noyaux - Fragments de T remaniée - B en fines feuilletés et R en fines concrétions, accessoires - M et Tm peu abondantes - <u>77 DR 02</u> (grande profondeur) : comparable, V plus abondante par rapport à T (toujours concentrée dans cortex) - I et M surtout dans noyaux, rares et en gros cristaux - Fragments de cryptomélane au centre des microconcrétions.

b) *Influences régionales sur la répartition des oxydes de Mn.*

L'évolution de la composition minéralogique se manifeste dans le bassin de Crozet par une augmentation de la birnessite et dans le bassin Indien central par l'apparition de la todorokite. Il existe donc un « effet » régional indépendant de la profondeur, à moins que des facteurs dépendants de la profondeur varient aussi selon les régions. C'est généralement ce qui caractérise le pH ou la concentration en ions carbonatés et la teneur en oxygène dissous, éminemment variables selon les domaines océaniques. Le rôle éventuel de l'environnement a déjà été évoqué par ailleurs (Venkatarathnam et Nehru, 1973), en particulier la concentration en oxygène dissous des eaux, modulée par l'oxydation de la matière organique (Summerhayes et Willis, 1975; Cronan, 1977, etc.). L'enrichissement très marqué des nodules du centre du bassin de Crozet en birnessite pourrait être en relation avec le passage des eaux antarctiques de fond identifiées lors de la campagne Antiprod I (Jacques et Gamberoni, 1978), au niveau du seuil Crozet-Kerguelen. Au contact du sédiment où se forment les nodules, la quantité d'oxygène des eaux de fond, et, partant, leur potentiel d'oxydo-réduction, peuvent être modulés par l'oxydation de la matière organique produite par la zone de haute productivité du domaine subantarctique entre 40° et 50° Sud (Lisitzin, 1972). Un abaissement épisodique du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de fond, au niveau du site 75 DR 06 par exemple, pourrait expliquer la formation tout aussi épisodique de fins liserés de todorokite authigène. Compte tenu du trajet effectué par les eaux antarctiques de fond avant leur arrivée dans le bassin Indien central (Tchernia, 1969), un appauvrissement en oxygène dissous est prévisible. Il peut même être accentué sous la ceinture de haute productivité équatoriale (10° Sud) et aussi concourir à la formation de todorokite, minéral dans lequel l'état d'oxydation du manganèse est moins poussé que dans la birnessite.

La prédominance de la birnessite par rapport à la vernadite et l'apparition de todorokite ont lieu au voisinage ou sous la profondeur de compensation des carbonates, aussi bien dans le bassin de Crozet (5 000 m environ) que dans le bassin Indien central (4 900 m environ). Il est donc possible que la concentration en ions carbonatés (CO_3^{2-}) ou le pH participe aussi au contrôle de la nature des oxydes de manganèse. Ainsi, les milieux « acides » (grande profondeur) pourraient préférentiellement donner naissance soit à la birnessite s'ils sont très oxygénés, soit à la todorokite s'ils le sont moins. Les observations de Calvert et Price (1977) à propos de la formation des nodules à todorokite en milieu peu profond (lacs continentaux, marges continentales), faisant jouer un rôle déterminant au pH, ne vont pas à l'encontre de cette hypothèse.

c) *Modifications au cours du temps.*

Aussi bien dans les nodules que dans les microconcrétions, les enveloppes de vernadite à $\delta\text{-FeOOH}$ alter-

nent avec des enveloppes de birnessite (bassin de Crozet, bassin de Madagascar) ou des enveloppes de todorokite (bassin Indien central). Cette alternance, qui détermine pour une bonne part la zonation des nodules et des microconcrétions polymétalliques, pourrait ainsi avoir pour origine des fluctuations discrètes et cycliques dans les relations Eh-pH du milieu de formation. Si l'on accepte l'observation selon laquelle il y a généralement plus de birnessite au cœur des nodules à vernadite-birnessite, et plus de vernadite au cœur des nodules à todorokite-vernadite, on est aussi amené à penser que ces fluctuations discrètes seraient modulées par des modifications de plus longue période et de plus grande amplitude. Sachant par ailleurs que les nodules interstratifiés les plus profonds (prélèvements de grande section : AET 11, AET 04) du bassin de Madagascar sont plus riches en birnessite que ceux des niveaux sus-jacents, on peut envisager que, dans un intervalle de temps compris entre 600 000 ans environ et nos jours (Leclaire *et al.*, 1977), la composition minéralogique des différents bancs de nodules enfouis ait été sous le contrôle d'une lente modification du pH-Eh des eaux de fond. S'il est impossible de vérifier une quelconque évolution de l'oxygénation des eaux de fond, il est acquis (Clocchiatti, 1979) que depuis plus de 600 000 ans et pour une profondeur donnée, le flux de particules calcaires fossilisées augmente progressivement et que cette augmentation est liée non pas à la productivité, mais à une diminution de l'agressivité des eaux de fond, donc très vraisemblablement à une augmentation du pH.

d) *Influence possible de la « maturation » sur l'évolution de la composition minéralogique.*

Une autre interprétation de ces alternances et lentes modifications de la composition minéralogique des nodules est aussi à considérer ; on pourrait en effet penser que, par vieillissement, « maturation », l'oxyde le moins bien cristallisé, la vernadite, se transforme en birnessite ou todorokite. Si tel était le cas, on devrait observer des figures de rétraction dans les couches de birnessite ainsi néoformées, par suite du départ de la grande quantité d'eau que suppose le passage vernadite-birnessite ; en outre, la feroxyhite en fins liserés ($\delta\text{-FeOOH}$), toujours associée à la vernadite, devrait être intégrée au nouveau minéral ou expulsée. Enfin, dans le cas d'une évolution envisagée de la vernadite vers la todorokite, il faudrait supposer une diminution du degré d'oxydation du manganèse nécessaire à la cristallisation de la todorokite. Aucune observation précise ne vient à l'appui de ces suppositions ; plusieurs vont à l'encontre, notamment le fait que la todorokite et les nodules riches en todorokite soient réputés pour leur haute teneur en manganèse et caractérisés par un rapport Fe/Mn faible. Si l'on envisage une évolution vernadite-todorokite, qu'est devenu le fer de la feroxyhite associée ?

