

# Les phosphorites de la marge nord de l'Espagne Chimie, minéralogie, genèse.

Phosphorite  
Marge continentale  
Minéralogie  
Géochimie  
Genèse  
Phosphorite  
Continental margin  
Mineralogy  
Geochemistry  
Genesis

Jacques Lucas <sup>a</sup>, Liliane Prévôt <sup>a</sup>, Michel Lamboy <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface,  
Laboratoire de Géologie,  
1, rue Blessig, 67000 Strasbourg.

<sup>b</sup> Laboratoire de Géologie de l'Université de Rouen,  
76130 Mont-Saint-Aignan.

Reçu le 28/7/77, révisé le 5/9/77, accepté le 13/9/77

## RÉSUMÉ

Plus de 100 échantillons provenant du cap Ortégal et du banc Le Danois, sur la marge nord de l'Espagne, ont été analysés par des méthodes diverses, en particulier la diffraction des rayons X et la chimie. On a pu ainsi déterminer avec précision la nature de l'apatite carbonatée et fluorée contenue dans les phosphorites.

L'exploitation statistique des données analytiques permet d'apporter des précisions ou des résultats nouveaux sur la répartition des éléments entre les différentes phases minérales, les rapports entre le phosphate et la glauconie associée et sur le phénomène de phosphatisation lui-même.

La phosphatisation est hétérogène. Elle procède par « cellule de phosphatisation » à partir d'une calcite initiale, à calcium constant. La fixation du phosphore est probablement d'origine biologique.

*Oceanol. Acta*, 1978, 1, 1, 55-72.

Phosphorites from the continental margin  
off northern Spain.  
Chemistry, mineralogy, genesis.

## ABSTRACT

This study concerns more than 100 samples of phosphorites and associated rocks dredged from the continental margin and slope off northern Spain, near Cape Ortegal and on Le Danois Bank. The results of analyses are presented in several tables.

Detailed mineralogical and geochemical analysis allows the accurate determination of the nature of the apatite which constitutes these phosphorites and which proves to be a fluorocarbonate-apatite similar to the francolite identified by McConnell (1938), characterized by two ratios:  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.54$  and  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.12$ , and by a  $\text{CO}_2$  content of 6%, its approximate calculated formula is  $9.71 \text{Ca}^{2+} 4.97 \text{PO}_4^{3-} 1.36 \text{CO}_3^{2-} 2.2 \text{F}^-$ .

Investigation of the distribution of elements reveals that strontium is the only trace element ever associated with apatite; since it is absent in calcite it would appear that the affinity of strontium is stronger for the former than for the latter. On the other hand, calcium is equally distributed amongst apatite and calcite. At Cape Ortegal the distribution and affinities of elements suggest that phosphate and glauconite are associated in a partially common genesis history. On Le Danois Bank, the great quantity of trace elements is related to the abundance of iron; trace elements are concentrated in the same way as iron and at a later stage associated with phosphate.

Phosphatization at Cape Ortegal is studied on the basis of specific samples, and then generalized. This process comprises substitution of the calcite by phosphate in "phosphatization cells" where calcium remains constant. The phosphatization factor does not depend on the iron content, except for the glauconitic nodules. Therefore these

nodules form a separate group in which phosphatization and glauconitization are not genetically independent. Whereas numerous rock fragments may be phosphatized if they were originally calcareous, it is worth noting that inconsolidated sediments are not phosphatized.

At Le Danois Bank, phosphatization is very similar, but the process is largely diluted as a result of the presence of large amounts of iron which complicate the process of phosphatization and diminish the  $P_2O_5$  content.

The study concludes that:

- the continental margin off north Spain is very similar to the Agulhas Bank off South Africa;
- the phosphatization is diagenetic, apatite being formed at the expense of an initial calcite, the CaO content remaining constant;
- the phosphatization is heterogeneous and proceeds by the formation of "phosphatization cell";
- the limiting factors of this phosphatization are the quantity of initial calcium and the physical properties of the "phosphatization cells";
- phosphorus supply would appear to be of biological origin, which introduces another limiting factor;
- phosphatization does not occur in the soft mud, only in consolidated rocks.

Finally the location of phosphorites with the highest  $P_2O_5$  contents can be further explained: phosphate appears when CaO content is high enough, and this condition is satisfied near the shelf-edge.

*Oceanol. Acta*, 1978, 1, 1, 55-72.

## INTRODUCTION

Dès 1908, Collet signale la présence de phosphorites dans les échantillons dragués par le NO « Challenger » sur les côtes atlantiques de l'Espagne. Cependant il ne semble pas que ces roches aient fait à cette époque l'objet d'une étude particulière, puisque les résultats scientifiques publiés par Murray et Renard en 1891 n'en font pas mention. Ce n'est ensuite que récemment que des missions diverses réalisées en particulier par les Universités de Rennes et de Rouen, le Muséum d'Histoire Naturelle et le Laboratoire Maritime de Roscoff, ont permis de nouveaux dragages et une étude générale de cette région (Lamboy, 1976).

Les échantillons étudiés ici, prélevés au cours de ces missions, proviennent tous de la marge nord de l'Espagne, et en particulier de la région du cap Ortégal et du haut-fond du banc Le Danois (fig. 1). Leur situation géologique et leur description pétrographique présentées par Lamboy en 1976 sont brièvement résumées.

Le plateau continental est recouvert de sédiments déposés pour l'essentiel lors de la transgression du Pliocène inférieur. Au cap Ortégal les phosphorites sont situées sur le haut de pente; elles ont été prélevées à des profondeurs comprises entre 300 et 1 000 m. Au banc Le Danois elles sont situées sur le sommet et sur le haut

des flancs du banc, c'est-à-dire à des profondeurs du même ordre.

Les phosphorites se présentent sous la forme de « galets », de croûtes, de moules internes et surtout de nodules de forme variable, plus ou moins conglomératiques. Très riches en glauconie au cap Ortégal, ces phosphorites sont proches des faciès décrits sous le nom de « glauconitic » et « glauco-conglomeratic facies » par Parker (1975) sur l'Agulhas Bank d'Afrique du Sud. Sur le banc Le Danois les échantillons sont très fortement ferruginisés.

L'étude pétrographique (Lamboy, 1976) montre que les phosphorites forment un ensemble lithologiquement diversifié et complexe.