Quoi qu'il en soit, les faits suivants sont à retenir : dominance de la todorokite dans l'écorce des nodules profonds du bassin Indien central dont la dernière cou-

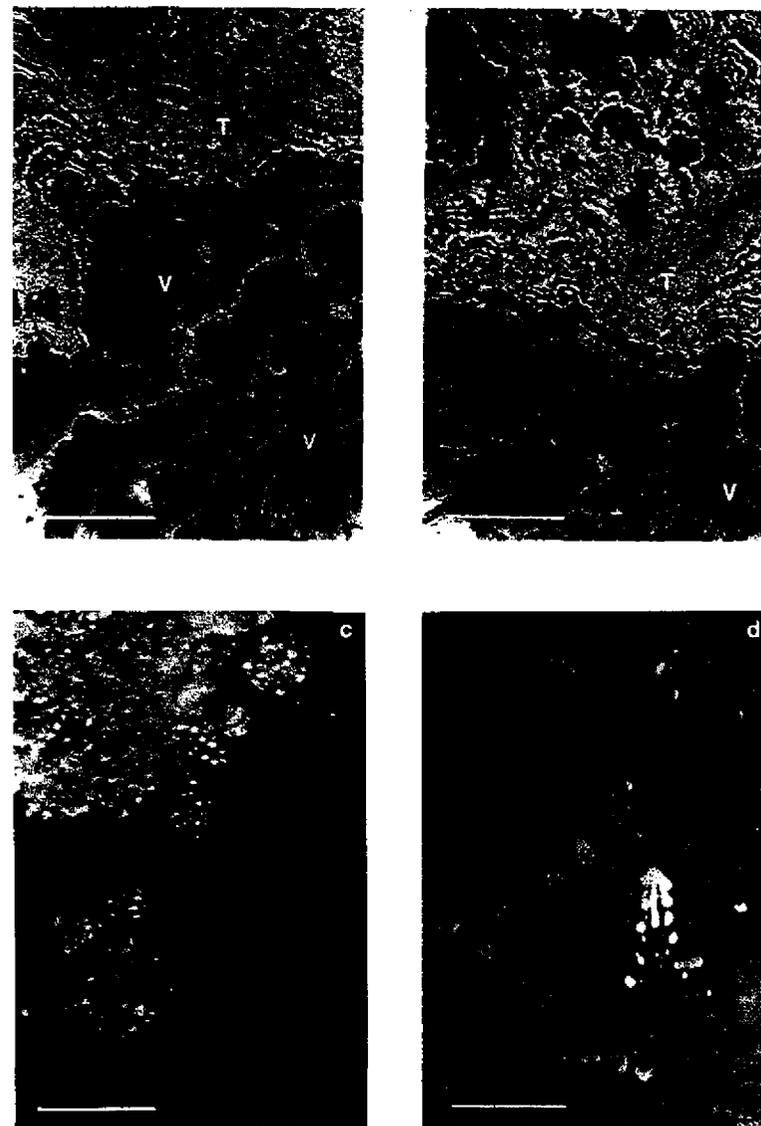


PLANCHE I

a et b : Enrichissement en todorokite vers la périphérie des nodules du bassin Indien central (V : vernadite ; T : todorokite ; lumière naturelle).
 c : Pyritesphère en voie d'oxydation (au voisinage des noyaux) dans les nodules du bassin de Crozet (lumière naturelle).
 d : Pyrite en « arbre de Noël » dans les fragments silicatés inclus dans les nodules (bassin de Crozet, lumière naturelle).
 Le trait représente 50 μm .

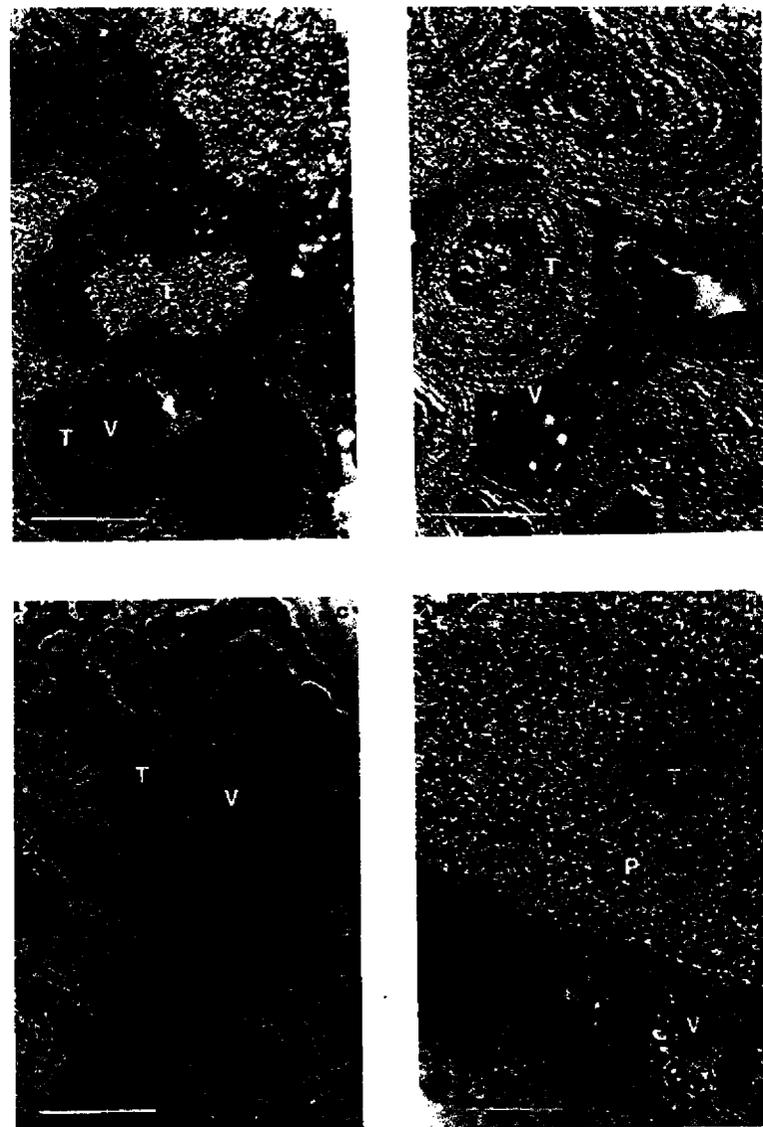


PLANCHE II

- a : Fragments de todorokite dans les microconcrétions des nodules du bassin Indien central (T).
 b : Enrichissement en todorokite vers la périphérie de a (nicols croisés).
 c : Alternance de todorokite (T) et vernadite (V) dans la partie médiane des nodules du bassin Indien central et veinule de cryptomélane (C) possédant une réflectance supérieure aux deux premiers constituants (lumière naturelle).
 d : Noyau en pyrolusite (P) remplacée par la todorokite (T) dans les nodules AETO4 (nicols croisés).
 Le trait représente 50 μ m.