Le phosphate est localisé dans des éléments phosphatisés et dans le ciment. Les éléments phosphatisés sont soit des éléments préalablement carbonatés (fragments de roches, bioclasts, tests divers, matrice fine, résidu carbonaté des glauconies), soit des éléments associés à la matière organique (voiles biologiques, perforations, terriers, coprolites). Un autre constituant important est la calcite qui occupe une situation semblable au phosphate, c'est-à-dire qu'elle se trouve à la fois dans des éléments figurés et dans le ciment. Phosphate et carbonates voisinent en proportions variables. Par ailleurs, les phosphorites

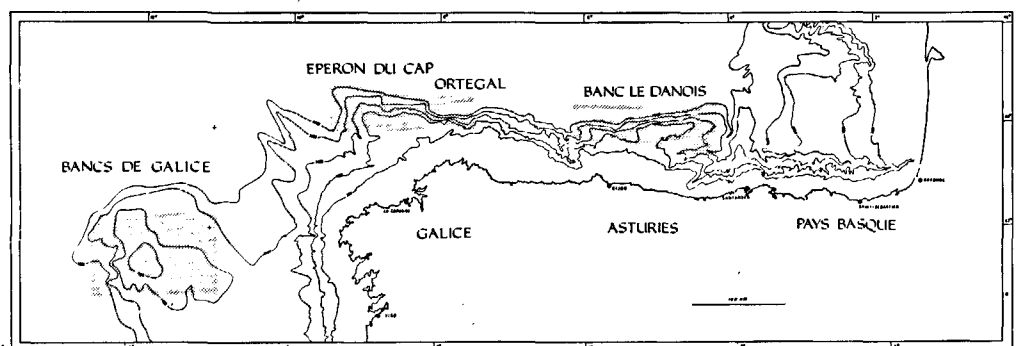


Figure 1  
Localisation des zones étudiées.  
Location map of areas investigated.

contiennent de rares éléments détritiques, essentiellement du quartz et quelques feldspaths. L'allure conglomératique et de nombreuses traces de bioturbation indiquent un remaniement mécanique ou biologique contemporain de la phosphatisation. Deux types de textures s'observent couramment : une texture jointive constituée par des grains de quartz et de glauconie jointifs cimentés par du phosphate; une texture réticulée où les éléments figurés, grains ou débris de roche sont séparés les uns des autres et empâtés dans une matrice micritique phosphatée.

La phosphatisation des roches carbonatées peut intervenir au sein du sédiment meuble ou sur les têtes de roche en place dans les zones dépourvues de sédiment. La phosphatisation des éléments et du ciment intervient au sein de volumes limités et semi-confinés de sédiment : les cellules de phosphatisation (Lamboy, 1976).

Les voiles biologiques et les remaniements localisés interviennent pour fixer une certaine quantité de sédiment meuble et pour réaliser son confinement, ce qui contribue à la formation de cellules de phosphatisation. La multiplicité de forme des nodules est due à la multiplicité d'origine et de forme des cellules de phosphatisation. De plus, de nombreuses retouches vont affecter chaque nodule consolidé (corrosion, fissuration, perforation, encroûtements, enduits, remplissages) et lui donner une personnalité liée à sa complexité génétique. La formation des phosphorites a demandé une longue période de temps, puisque commencée vraisemblablement dès le Miocène, elle s'est poursuivie à coup sûr jusqu'au Quaternaire ancien, comme le prouve la présence de *Globorotalia truncatulinoides* au sein de plages phosphatées. A l'échelle du nodule, la phosphatisation est un phénomène discontinu dans l'espace et dans le temps.

Il n'existe pas d'opposition fondamentale entre les phosphorites du banc Le Danois et celles du cap Ortégal. Certaines différences pétrographiques semblent dues à la composition et à l'importance de la couverture sédimentaire meuble au sein de laquelle se sont élaborés les nodules : vers le promontoire Ortégal, sédiment riche en quartz et en glauconie; sur le banc Le Danois, prédominance de sédiments fins pauvres en glauconie, avec un taux de sédimentation plus faible et des tapis stromatolithiques plus importants.

D'autres différences pétrographiques comme la ferruginisation et les encroûtements de manganèse pourraient être dues à des conditions physicochimiques locales particulières au banc Le Danois, liées à la genèse du banc lui-même.

## ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSES

L'étude analytique a porté sur des échantillons représentatifs des différents types pétrographiques reconnus dans les études macroscopiques et microscopiques. Si ces échantillons sont hétérogènes, par exemple morceaux de conglomérat, ils peuvent être étudiés globalement et la prise est fonction de la taille des éléments constitutifs, et peut atteindre plusieurs centaines de grammes, ou être étudiés dans leurs éléments, et dans ce cas la prise d'essai est obtenue par tri à la main d'un échantillon homogène qui peut ne pas dépasser quelques grammes.

Bien que la localisation des prélèvements réalisés à la drague, à la benne à sédiment et au carottier à roches, ne puisse pas toujours être précisée, nous avons préféré cette méthode d'échantillonnage ponctuel à celle de l'échantillon moyen obtenu par mélange d'échantillons élémentaires utilisée par certains auteurs (Parker, 1975). Cette dernière méthode qui se justifie pour une exploitation minière présente deux inconvénients importants pour une étude scientifique. D'abord elle supprime les variations dues à l'hétérogénéité naturelle du matériau, aboutissant d'emblée à un résultat moyen cachant les détails des compositions minéralogiques et des mécanismes de genèse. Ensuite elle peut introduire des erreurs importantes, même dans la connaissance de la composition globale si les poids de chaque échantillon mélangé ne sont pas proportionnels à la fréquence de ces échantillons dans le milieu naturel. Certes la « méthode d'étude ponctuelle » nécessite beaucoup plus d'analyses que la « méthode globale », mais l'utilisation des statistiques permet d'obtenir en plus des résultats individuels les mêmes résultats moyens.

Les différents échantillons ou fractions d'échantillons retenus sont décrits dans les tableaux 1 et 2 et localisés sur les figures 2 et 3.

Broyée et homogénéisée, la prise d'essai fournit une poudre qui sera utilisée après quartage pour toutes les analyses, ce qui assure une garantie de comparaison entre les différentes analyses.

### Analyse minéralogique

Pour l'analyse par diffraction des rayons X une partie de cette poudre est tassée dans un porte-échantillon, de façon à présenter une face libre sans orientation préférentielle et soumise à un rayonnement  $\text{CuK}_\alpha$ . L'enregistrement est obtenu après discrimination destinée à éliminer la plus grande partie du rayonnement de fluorescence.

### Analyse chimique \*

Après examen des diagrammes de rayons X, 79 échantillons ont été retenus pour l'analyse chimique. La plupart des éléments majeurs et traces sont dosés par spectrométrie à lecture directe (quantomètre) (Besnus, Lucas, 1968; Besnus, Rouault, 1973). Cette méthode ne permettant pas le dosage correct du  $\text{P}_2\text{O}_5$  en présence d'une quantité de fer supérieure à 10 %, le phosphore des échantillons ferrugineux a été analysé par voie humide (dosage colorimétrique sur analyseur automatique Technicon après mise en solution par attaque nitrique-perchlorique). Le fluor n'étant pas analysé au quantomètre a été dosé par mesure de l'activité chimique de l'ion  $\text{F}^-$  à l'aide d'une électrode spécifique. Étant donné la constance du rapport  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$  dans les échantillons étudiés, il n'a pas été jugé nécessaire d'analyser le fluor dans tous les échantillons. Il ne l'a été que pour certains échantillons riches en phosphore; pour les autres, la teneur en fluor a été calculée à partir de la teneur en phosphore en utilisant un rapport  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$  égal à 0,12, valeur moyenne obtenue à partir des échantillons dosés.

\* Les lecteurs intéressés par les analyses chimiques des éléments majeurs et traces pourront obtenir les tableaux de chiffres en s'adressant au Laboratoire de Géologie de Strasbourg.

Tableau 1

Description pétrographique simplifiée des échantillons provenant de la marge nord-ouest espagnole (cap Ortégal).

Simplified petrographic description of samples from the North-West margin of Spain (Cape Ortégal).

- 1) Galets de roches de couleur claire, à grain fin renfermant peu de quartz détritique, non glauconitisées et très peu ferruginisées, provenant d'un même dragage.
- U 845<sub>2</sub> Fragment de biomicrite à grain fin, phosphatisée; âge déterminé.
- U 845<sub>3</sub> Fragment de micrite laminée, phosphatisée, renfermant quelques quartz et quelques gros bioclastes parfois phosphatisés; âge indéterminé.
- U 845<sub>4</sub> Fragment de micrite très fine, phosphatisée, à rares microfilonnets de calcite microsparitique; âge indéterminé.
- U 845<sub>5</sub> Fragment de micrite très fine, phosphatisée, à rares petits quartz et fantômes de bioclastes; âge indéterminé.
- U 845 u Fragment de microbrèche à éléments de micrite fine à Calpionnelles ?, de calcaire à *Baccinella* et *Anchyspirocyclina* (Jurassique terminal), cimentés par une laminite phosphatée d'âge indéterminé.
- U 845 q Fragment de biomicrite granoclassée à *Calcisphaerula*, Pithonelles et *Rotalipora cushmani* (âge cénomanién); phosphatisation dans la masse et très légère ferruginisation à la périphérie et autour des fissures.
- U 845 e Fragment de micrite très fine, faciès rappelant ceux du Jurassique terminal.
- 2) Bloc de roche phosphatisée ne possédant pas de patine externe.
- U 853 Fragment de brèche complexe comprenant les éléments suivants :
1. biomicrite finement détritique à Ostracodes, phosphatisée;
  2. passées microbréchiques remaniant des laminites, des micrites fines, des fragments graveleux à *Baccinella*, pris dans une micrite fine biodétritique;
  3. laminite à Ostracodes, très phosphatisée, froissée et fracturée, fissurée, les fissures étant comblées par une micrite finement biodétritique;
  4. laminite microdétritique à gros bioclastes, phosphatisée.
- Les morceaux analysés (1, 2, 3, 4), correspondent aux entités pétrographiques.
- 3) Nodules conglomératiques, à éléments de roche et/ou à éléments de glauconite phosphatée, pris dans une gangue phosphatée à grains de quartz et de glauconie.
- U 835 (2), U 835 (4) Nodules de biomicrite phosphatée glauconieuse et finement gréseuse, provenant d'un même dragage.
- 665 a, 665 c, 665 d Nodules de microgrès très riche en glauconie, à ciment micritique phosphaté, provenant d'un même dragage.
- 673, 676, 700, 201 Éclats provenant du broyage par le carottier de nodule ou de croûte, formés de glauconite phosphatée. Chaque numéro correspond à un carottage.

- 710 e, 739 k, 739 l Nodules conglomératiques, à petits fragments de calcaire phosphatisés et à éléments de glauconites phosphatées. 739 k et l proviennent d'un même dragage.
- U 851 o, U 851 p, U 851 r Nodules de glauconite phosphatée, finement gréseuse, à texture empâtée et structure bioturbée; ces nodules proviennent d'un même dragage.
- W 405 Nodule de microgrès glauconieux à ciment micritique phosphaté.
- U 839 g Nodule conglomératique à éléments de calcaire glauconitisés et phosphatisés, épars dans une micrite phosphatée finement gréseuse et glauconieuse.
- 31 a, 31 b Nodules conglomératiques à éléments de glauconite, finement gréseuse, phosphatée, à structure bioturbée. Nodules provenant d'un même dragage.
- 510 j ocre : Fragment de calcaire biodétritique ferrugineux et phosphatisé, d'âge crétacé possible, à fissures remplies de biomicrite phosphatée à petits quartz et glauconie; fragment provenant d'un conglomérat.
- 510 j rouge : Encroûtement ferrugineux à la périphérie du conglomérat renfermant 510 j ocre.
- 4) Fragments de roche et éléments divers plus ou moins phosphatisés.
- W 444 l Fragment d'os extrait d'un conglomérat.
- U 847 d Fragment de galet : grès à ciment ferrugineux, d'âge indéterminé.
- U 848 a Fragment de galet : calcaire gréseux phosphatisé, d'âge crétacé.
- U 849 l Fragment de galet : calcaire gréseux un peu glauconieux à ciment ferruginisé, d'âge éocène-moyen probable.
- U 851 h Fragment de galet : calcaire finement détritique, à nombreux foraminifères planctoniques et rares grains de glauconie, à ciment ferruginisé; âge tertiaire probable.
- 707 Carotte de roche en place : a, Fragment de calcaire à rares bioclastes et spicules et nombreux globules de calcédonite, d'âge indéterminé; b, partie ferruginisée de la même roche, en surface.
- 383 Carotte de roche en place : a, fragment de calcaire organodétritique légèrement glauconieux, d'âge miocène probable; b, partie ferruginisée de la même roche, en surface.
- 711 Sablon calcaire et argileux, peu consolidé, non daté.
- 740 Fragment de galet de dolomie d'âge indéterminé.
- 780 i Fragment de galet : grès légèrement glauconieux à ciment calcaire ferruginisé, d'âge indéterminé.
- 780 o Fragment de galet de dolomie d'âge indéterminé.
- W 431 Fragment de micrite très finement détritique ferruginisée; âge crétacé.
- U 848 s Fragment de silex d'âge indéterminé.
- 31 A Encroûtement biologique carbonaté très récent prélevé à la périphérie d'un nodule.
- T 511 Fragment de grosse coquille d'huître d'âge récent.

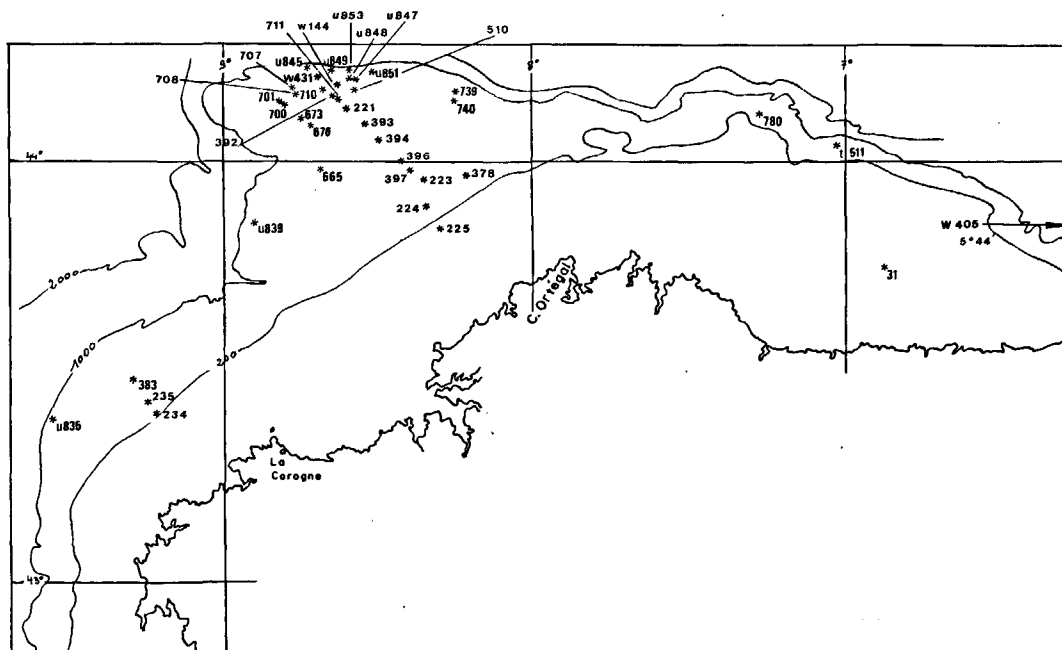


Figure 2  
Cap Ortégal : situation des prélèvements.  
Cape Ortégal: location map showing sites dredged for samples.