che d'oxydes est constituée par ce minéral, dominance de la vernadite partout ailleurs sauf dans les grands fonds du bassin de Crozet, ce minéral constituant cependant la dernière couche d'oxydes de manganèse. A titre d'hypothèse de travail, on peut donc admettre que les conditions récentes et actuelles sont favorables à la formation de vernadite dans toutes les régions étudiées, à l'exception du secteur particulier du bassin Indien central, où le milieu conduirait actuellement au dépôt de todorokite.

2. - RÉPARTITION DES MINÉRAUX HÉRITÉS.

a) La todorokite et la pyrolusite.

Le problème du remaniement éventuel de la todorokite a déjà été évoqué ci-dessus. Nous avons considéré que tout fragment de concrétion ou microconcrétion, constitué par ce minéral, présentant des arêtes vives recoupant les zonations, n'était pas authigène. La relative abondance dans les nodules en provenance du bassin de Crozet (75 DR 02, 75 DR 04, 75 DR 05, etc.) de tels fragments englobés dans la birnessite et la vernadite, fait penser à la fragmentation de nodules anciens constitués dans un milieu différent. Ces nodules à todorokite remaniée sont souvent au voisinage d'affleurements de Miocène (75 DR 02), d'Oligocène (75 DR 05) et d'Eocène (75 DR 04).

Quant à la pyrolusite (en grande partie remplacée par de la todorokite) (d, Planche II) constituant la majorité des noyaux des nodules contenus notamment dans la carotte AET 04, il est vraisemblable qu'elle soit de même remaniée ; on ne connaît pas actuellement de cas certain d'authigénèse de pyrolusite. Ces nodules à pyrolusite ont été prélevés au voisinage immédiat d'une série carbonatée éocène sous-jacente.

b) La pyrite.

S'il n'est pas surprenant de rencontrer de la pyrite en « arbre de Noël » (d, Planche I), c'est-à-dire en inclusion dans des silicates ou fragments de roches silicatées manifestement d'origine détritique, la présence de pyrites framboïdes est, par contre, inattendue. Cette pyrite est souvent concentrée au voisinage (c, Planche I) ou dans les noyaux sédimentaires des nodules du domaine abyssal dans le bassin de Crozet, et aussi dans ceux provenant du secteur oriental du bassin de Madagascar. Qu'elle soit concentrée au cœur des nodules ou disséminée dans la masse des oxydes de la partie corticale, la pyrite sous forme de framboïdes est profondément altérée en goéthite. Du fait de son habitus et parce qu'on la trouve aussi dans le sédiment associé aux nodules (par exemple, diatomites grises du site 75 DR 03), cette pyrite ne se forme qu'en milieu sédimentaire suffisamment riche en soufre. La formation de ce sulfure au sein de roches carbonatées peut constituer des loges de Foraminifères. Par exemple, est tout-à-fait explicable dans le bassin de Crozet ; il suffit d'envisager des périodes à

taux de sédimentation élevé. La nature des dépôts de ce bassin : diatomées, glacio-détritiques et argiles, le laisse prévoir. Il n'en va pas de même dans l'est du bassin de Madagascar, en milieu à boues calcaires brunes très carbonatées et à argiles rouges.

Quel que soit son mode de formation, cette pyrite framboïde se trouve incluse dans les nodules, manifestement par suite d'un remaniement du sédiment susceptible de concentrer ces sphérules lourdes. La concentration de la pyrite framboïde dans le cœur des nodules étudiés laisse penser que de tels remaniements sont à l'origine de la formation du noyau sédimentaire et ont accompagné la nucléation.

c) La magnétite et l'ilménite.

Dans l'est du bassin de Madagascar (dragage 77 DR 04), ces minéraux peuvent constituer plus de 5 % de la masse totale du nodule ; ils entrent aussi pour une bonne part dans la constitution des nodules du bassin de Crozet : ils sont par contre rares dans les cuirasses de la ride de Davie et dans celles du plateau des Aiguilles, et très peu abondants au niveau des sites à todorokite du bassin Indien central. On trouve aussi ces minéraux toujours inclus dans leur gangue silicatée comme éléments constitutifs des débris de roches basaltiques formant les noyaux des nodules, notamment de ceux du secteur est du bassin de Madagascar. Ceci montre que ces minéraux proviennent, au moins pour une bonne part, de la désagrégation du basalte au contact de l'eau de mer. Il se trouve que dans les régions évoquées ci-dessus le plancher basaltique est très « rugueux ». Aussi bien les dragages que les prises de vues sous-marines ont montré la fréquence des affleurements de basalte et l'extrême minceur, voire l'absence totale, de la couverture sédimentaire. De nombreuses observations ont permis de se rendre compte que les plus gros cristaux de magnétite et ilménite et que les plus fortes concentrations de ces minéraux étaient localisées dans le cœur du nodule, au voisinage immédiat du noyau ou dans ce dernier s'il est sédimentaire. La taille et la densité de ces minéraux semblent décroître du cœur du nodule vers son cortex. S'agissant comme pour la pyrite de particules lourdes, on est amené à s'interroger — une fois de plus — sur la nature des mécanismes qui sont à l'origine d'un tel gradient de concentration. Il est difficile d'échapper à l'interprétation si souvent envisagée (Kennett et Watkins, 1976, Leclaire *et al.*, 1977) : le vannage des sédiments par l'agitation des eaux de fond en période de non-sédimentation ; mais, il semble bien qu'il faille aller plus loin en supposant une décroissance dans le temps de l'intensité de ce phénomène.

d) Les silicates et fragments de roches.