Tableau 2

Description pétrographique simplifiée des échantillons provenant du banc Le Danois.

*Simplified petrographic description of samples from Le Danois Bank.*

1) Conglomérats.

- X 310 (2). 2. Fragment de nodule conglomératique ferrugineux.
- X 318 (1) Fragment de nodule conglomératique à éléments carbonatés et matrice ferrugineuse.
- X 323 (2) Fragment de nodule conglomératique ferrugineux.
- X 342 (3) Fragment de nodule conglomératique ferrugineux.
- X 343 (1) Fragment de nodule conglomératique ferrugineux et manganésifère.
- X 345 (1) Fragment de nodule conglomératique ferrugineux, avec coquilles et dents de Sélaciens incluses.
- X 363 (1) 5 Fragment de croûte conglomératique ferrugineux.
- X 363 (4) 2 Fragment de nodule conglomératique ferrugineux et manganésifère.
- X 372 (1) Fragment de nodule conglomératique ferrugineux.
- X 381 Fragment de nodule conglomératique ferrugineux.
- W 390 (1) Fragment de brèche à éléments calcaires, fragments de roches diverses et morceaux remaniés de croûte ferrugineuse (voir W 390 (2)).

2) Roches phosphatisées, en « galets » libres ou inclus dans les conglomérats.

- X 310 (2) Fragments de grès calcaire ferrugineux.
- X 312 (1) Fragment de calcaire à grands foraminifères benthiques, d'âge oligocène ou aquitainien, légèrement ferrugineux, compris dans un conglomérat.
- X 325 (1) Fragment de grès calcaire ferrugineux.
- X 325 (2) Fragment de grès très ferrugineux.
- X 347 (1) Fragment de grès calcaire ferrugineux.
- X 353 (1) Fragment de grès micacé calcaire ferrugineux.
- X 359 (3) Fragment de grès micacé très ferrugineux.
- X 362 (3) Fragment de grès micacé très ferrugineux.
- X 363 (1) Fragment de stromatolithe ferrugineux.
- X 363 (1) 4 Fragment de grès ferrugineux.
- X 365 (2) Fragment de grès micacé calcaire ferrugineux.
- X 379 (1) Fragment de microgrès calcaire ferrugineux.
- X 379 (2) Fragment de microgrès calcaire ferrugineux.
- W 390 (3) Fragment d'élément calcaire isolé de la brèche W 390 (1).

3) « Croûtes » ferrugineuses, à grain extrêmement fin, homogènes.

- X 365 (1) Fragment de croûte ferrugineuse.
- W 390 (2) Fragment de croûte ferrugineuse isolé de la brèche W 390 (1).

LE MINÉRAL APATITE

Le phosphate, qu'il soit pratiquement seul ou largement dominé par d'autres minéraux, présente un diagramme de diffraction des rayons X remarquablement constant. On a donc pu établir, à partir des échantillons les plus purs, un diagramme moyen type (tableau 3) qui se rapproche beaucoup de celui qui est proposé par McConnell (1938) pour la francolite, excepté une sensible différence dans la position du pic principal. Il est remarquable de constater que ce diagramme reste semblable dans tous les échantillons étudiés dans ce travail, mais qu'il le reste également dans la plupart des phosphates sédimentaires étudiés par ailleurs, qu'il s'agisse des phosphates en grains du Maroc et de Tunisie ou de la craie phosphatée du bassin de Paris.

Tableau 3

Liste des  $d_{hkl}$  observés pour l'apatite de la marge nord de l'Espagne. *X-Ray powder diffraction data for apatite of the north margin of Spain.*

(h k l)	Apatite nord-espagnole		Francolite McConnell (1938)		Francolite ASTM 21-141	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
(1 0 0)	8,05	4	—	—	8,04	18
(1 0 1)	5,26	3	—	—	—	—
(2 0 0)	4,02	6	—	—	4,04	16
(1 1 1)	3,84	4	—	—	3,86	2
(0 0 2)	3,43	32	3,431	20	3,43	20
(1 0 2)	3,17	13	3,157	5	3,16	6
(2 1 0)	3,03	19	3,042	20	3,05	35
(2 1 1)	2,775	100	—	—	2,79	55
(1 1 2)	2,765	ind.	2,765	100	2,769	16
(3 0 0)	2,68	48	2,68	70	2,692	100
(2 0 2)	2,615	24	2,618	40	2,619	8
(3 0 1)	2,51	5	2,508	5	2,506	6
(0 0 3)	2,285	8	2,277	10	2,284	2
(3 1 0)	2,235	21	2,238	30	2,240	25
(3 1 1)	2,13	7	2,127	20	2,143	4
(1 1 3)	2,05	4	2,06	10	—	—
(4 0 0)	1,995	3	—	—	—	—
(2 2 2)	1,925	25	1,928	30	1,931	12
(1 3 2)	1,875	14	1,876	10	1,897	8
(2 1 3)	1,835	30	1,835	30	1,843	10
(2 3 1)	1,79	13	1,788	20	1,79	12
(4 1 0)	1,76	11	1,762	20	1,754	8
(3 0 3)	1,74	9	1,753	20	—	—
(0 0 4)	1,722	12	1,720	20	1,72	6

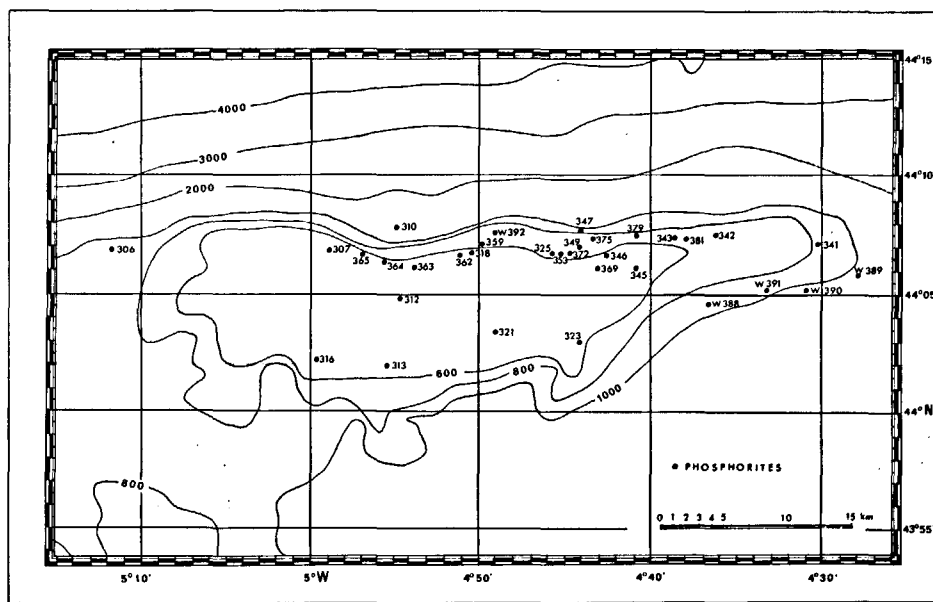


Figure 3  
Banc Le Danois : situation des prélèvements.  
*Le Danois Bank: location map showing sites dredged for samples.*

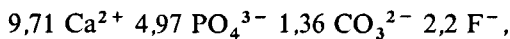
— Le rapport CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculé pour les deux échantillons les plus purs, exempts de calcite (U 845-4 et U 845-5), est de 1,54.