Cette fraction héritée qui constitue l'essentiel de l'insoluble des analyses chimiques entre pour une part importante dans la constitution des nodules (15 à 30 %). Elle est généralement composée de fragments de roches basaltiques, de silicates (pyroxènes, par exemple), et de

leurs produits d'altération provenant du basalte, d'argiles diverses (kaolinite, montmorillonite, interstratifiés) auxquels s'ajoute, dans le bassin de Crozet, le cortège des débris de roches en provenance de l'Antarctique et transportés par les glaces. Ces minéraux se retrouvent généralement dans les sédiments associés aux nodules polymétalliques. L'abondance de ce « détritique » conduit fréquemment à la formation de nodules polynucléés et multiconcrétionnés, comme ceux du domaine abyssal du bassin de Crozet.

Dans les bassins de Madagascar et de Crozet, les nodules polymétalliques sont un minerai constitué pour une part importante par une fraction de particules sédimentaires « héritées », enrobées au niveau des microconcrétions comme dans le nodule entier par des couches d'oxydes de manganèse associées à l'hydroxyde de fer. La concentration de particules lourdes, principalement dans les nodules à vernadite-birnessite, semble bien témoigner en faveur de l'activité des eaux dont l'action de triage accompagnerait, voire susciterait, l'accrétion des nodules.

IV. - LES MÉTAUX ET L'ENVIRONNEMENT

1. - COMPOSITION CHIMIQUE DES NODULES.

Deux types d'analyses chimiques ont été effectuées sur les nodules étudiés : une analyse totale⁽¹⁾ traitant le soluble et l'insoluble et dont les résultats sont exprimés en oxydes (tabl. I); une analyse partielle⁽²⁾ s'adressant essentiellement à la phase soluble et exprimée en éléments (tabl. I). En raison même de la grande variabilité de la composition chimique des nodules polymétalliques, nous avons pensé associer à ces analyses les données relatives à l'ensemble de l'océan Indien, publiées par ailleurs (Cronan et Tooms, 1967 et 1969; Bezrukov et Andrushchenko, 1973; Glasby, 1973; Summerhayes et Willis, 1975; Mero et d'autres in Monget, Murray et Mascle, 1976).

a) L'association Co-Ni-Cu dans les nodules étudiés.

Le nuage de points sur les diagrammes des figures 4, 5 et 6 caractérise la prédominance de Ni dans le plus grand nombre de nodules; viennent ensuite Co et Cu. Dans les nodules à dominance de cuivre, le cobalt est faiblement représenté, aussi bien en valeurs relatives

(1) Analyses chimiques effectuées par le Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

(2) Analyses chimiques effectuées par le Centre National pour l'Exploitation des Océans (section de Géologie appliquée) et le Laboratoire de Géochimie des eaux (G. Michard).

Ces travaux ont été effectués dans le cadre du L.A. n° 286, de la RCP 212 et de l'ERA 121 et ils ont été subventionnés par la D.G.R.S.T. (conventions n° 76.7.1923 et 77.7.1439).

Les auteurs remercient Monsieur R. Derouand pour la qualité des sections polies effectuées sur les nodules polymétalliques.

qu'en teneurs, observation qui rejoint celles de nombreux autres auteurs. Ces nodules sont généralement riches en Cu (> 1 %), à l'exception de 4 échantillons dont 3 proviennent de la ride de Tasmanie et l'autre du bassin de Mozambique (Glasby, 1973; Summerhayes et Willis, 1975).

b) L'association Co-Ni-Cu et les métaux majeurs.

La figure 4 indique que la majeure partie des nodules analysés contient entre 10 et 20 % de manganèse. La

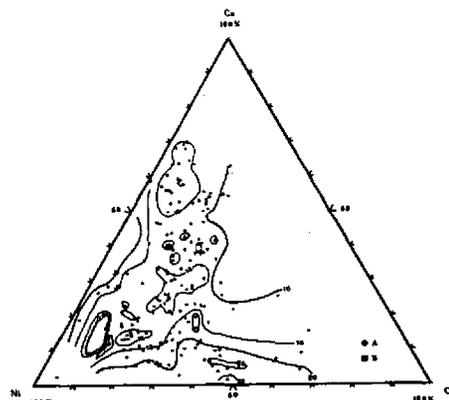


FIG. 4. - Relation entre les proportions relatives en Co-Ni-Cu et les concentrations en manganèse. Les courbes ont été tracées à partir des teneurs en manganèse exprimées par rapport au nodule total et reportées sur les points figuratifs de chacune des concrétions analysées.

(A) Données reprises dans la littérature.
(B) Nouvelles données (tableau I).

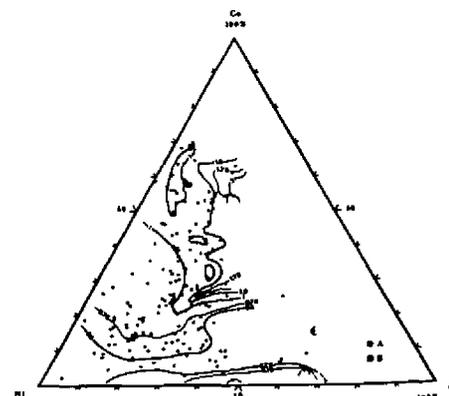


FIG. 5. - Relation entre les proportions relatives en Co-Ni-Cu et le rapport Fe/Mn. Les courbes ont été obtenues à partir des valeurs Fe/Mn reportées sur les points figuratifs de chacune des concrétions analysées.

(A) et (B); voir figure 4.

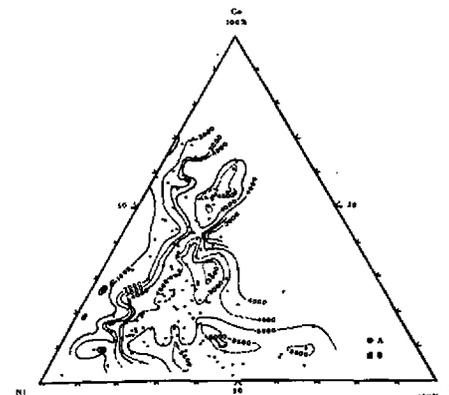


FIG. 6. - Relation entre les proportions relatives en Co-Ni-Cu et la profondeur de dépôt. Les isobathes ont été tracées à partir des profondeurs de prélèvement de chacune des concrétions étudiées, reportées sur leurs points figuratifs.
(A) et (B); voir figure 4.

diminution de l'importance de Ni au sein de l'association est tout à fait indépendante de la richesse ou de la teneur en Mn; des nodules à Ni largement dominant par rapport à Co et à Cu peuvent tout aussi bien contenir plus de 10 % de Mn; les nodules les plus riches en Mn (teneurs supérieures à 20 %) se caractérisent par la très faible proportion de cobalt au sein de l'association Co-Ni-Cu; l'augmentation de la proportion de cet élément au-delà de 15 % se fait indépendamment des quantités de Mn contenues dans les nodules. Les concrétions caractérisées par l'importance, voire la prédominance, du cuivre par rapport au nickel et au cobalt sont généralement les plus riches en manganèse (fig. 4); pour de fortes proportions en cuivre et de très faibles proportions de cobalt, le rapport Fe/Mn est minimum (inférieur ou voisin de 0,25, fig. 5). Ce rapport, très élevé lorsque Co est dominant, peut rester supérieur à 1 pour des proportions de Co comprises entre 25 et 70 %. Dans tous les cas où Co est dominant, on doit s'attendre à trouver une prépondérance du fer par rapport au manganèse, mais l'inverse n'est pas vrai. Remarquons enfin qu'à une réduction progressive de l'importance de Ni par rapport à Co et à Cu correspond une augmentation de Fe par rapport à Mn.

L'association Co-Ni-Cu et la profondeur.

La distribution des profondeurs auxquelles les différents nodules analysés ont été prélevés est schématisée sur la figure 6. Cette représentation permet de se rendre compte des fluctuations relatives de ces trois métaux de la fonction des profondeurs. Les proportions relatives de Ni, Co et Cu varient systématiquement avec la profondeur. Au-dessus d'un seuil de 35 %; au-dessus de ce seuil, qui correspond approximativement à des profondeurs de

5 000 m et plus, les proportions de Cu semblent évoluer indépendamment. Par contre, l'évolution des proportions relatives de Co et Ni dans l'association semble totalement indépendante de la profondeur, bien qu'un effet régional soit sans doute à l'origine d'une certaine complexité du tracé de la fig. 6, on peut cependant remarquer que le rapport Fe/Mn (fig. 5) est minimum pour les fortes profondeurs où le cuivre est dominant; comme s'il y avait anticorrélation entre Fe et Cu d'une part, Co et Cu d'autre part. Les plus fortes proportions de nickel (par rapport à Co et Cu) sont atteintes par les profondeurs les plus faibles, alors que les plus fortes concentrations en Ni (valeurs absolues) ne se trouvent que par grande profondeur.

2. - RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DES MÉTAUX.

Afin de minimiser l'effet diluant de la « phase héritée » dont les proportions sont très variables, les teneurs en Ni, Cu et Co ont été exprimées par rapport au Mn, c'est-à-dire par rapport aux oxydes de manganèse représentant la phase authigène (fig. 7, 8 et 9).

Les plus fortes teneurs en nickel des oxydes de manganèse (fig. 7) sont localisées : 1) au voisinage de 10° Sud par des profondeurs supérieures à 5 000 m; 2) entre 35 et 40° Sud, quelle que soit la profondeur. Le premier cas correspond aux zones sud-équatoriales, profondes des bassins Indien central et de Wharton, et le deuxième correspond, pour les grandes profondeurs, aux bassins de Crozet, de Mozambique, du Cap et des Aiguilles et, pour les moindres profondeurs, y compris les plus faibles, au banc et au plateau des Aiguilles et à la ride de Mozambique.

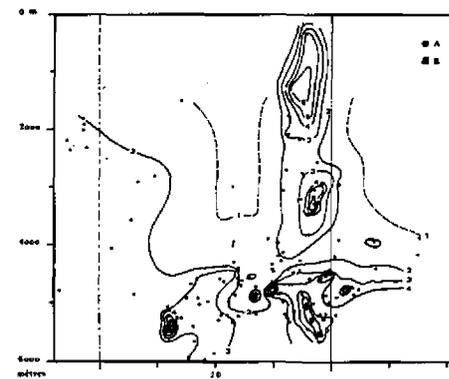


FIG. 7. - Relation entre la distribution géographique des nodules (latitude, profondeur) et la concentration en nickel exprimée par rapport au manganèse. Les courbes ont été tracées à partir des valeurs du rapport (Ni/Mn) x 100, calculées pour chacune des concrétions analysées et reportées sur leurs points figuratifs.
(A) et (B); voir figure 4.

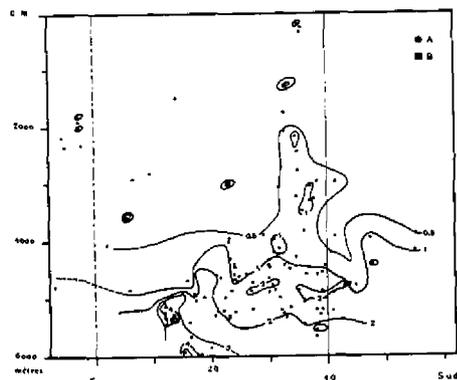


FIG. 8. — Relation entre la distribution géographique des nodules et la concentration en cuivre exprimée par rapport au manganèse. Les courbes ont été tracées à partir des valeurs du rapport (Cu/Mn) \times 100, calculées pour chacune des concrétions analysées et reportées sur leurs points figuratifs. (A) et (B) : voir figure 4.

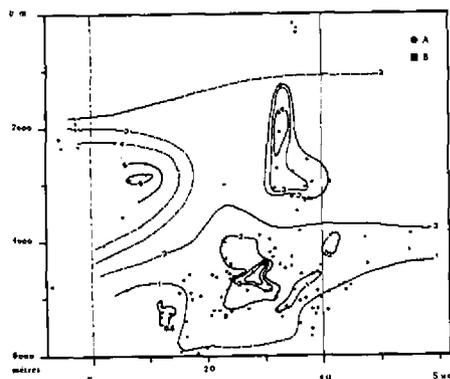


FIG. 9. — Relation entre la distribution géographique des nodules et la concentration en cobalt exprimée par rapport au manganèse. Les courbes ont été tracées à partir des valeurs du rapport (Co/Mn) \times 100, calculées pour chacune des concrétions analysées et reportées sur leurs points figuratifs. (A) et (B) : voir figure 4.

La figure 8 montre que les plus fortes teneurs en cuivre ne sont obtenues que pour les nodules prélevés au voisinage de 10° Sud, par des profondeurs supérieures à 5 000 m. Cette représentation indique aussi une tendance à l'enrichissement des nodules en cuivre lorsque la profondeur augmente; ceci à l'exception du secteur constitué par le plateau des Aiguilles et la ride de Mozambique.