— Le rapport F/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calculé pour une dizaine d'échantillons riches en phosphore, en admettant que tout le fluor est contenu dans l'apatite étant donné qu'aucun minéral fluoré n'a pu être déterminé par aucune des méthodes d'investigation utilisées, est de 1,12.

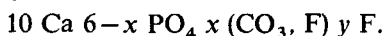
— La teneur en CO<sub>2</sub> n'a pas été analysée, mais calculée par la méthode des « couples de pics » de Gulbrandsen (1970). Pour le cap Ortégual, les valeurs trouvées sont de 5,5 à 6 % pour le couple (004)-(410) et de 6 % pour le couple (002)-(300). Pour le banc Le Danois, l'application est plus délicate, étant donné la mauvaise qualité des diagrammes. Cependant, les mesures effectuées sur les meilleurs diagrammes donnent des valeurs identiques aux précédentes. Au banc Le Danois comme au cap Ortégual, le minéral phosphate étudié contient environ

6 % de CO<sub>2</sub>. Ce résultat est tout à fait compatible avec les résultats d'analyse chimique des échantillons les plus purs U 845-4 et U 845-5 dont les pertes au feu sont respectivement de 7,48 % et de 8,01 %. Or ces échantillons contiennent quelques impuretés responsables d'une faible partie de ces pertes. La valeur approximative de 6 % se trouve ainsi confirmée.

— Une composition chimique théorique du phosphate de la côte nord-espagnole peut être approchée par l'utilisation de ces rapports : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 35,3 %; CaO = 54,4 %; F = 4,3 %; CO<sub>2</sub> = 6 %, soit une formule s'écrivant :



qui peut être rapprochée de la formule théorique généralement admise



Par ailleurs il faut remarquer que notre formule n'est pas rigoureusement électriquement neutre. Ceci est dû aux

Tableau 4

Cap Ortégual. Composition minéralogique et valeurs de  $F_\phi = \text{Apat}/(\text{Apat} + \text{Calc}) \times 100$ .

Cape Ortégual. Mineralogical composition and values of  $F_\phi = \text{Apat}/(\text{Apat} + \text{Calc}) \times 100$ .

Numéros échantillons	Apatite (%)	Calcite (%)	Ap + Calc (%)	F <sub>φ</sub>	Quartz	Autres minéraux et observations
U 845 2	80	6,5	86,5	92		
U 845 3	64	9,5	73,5	87	tff	
U 845 4	94	—	94	100		
U 845 5	91	—	91	100		
U 845 u	64,5	17	81,5	79		
U 845 q	63	28,5	91,5	69		
U 845 e	75	13,5	88,5	85		
U 853 1	37	53	90	41		
U 853 2	15	76	91	16		
U 853 3	69	22	91	76		
U 853 4	23,5	67,5	91	26		
U 835 2	55,5	15	70,5	79	f	
U 835 3	F	F			tf	
U 835 4	44,5	25,5	70	63	f	
665 a	41,5	8,5	50	83	TF	(Glauconite)
665 c	46,5	0,5	47	99	TF	(Glauconite)
665 d	48	2	50	96	TF	(Goethite)
673	44	9,5	53,5	82	TF	Glauconite
676	53	4,5	57,5	92	m	Glauconite
700	45,5	21,5	67	68		
701	44,5	9	53,5	83		
710 e	51	10,5	61,5	83		
739 K	40	5	45	89	f	Goethite f
739 L	40	11	51	78	mF	Glauconite
U 851 O	48	29	77	62	tf	
U 851 P	43,5	10	53,5	81	f	Goethite tf, glauconite tf, dolomite ?
U 851 R	45	33	78	57	f	
W 405	46,5	13	59,5	78	m	
U 839 g	58	7	65	89		Glauconite
31 a	40	9	49	81	f	Glauconite
31 b	40	4	44	91	mF	Glauconite (goethite)
510 j, r	33	13	46	72	F	
510 j, o	41,5	8	49,5	84		
W 444 a	85	7	92			Pics larges (os)
U 847 d	—	—	—	—	TF	Feldspath m, glauconite, kaolinite
U 848 a	17	37	54	31	mF	Goethite f, feldspath f
U 849 L	30	32	62	48	m	Goethite f
U 851 H	25	40	65	38		
707 a	8	38,5	46,5	17		
707 b	6	44,5	50,5	12		
383 a	14	66,5	80,5	17		
383 b	9	70,5	79,5	11		
711	8	49	57	14		
740	2,5	(87 dol)			tff	Dolomite TTF (pure)
780 i	15	23	38	39	TF	Goethite f, feldspaths f
780 o	24	(66 dol)				Dolomite TTF (coquille de Lamellibranche)
W 431	24	24	48	50		Goethite mauvais diagramme
U 848 s	tr	—	—	—	TTF	Silex
31 A	5,5	70	75,5	7		
T 511	—	100	100	—		Coquille d'huître

approximations sur les moyennes et en particulier sur la teneur en CO<sub>2</sub>, ainsi que sur la non détermination des éléments mineurs (Sr, Mg, Na, K, S, Cl,...) qui peuvent modifier la balance des valences.

*En conclusion, le minéral apatite reste le même au cap Ortégal comme au banc Le Danois : il s'agit d'une fluorapatite carbonatée à 6 % de CO<sub>2</sub> et 4 % de F.*

## ÉTUDE GLOBALE DES ÉCHANTILLONS. RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS

### Composition minéralogique d'ensemble

Estimant ainsi que la composition du minéral apatite reste constante, il est possible à partir de l'examen simultané des résultats d'analyse chimique et des diagrammes de diffraction des rayons X de parvenir à une estimation de la répartition quantitative des deux minéraux calciques présents. Ainsi la teneur en apatite calculée sera de

$$P_2O_5 + CaO_{ap} + F + CO_{2ap} \text{ en poids (\%)},$$

où

$$CaO_{ap} = 1,54 P_2O_5$$

et où

$$CO_{2ap} = 0,06 (P_2O_5 + CaO_{ap} + F)$$

et la teneur en calcite calculée de

$$CaO_{cal} + CO_{2cal} \text{ en poids (\%)},$$

où

$$CaO_{cal} = CaO_{tot} - CaO_{ap}$$

et où

$$CO_{2cal} = \frac{CaO_{cal} \times 44}{56}$$

Les résultats sont présentés dans les tableaux 4 et 5.

### L'analyse chimique moyenne

Tous les échantillons analysés ont été utilisés pour établir la composition moyenne, les histogrammes de répartition, les coefficients de corrélation entre éléments pris deux à deux, les diagrammes de corrélation. Les méthodes utilisées pour ces calculs sont exposées par Besnus (1975).

### LES ÉLÉMENTS MAJEURS (tableau 6)

Les analyses moyennes ont été calculées pour le cap Ortégal et pour le banc Le Danois. Puisqu'il s'agit de moyennes effectuées sur chaque élément, la somme des moyennes n'est pas égale à la moyenne des sommes de chaque échantillon. Pour comparaison, une analyse type ramenée à 100 a été calculée. Le caractère ferrugineux du banc Le Danois observé pendant l'étude pétrographique apparaît nettement ici, la teneur en fer du banc Le Danois étant presque quatre fois plus forte que celle du cap Ortégal.