Les teneurs minimales en Co (fig. 9) sont obtenues pour les nodules riches en Ni et Cu des secteurs profonds sud-équatoriaux, alors que les concentrations

maximales sont atteintes dans trois régions particulières : entre 0 et 10° Sud : le flanc ouest de la dorsale de Carlsberg; entre 20 et 30° Sud : les abords du point triple dans l'est du bassin de Madagascar et le nord du bassin de Crozet; et entre 30 et 40° Sud, sur le plateau des Aiguilles et la ride de Mozambique. Ces teneurs fortes semblent indépendantes de la profondeur.

L'étude de la répartition géographique du rapport Fe/Mn a donné des résultats plus complexes que dans les cas précédents. Les influences locales ou régionales sont prédominantes. Ainsi, de faibles valeurs (voisines de 0,5) de ce rapport caractérisent tout aussi bien les nodules très riches en manganèse et très pauvres en fer de la zone profonde sud-équatoriale, que les concrétions polymétalliques et phosphatées très pauvres à la fois en manganèse et en fer des zones peu profondes du banc et du plateau des Aiguilles ou de la ride de Mozambique par exemple (Summerhayes et Willis, 1975). Le rapport Fe/Mn peut atteindre des valeurs très fortes (supérieures à 1,5) dans des régions aussi différentes que le bassin de Mozambique (influence terrigène ?) et le sommet des rugosités du plancher basaltique des bassins de Madagascar et de Crozet. Dans ce dernier cas, les teneurs en fer les plus élevées sont obtenues dans les nodules les plus riches en titane, c'est-à-dire dans ceux où la magnétite et la titano-magnétite atteignent souvent leur plus forte concentration. Ceci nous conduit à penser que le fer de ces minéraux, dissous à l'occasion du traitement préparatoire aux analyses chimiques, participe pour une part non négligeable, mais difficile à estimer, à ces fortes teneurs. Remarquons alors que si l'on utilise ce rapport comme moyen d'aborder le problème des conditions de précipitation du fer et du manganèse, sa signification est obliérée par le fait qu'une partie du fer dosé ne provient plus de la phase « authigène », mais de la phase « héritée ».

3. — LES MÉTAUX ET L'ENVIRONNEMENT.

En première analyse, on constate une certaine juxtaposition entre 1) les deux secteurs à nodules riches en Cu et Ni et la ceinture sud-équatoriale indienne, à haute productivité; 2) les régions à nodules seulement enrichies en Ni et : soit la zone de haute productivité subantarctique (Lisitzin, 1972), soit les zones à upwellings des abords de l'Afrique du Sud à concrétions phosphatées (Siesser, 1978; Summerhayes et Willis, 1975). Dans le premier cas, l'enrichissement en Ni et Cu, en valeurs relatives (par rapport à Mn) comme en valeurs absolues (par rapport au nodule total) ne se produit que par grande profondeur. Dans le deuxième cas, les plus fortes concentrations relatives semblent indépendantes de la profondeur, mais les plus fortes teneurs ne sont obtenues que par grande profondeur (dans le bassin de Crozet notamment). Il y a peut-être intervention des phosphates dans la fixation de Mn au niveau des faibles profondeurs proches de l'Afrique du Sud.

Les teneurs les plus élevées en Co caractérisent les concrétions situées au sommet des rugosités du plancher basaltique, dénudées ou à revêtement sédimentaire très mince. Elles se trouvent aussi dans les concrétions des plateaux sous-marins à ouverture sédimentaire plio-quaternaire tout aussi mince ou absente (ex. : plateau des Aiguilles, Tucholke et Carpentier, 1977); observation qui rejoint celles de Cronan et Tooms (1969) et Cronan (1977). Les fortes concentrations en Co sont souvent accompagnées de teneurs élevées en Ti provenant, semble-t-il, des titano-magnétites. En résumé, les teneurs en Ni et Cu seraient en relation avec la productivité des eaux de surface et les propriétés des eaux de grande profondeur (pH, oxygénation ?). Les teneurs en Co ne seraient pas uniquement liées à l'oxygénation des eaux (Barnes, 1967; Goldberg, 1963) ni à l'altération des basaltes (Burns, 1965), mais aussi aux propriétés d'ensemble des eaux intermédiaires de semi-profondeur. Par contre, les fortes teneurs en fer pourraient être en partie dépendantes d'un enrichissement en magnétite et titano-magnétite provenant du démantèlement des basaltes et concentrées par l'agitation des eaux de fond. Quant au manganèse, et pour des raisons sans doute purement minéralogiques, il se trouve concentré dans les régions à Ni et Cu.

V. — RELATIONS ENTRE LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DES NODULES : QUELQUES RÉFLEXIONS

Les nodules les plus riches en Mn et les plus pauvres en Fe sont constitués principalement par de la todorokite. Ce minéral n'est pas plus riche en Mn que la vernadite ou la birnessite à l'état pur. Mais, vraisemblablement, il s'associe beaucoup moins aux « impuretés ». Celles-ci — dont le fer — peuvent être considérées comme diluant Mn, Ni et Cu. Cette moindre dilution pourrait expliquer la richesse en Mn, Ni et Cu des nodules à todorokite.

Réciproquement, les concrétions les plus pauvres en Mn et les plus riches en Fe sont essentiellement constituées de vernadite. La présence d'hydroxyde de fer (à 30 %) intimement associé à cet oxyde contribue à la dominance du fer. La concentration de magnétite et de titano-magnétite ne peut que la renforcer.

Les nodules en vernadite étant plus pauvres en Ni que les nodules à birnessite, l'hydroxyde de Mn amorcés, un moins bon accepteur de Ni que le δ -FeOOH. Comme du point de vue cristallographique, il n'y a pas de différence importante entre la todorokite et la birnessite, la fixation de Ni serait plutôt liée aux propriétés de l'eau de mer, lesquelles, à grande profondeur, favoriseraient simultanément

la précipitation de Ni et la formation de birnessite. L'absence de données minéralogiques précises sur les concrétions polymétalliques phosphatées riches en Ni (par rapport au Mn) des secteurs proches de l'Afrique du Sud et de la ride de Mozambique, ne permet pas d'étendre la recherche de telles relations à ces régions. En fonction de ce qui précède, on peut seulement supposer que les phosphates jouent un rôle dans la fixation de Ni, à moins que les concrétions recueillies soient constituées de todorokite ou de birnessite; ce n'est pas le cas du prélèvement en provenance du plateau des Aiguilles étudié ici.

Pauvres en Ni, les concrétions riches en vernadite sont, par contre, les seules étudiées à être, au moins localement, enrichies en cobalt. Ce fait s'accompagne aussi d'une richesse relative en titane, liée aux titano-magnétites. Le phénomène n'étant pas systématique, la relation Co-vernadite ou Co- δ -FeOOH n'est pas évidente.

Si Ni est fixé en quantité notable aussi bien dans les nodules riches en birnessite que dans ceux riches en todorokite, il n'en va pas de même pour Cu. Les fortes concentrations de cet élément ne se produisent que dans les nodules riches en todorokite. Il semble donc y avoir une relation entre Cu et ce minéral qui serait le meilleur accepteur de cuivre. Mais, certains nodules du bassin de Crozet, non dépourvus de todorokite (authigène ou remaniée), ne contiennent pas significativement plus de Cu que les autres. En outre, on connaît des nodules en todorokite pauvres en cuivre : ceux de grands lacs ou de marges continentales par exemple (Calvert et Price, 1977). Par conséquent, tout en n'excluant pas l'éventualité d'une relation privilégiée entre la todorokite et le cuivre, il faut admettre l'influence d'un facteur indépendant de la minéralogie agissant sur la précipitation du cuivre.

En résumé, un contrôle minéralogique de la précipitation des métaux de transition, même du cuivre, dans la mesure où ce phénomène existe, ne semble pas être un facteur dominant, car il ne permet pas de prendre en compte la totalité des observations. Par contre, la richesse en Mn semble partiellement dépendante de la nature des oxydes de manganèse qui se déposent, tout comme la teneur en fer dépend de la présence d'hydroxydes de fer δ -FeOOH, de magnétite et titano-magnétite, voire même de pyrite oxydée.

CONCLUSION

Une première analyse de la répartition des oxydes de manganèse et des métaux dans l'océan Indien nous conduit à conférer aux propriétés de l'eau de mer : pH (concentration en ions CO_3^{2-}), oxygénation, mouvements des eaux de surface et de fond, un rôle prédominant dans la composition des concrétions polymétalliques. En

effet, ce n'est qu'en faisant appel aux fluctuations régionales de ces propriétés - fluctuations démontrées ou supposées vraisemblables - que l'on peut interpréter la variabilité tout aussi régionale de la composition des concrétions. Cette hypothèse, pouvant apparaître comme un truisme, aurait des implications non négligeables quant à la genèse des nodules si elle était davantage étayée. On sait en effet que les variations dans le temps de ces propriétés ont été très vraisemblablement sous le contrôle des pulsations glaciaires pendant le Quaternaire. Envisager un contrôle « climatique » de la composition des nodules a, pour l'instant, comme seul avantage, de rendre moins énigmatiques la zonation et l'alternance minéralogique caractéristiques de la plupart des nodules polymétalliques.

RÉFÉRENCES

- BARNES S. (1967). - Minor element composition of ferromanganese nodules. *Science*, vol. 157, p. 63-65.
- BEZRUKOV P.L. et ANDRUSHCHENKO P.F. (1973). - Iron-manganese concretions of the Indian ocean. *Intern. Geology Review*, vol. 15, n° 3, p. 342-356.
- BURNS R.G. (1965). - Formation of cobalt (III) in the amorphous $FeOOH.nH_2O$ phase of manganese nodules. *Nature*, vol. 205, p. 999.
- CALVERT S.E. et PRICE N.B. (1977). - Shallow water, continental margin and lacustrine nodules: distribution and geochemistry. In Glasby G.P. Ed., *Marine Manganese Deposits*, Elsevier oceanography series, p. 45-86.
- CHUKHROV F.V., ZVYAGIN B.B., YERMILOVA L.P. et GORSHKOV (1976). - Mineralogical criteria in the origin of marine iron-manganese nodules. *Mineral. Deposita*, Berl., 11, p. 24-32.
- CLOCCHIATTI M. (1979). - La progradation des faciès carbonatés au Plio-Quaternaire dans le bassin de Madagascar: un cas d'évolution dans la dissolution des carbonates. A paraître.
- CRONAN D.S. et TOOMS J.S. (1967). - Geochemistry of manganese nodules from the N-W Indian ocean. *Deep-sea Research*, vol. 14, p. 239-249.
- CRONAN D.S. et TOOMS J.S. (1969). - The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian oceans. *Deep-sea Research*, vol. 16, p. 335-359.
- CRONAN D.S. (1977). - Deep-sea nodules: distribution and geochemistry. In Glasby G.P. Ed., *Marine Manganese Deposits*, Elsevier oceanography series, p. 11-44.
- GLASBY G.P. (1973). - Manganese deposits of variable composition from North of the Indian-Antarctic ridge. *Nature Phys. Sc.*, vol. 242, p. 106-107.
- GOLDBERG E.D. (1963). - The oceans as a chemical system. In Hill M.N. Ed., *The Sea*, vol. 2, Interscience, New York, p. 3-25.
- JACQUES G. et GAMBERONI L. (1978). - La campagne ANTIPROD 1. *Le Courrier du CNRS*, n° 28, p. 31-35.
- KENNETT J.P. et WATKINS N.D. (1976). - Regional deep-sea dynamic processes recorded by late Cenozoic sediments of the southeastern Indian ocean. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 87, p. 321-339.
- LECLAIRE L., CLOCCHIATTI M., GIANNESINI P.J. et CAULET J.P. (1977). - Dépôts métallifères dans l'océan Indien austral. Données nouvelles sur la genèse et la prospection des champs de nodules. *Bull. B.R.G.M.*, sect. II, n° 1, p. 13-42.
- LISITZIN A.P. (1972). - Sedimentation in the world ocean. *Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists, Spec. publ.* n° 17, 1 vol., 218 p.
- MONGET J.M., MURRAY J.W. et MASCLE J. (1976). - A world-wide compilation of published, multicomponent/analyses of ferromanganese concretions. *Manganese Nodule Project, Technical Report* n° 12, 1 vol., 127 p.
- d'OZOUVILLE L. (1978). - Rapport de mission « NEM-RODE-MD 14 » sur le « Marion Dufresne », 29 Juillet-3 Septembre 1977, 9 p. ronéot., 2 cartes, 1 tabl.
- PERSEIL E.A. et LECLAIRE L. (1978). - Minéralogie et milieux de formation des nodules polymétalliques dans les bassins de Crozet et de Madagascar. In *Recherches océanographiques dans l'océan Indien austral*, Paris, 20-21-22 Juin 1977, Mém. Mus. Nat. Hist. Nat., à paraître.
- SEGOUFIN J., LECLAIRE L. et CLOCCHIATTI M. (1977). - Les structures du canal de Mozambique. Le problème de la ride de Davie. *Communication à la séance spécialisée de la Soc. Géol. du Nord: « Apports récents à la géologie du Gondwana »*, Lille, 8 décembre 1977.
- SISSER W.G. (1978). - Age of phosphorites on the South African continental margin. *Marine Geology*, vol. 26, p. M17-M28.
- SUMMERHAYES C.P. et WILLIS J.P. (1975). - Geochemistry of manganese deposits in relation to environment on the sea-floor around Southern Africa. *Marine Geology*, vol. 18, n° 3, p. 159-173.
- TCHERNIA P. (1969). - Cours d'océanographie régionale. *Service hydrographique de la Marine*, Paris.
- TUCHOLKE B.E. et CARPENTIER G.B. (1977). - Sediment distribution and Cenozoic sedimentation patterns on the Agulhas Plateau. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 88, p. 1337-1346.
- VENKATARATHNAM K. et NEHRU C.E. (1973). - Investigations of manganese nodules from Southwest Indian ocean. In *Inter-University program of research on ferromanganese deposits of the ocean floor*. Phase 1 Report, p. 171-178.