Pour reconnaître les ressemblances qui pourraient être cachées par le fer, les analyses ont également été calculées après élimination du fer. Bien qu'après ces calculs ces analyses soient assez approximatives, elles permettent cependant quelques constatations générales :

Tableau 5

Banc Le Danois. Composition minéralogique et valeur de  $F_{\phi} = Ap./(Ap. + Calc.) \times 100$ .

*Le Danois Bank. Mineralogical composition and values of  $F_{\phi} = Ap./(Ap. + Calc.) \times 100$ .*

Numéros échantillons	Apatite (%)	Calcite (%)	Ap. + Calc. (%)	$F_{\phi}$	Quartz	Autres minéraux et observations
X 323 2	50	15	65	77		Goethite
X 342 3	50	20	70	71		Goethite
X 343 1	42	12,5	54,5	77		
X 363 1 (1)	55	3,5	58,5	94		Goethite
X 363 1 (3)	f	m				Goethite
X 363 1 (5)	42	22	64	72		Goethite
X 372 1	44	18	62	65		Goethite
X 381	38	—	38	100		Goethite
W 390 1	44	25	69	64	f	
X 312 1	26,5	40,5	67	39		Goethite
X 318 1	27	33	60	45		Goethite
X 345 1	24	17	41	58		Goethite
X 363 4 (2)	10	26,5	36,5	27		Goethite; Dolomite tf
X 364 2	22	18	40	55		Goethite
X 379 1 (2)	26,5	30	56,5	47		Goethite
X 310 2 (2)	14	5,5	19,5	72	TF	Dolomite tf; Goethite
X 325 2	10	2,5	12,5	80		Goethite; bruit de fond très élevé
X 310 2	5,5	38	43,5	12	tf	Goethite
X 325 1	2,5	34	36,5	7	TF	
X 347 1	5	25,5	30,5	16	TF	Goethite
X 353 1	4	24,5	28,5	14	TTF	Goethite
X 365 2	3	18,5	21,5	14	TF	Goethite
X 359 3	1,5	6	7,5	20	TF	Goethite; bruit de fond élevé
X 362 3	3,5	3,5	7	50	F	Goethite; bruit de fond élevé
X 363 1 (4)	2,5	1,5	4	62	m	Goethite; bruit de fond très élevé
X 379 1 (1)	2,5	64	66,5	4	tf	
W 390 3	1	85	86	1	tff	
X 365 1	traces	—	—	—	—	Goethite; bruit de fond très élevé
W 390 2	7	3	10	70		Goethite; bruit de fond très élevé

Tableau 6

Cap Ortégal et banc Le Danois. Analyses moyennes des éléments majeurs.

*Cape Ortegál and Le Danois Bank. Mean analysis of major elements.*

M, moyenne (mean); s, écart-type (standard deviation).

Colonne (1) composition ramenée à 100 (recalculated composition).

Colonne (2) composition recalculée en éliminant le fer (recalculated composition after elimination of iron).

	Cap Ortégal				Banc Le Danois			
	M	s	(1)	(2)	M	s	(1)	(2)
SiO <sub>2</sub>	14,26	11,27	15,50	16,76	13,43	13,10	14,64	20,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04	1,22	2,22	2,40	2,71	1,15	2,95	4,09
MgO	1,30	0,71	1,41	1,52	1,51	0,48	1,65	2,29
CaO	36,75	9,56	39,44	43,20	23,25	13,22	25,35	35,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,94	5,00	7,54	—	25,51	13,58	27,82	—
MnO	0,04	0,03	0,04	0,04	0,29	0,32	0,32	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,52	0,11	0,12	0,16	0,12	0,17	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,65	0,33	0,71	0,77	0,51	0,19	0,56	0,78
K <sub>2</sub> O	0,71	0,70	0,77	0,83	0,39	0,24	0,43	0,60
(P.F.)	16,71	8,27	17,57	19,00	16,19	4,48	17,65	24,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,84	8,03	12,87	13,92	7,17	6,55	7,82	10,04
F	n.d.	—	1,33	1,44	n.d.	—	0,7	0,97
TOTAL			100,01	100,00			100,06	99,35

— les roches du banc Le Danois paraissent moins phosphatées que celles du cap Ortégal, même en faisant abstraction du fer considéré comme diluant;

— en prenant un rapport CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> égal à 1,54, on calcule que le CaO pouvant être attribué à la calcite est de 21,8 % au cap Ortégal et de 19,7 % au banc Le Danois, ce qui signifie que ces deux régions paraissent également carbonatées;

— la proportion d'argile caractérisée par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et peut-être MgO paraît plus élevée au banc Le Danois; elle serait responsable d'une perte au feu anormalement élevée.

LES ÉLÉMENTS-TRACES

En dehors du strontium qui paraît être légèrement plus abondant au cap Ortégal, les éléments-traces dosés sont beaucoup plus abondants au banc Le Danois. Le cap Ortégal est particulièrement pauvre en éléments-traces par rapport aux gisements de phosphate sédimentaires dont la chimie est connue (Prévôt *et al.*, 1977).

Les corrélations

Les coefficients de corrélations ont été traités par la méthode de Besnus et Mosser (1976) pour faire apparaître les groupes à intercorrélations positives. Les

Figure 4

Répartition des éléments. Ensemble des échantillons (les éléments reliés par un polygone sont intercorrélés).

*Distribution of elements for all samples (elements joined by a polygon are intercorrelated).*

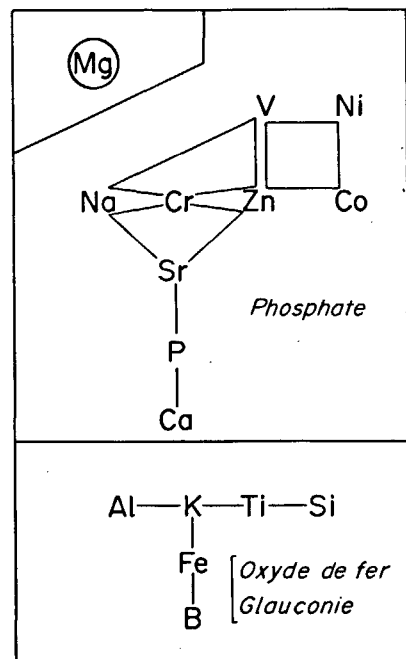
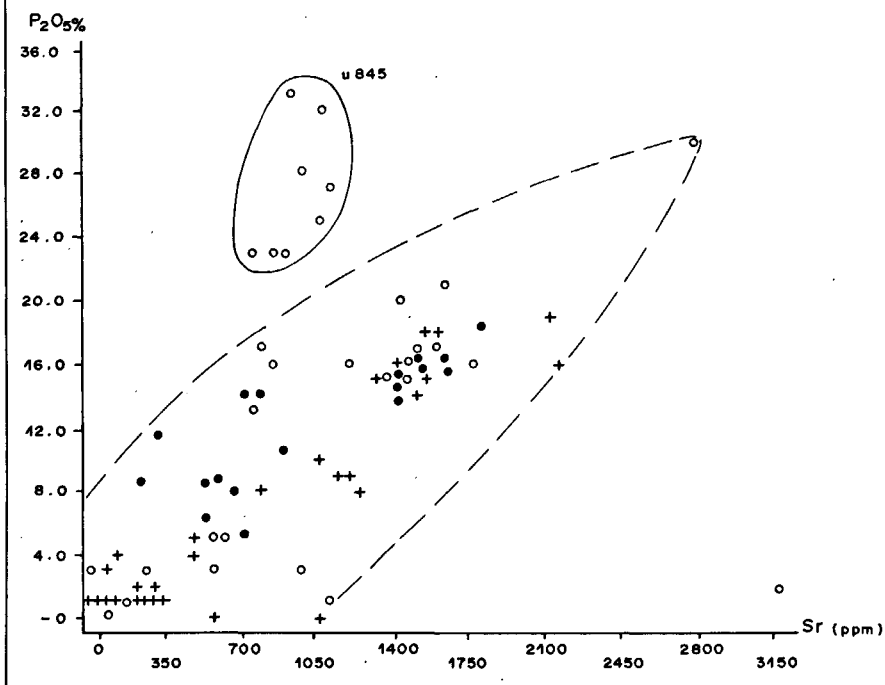
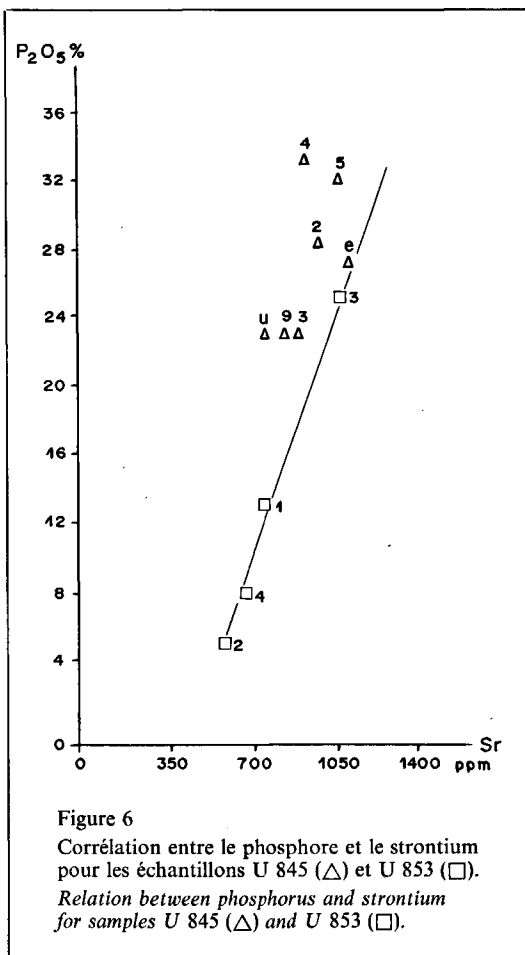


Figure 5

Corrélation entre le phosphore et le strontium pour l'ensemble des échantillons (+ : banc Le Danois; ● : cap Ortégal, riches en fer; ○ : cap Ortégal, pauvres en fer).  
*Relation between phosphorus and strontium for all studied samples (+: Le Danois Bank; ●: Cape Ortegál, iron-rich; ○: Cape Ortegál, iron-poor).*





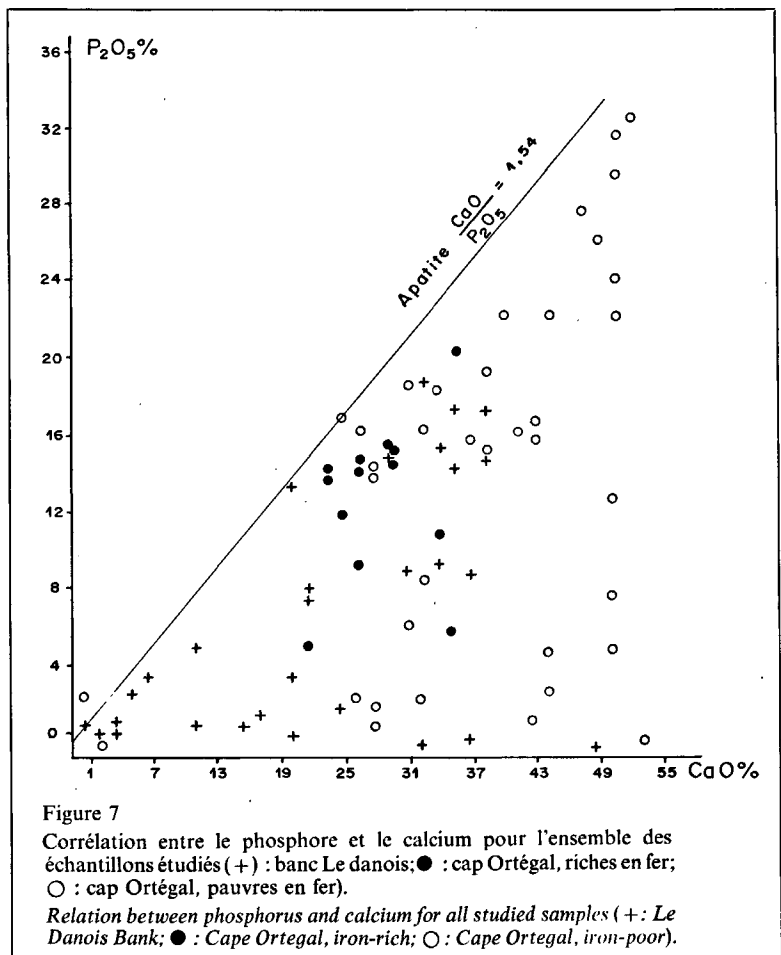


groupes ont permis d'établir des figures de regroupement des éléments par affinité où sont représentées les corrélations et les intercorrélations les plus significatives (fig. 4, 8 et 9). Ces différents traitements permettent de reconnaître quelques traits caractéristiques de chacune des deux formations étudiées et les caractères communs aux roches phosphatées provenant des deux origines.

#### LES CARACTÈRES COMMUNS (fig. 4)

**La corrélation phosphore-strontium.** Une étroite association existe entre le phosphore et le strontium. Cette corrélation, très forte au banc Le Danois (0,96 au seuil de probabilité de 0,01) et encore très affirmée au cap Ortégál (0,42), est bien visible sur le diagramme de corrélation  $P_2O_5$ -Sr (fig. 5). Quelques points s'écartent de cette corrélation, contribuant d'ailleurs à abaisser le coefficient pour le cap Ortégál; ce sont ceux qui correspondent aux galets U 845, dont le cas particulier sera examiné plus loin. Il est remarquable d'observer que les galets et fragments de roches (U 845 et U 853) du cap Ortégál forment un ensemble homogène dans lequel une nouvelle corrélation  $P_2O_5$ -Sr apparaît (fig. 6), pouvant indiquer une originalité génétique, encore soulignée par l'extrême pauvreté en éléments-traces de ces galets.

**La corrélation phosphore-calcium** paraît évidente dans les roches apatitiques, mais il est remarquable que ce soit la seule corrélation avec le calcium qui existe dans tous les cas. Le diagramme de corrélation  $P_2O_5$ -Ca présente un aspect particulier, car tous les points représentatifs se situent du même côté d'une droite représentant



$CaO/P_2O_5 = 1,54$  (fig. 7). Ceci démontre que cette valeur définie antérieurement est bien une valeur limite correspondant à l'apatite pure. Plus les points s'éloignent de cette droite, plus ils correspondent à des mélanges chargés de calcite. La présence de calcite diminue la qualité de la corrélation puisque le calcium se partage entre la calcite et l'apatite. Ceci ne paraît pas être le cas du strontium; la bonne qualité de la corrélation indépendante de la teneur en calcite, et l'absence de corrélation Ca-Sr montrent que le strontium n'est pas lié à la calcite, mais uniquement à l'apatite.