DISCUSSION

R. BURNS: Since many of your nodule specimens consist of a mixture of crystalline and amorphous manganese oxide phases, I am somewhat skeptical about the significance of bulk chemical analysis plotted in figures 4-9. Did you analyse by electron microprobe individual growth bands in the nodules? What are the relative concentrations of Ni, Cu and Co in the phases you identify as todorokite, birnessite and "vernadite"?

L. LECLAIRE: We have considered that the best way to study both the distribution of manganese oxides and metal contents, without presupposed hypothesis about possible links about them, was to separately determine distributions of the mineralogical composition of

the nodule bulk and concomitantly, to obtain metal content from this bulk. Expression of Ni, Cu, and Co relatively to Mn gave us the possibility to nearly completely eliminate influences of detrital phases (excepted those of reworked todorokite) since Mn as Ni, Cu and Co appears to be essentially incorporated within authigenous phases.

We used X-ray microprobe connected to SEM mainly to localize layers with highest relative concentration in a semi-quantitative manner. Additionally, partial chemical analysis involving manganese oxides only coming from nearly pure vernadite in different nodules and from other nodules, the richest in todorokite, and from different alternating layers gave us some relative proportions of Ni, Cu, Co in different manganese oxide minerals - those particular data have not been included in this paper. They support the broad trends evidenced in this paper.

E.A. PERSEIL: Les diagrammes aux rayons X (effectués par R. Giovanoli) des échantillons très représentatifs de la todorokite provenant des nodules du bassin Indien central sont similaires à ceux des Cu-buserites synthétiques (phase étudiée par R. Giovanoli et ses collaborateurs). Il semble important de souligner que c'est seulement dans le cas des nodules polymétalliques que todorokite et busérite sont synonymes; partout ailleurs, et particulièrement dans le cas du gisement de manganese cubain (communication R. Giovanoli), le nom de todorokite est attribué à une association intime de deux phases: la désignation de busérite pour le manganate à 10 Å pur nous semble préférable étant plus précise.

S. MARGOLIS: What is your evidence for the detrital or authigenic origin of the pyrite and magnetite in the nodule?

L. LECLAIRE: In my opinion, magnetite, titanomagnetite and ilmenite can hardly be considered as authigenous minerals. They are provided possibly by alteration of surrounding basaltic outcrops and, can but be reworked. As pyrite is under the habitus of pyritospheres more or less agglomerated, habitus characteristic of genesis inside biogenic tests (Foraminifera for example), and since pyritospheres are concentrated in the nodules much more than in the surrounding sediment, we infer this mineral, deeply altered into goethite, to be reworked before incorporation as nuclei or in the nodule bulk.

S. MARGOLIS: Could the rounded inclusions in the nodules of todorokite be diagenetic replacements of biogenic structures?

L. LECLAIRE: Yes, it could be, however no biogenic remnants at all were seen.

S. MARGOLIS: Please, compare nodules high in Cu and Ni from the Indian Ocean with those from the Equatorial Pacific.

L. LECLAIRE: As in the Eastern Pacific, nodules from the Central Indian Basin at about 10° South latitude are considerably enriched in nickel and mostly in copper.

G. ARRHENIUS: How do you define the Mn mineral that you refer as "birnessite"?

E.A. PERSEIL: En dehors des résultats fournis par les examens aux rayons X (qui dans les nodules doivent être faits sur des prises observées au préalable au microscope), des différences optiques sensibles existent entre la birnessite (7,2 Å; 3,6 Å; 2,4 Å; 1,4 Å) et la vernadite (2,4 Å; 1,4 Å). Ces différences optiques concernent la réflectance et l'anisotropie (Figure 3).

G. ARRHENIUS: Does Mn 7 Å reflection always occur together with the 10 Å reflection, or do you observe it alone also?

E.A. PERSEIL: - Il existe aussi le problème des mélanges entre la phase à 7 Å et 10 Å qui a été également abordé par la microscopie et les rayons X.

G. ARRHENIUS: Since they occur together, how do you know that they are due to two different minerals? Burns has pointed out that all the so called "birnessite" (7 Å reflections) observed by him are actually pyramidal reflections from the 10 Å manganate.

E.A. PERSEIL: Les différences optiques entre la phase à 7 Å et à 10 Å ne sont pas aussi nettes qu'entre la vernadite et la phase à 10 Å, cependant sensibles, auxquelles viennent s'ajouter les données des examens aux rayons X.

Il est utile de préciser la place importante, dans cette étude, de l'observation microscopique, pendant les étalons utilisés proviennent des grands gisements manganésifères (Cuba, Pyrénées, Oural).