**Les corrélations indépendantes du phosphore et des éléments liés au phosphore.** Plusieurs éléments majeurs restent associés deux à deux, sans pour autant être intercorrélés. Ce sont Si, Ti, K, Al et Fe, caractérisant évidemment les minéraux argileux. Le bore est le seul élément-trace qui paraisse systématiquement, dans les deux cas, associé aux argiles.

**Les intercorrélations indépendantes.** Trois groupes à intercorrélations positives sont communs aux deux zones étudiées : Sr, Na, Cr, Zn; Na, Cr, Zn, V; Zn, V, Ni, Co. Ces groupes distinguent les éléments-traces V, Ni, Cr, Zn et Co qui se trouvent être en étroite relation sur la marge espagnole, comme ils le sont dans d'autres gisements de phosphate sédimentaire (Prévôt *et al.*, 1977). Par le strontium, ils paraissent avoir une légère tendance à se rapprocher du phosphate.

**Le cas du magnésium.** Le magnésium ne présente aucune corrélation. Isolé, il paraît se répartir au hasard entre les minéraux présents. Il est probable qu'il se partage entre

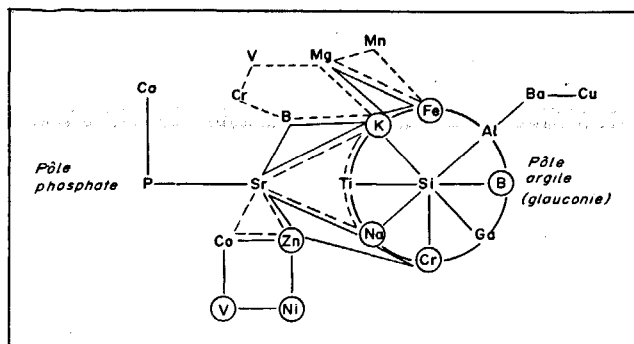


Figure 8  
Répartition des éléments: Cap Ortégal (les éléments reliés par un polygone sont intercorrélés, ainsi que les éléments entourés d'un cercle).  
Distribution of elements: Cape Ortégal (elements joined by a polygon or encircled are intercorrelated).

les carbonates et les argiles, mais ne laisse aucune indication de son comportement.

LES CARACTÈRES PROPRES AU CAP ORTÉGAL (fig. 8)

Au cap Ortégal les éléments se répartissent entre deux pôles bien caractérisés, le pôle phosphate caractérisé par les liaisons P—Ca et P—Sr, et le pôle « argile » aux liaisons multiples. Il est clair que ce pôle argile représente la glauconie dont les éléments caractéristiques Si, Al et K sont en intercorrélations, le fer étant en corrélation avec Al et K. A ce pôle argile se rattachent de près ou de loin tous les éléments mineurs ou traces. C'est ainsi que le magnésium, dont la tendance isolationniste a été montrée, se rattache ici aux argiles par ses liaisons avec le fer et le potassium.

Le groupe à intercorrélations positives V, Ni, Cr, Zn reconnu indépendant plus haut est ici nettement rattaché aux argiles.

Le strontium relié aux deux pôles assure l'homogénéité d'un ensemble dans lequel phosphate et glauconie paraissent associés.

LES CARACTÈRES PROPRES AU BANC LE DANOIS (fig. 9)

Outre ses teneurs élevées en éléments-traces par rapport à celles du cap Ortégal, le banc Le Danois se caractérise par une séparation totale de deux groupes n'ayant aucun lien de corrélation, et par le groupement des éléments-traces à proximité du phosphate.

Le premier caractère souligne simplement l'abondance du fer au banc Le Danois, où les teneurs les plus faibles sont semblables aux teneurs les plus élevées du cap Ortégal. L'étude aux rayons X a montré l'abondance des oxydes de fer, tandis que les corrélations K-Fe et Al-K révèlent que plus les oxydes de fer sont abondants plus les argiles le sont également. A cette association argile-oxyde de fer ne se rattache qu'un seul élément-trace, le bore.

En effet, et ceci est le deuxième caractère important, tous les éléments-traces se groupent autour du phosphate soit directement comme dans l'intercorrélations P, Sr, V, Zn, Cr, Na, soit indirectement pour les autres.

Par ailleurs une liaison calcium-perte au feu (Pf) est due à l'influence de la calcite, le calcium étant ici, plus clairement encore qu'au cap Ortégal, partagé entre la calcite et le phosphate.

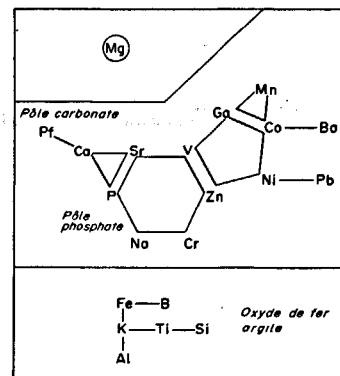


Figure 9  
Répartition des éléments: Banc Le Danois (les éléments reliés par un polygone sont intercorrélés).  
Distribution of elements: Le Danois Bank (elements joined by a polygon are intercorrelated).

CONSÉQUENCES

Il est bien difficile de tirer des conclusions d'études statistiques aussi générales et élémentaires, mais quelques points se dégagent clairement.

Le magnésium toujours en faible teneur reste en dehors du système, en particulier du phosphate.

La calcite est très mal individualisée. Si elle apparaît quelques fois par la liaison Ca—Pf, elle ne paraît contenir aucun élément-trace, si ce n'est quelques fois un peu de strontium, bien que sa participation à l'ensemble soit environ du quart.

Les corrélations P-Sr et P-Ca, constantes et fortes, opposées à la faible et occasionnelle corrélation Ca-Sr, paraissent significatives. Cette dernière corrélation Ca-Sr existe lorsque la calcite est suffisamment individualisée pour se manifester par une corrélation Ca-Pf; mais même dans ce dernier cas l'association P-Sr est beaucoup plus étroite que l'association P-Ca. On peut en conclure que l'affinité du phosphore pour le strontium est plus forte que celle pour le calcium; alors que le calcium reste longtemps partagé entre la calcite et l'apatite, le strontium est très rapidement associé à l'apatite seule.

La différence principale entre le cap Ortégal et le banc Le Danois reste la teneur en fer et la situation minéralogique de cet élément : peu abondant au cap Ortégal, il se trouve dans la glauconie; abondant au banc Le Danois, il est essentiellement dans l'oxyde de fer. Or l'apatite présente des relations différentes dans les deux cas. Au cap Ortégal, phosphate et glauconie paraissent associés dans une aventure commune ou dans des aventures présentant des caractères communs; au banc Le Danois phosphate et oxyde de fer voisinent dans une indifférence pouvant résulter de la juxtaposition fortuite du résultat de deux aventures indépendantes.

Les éléments-traces sont plus abondants au banc Le Danois qu'au cap Ortégal. On pourrait penser qu'ils sont liés à la présence du fer. Or ils ne présentent pas de corrélations avec cet élément pourtant dominant. Le milieu propice à la concentration du fer paraît également propice à celle des éléments-traces, mais la structure d'accueil du fer n'accepte pas ou peu d'autres éléments; ainsi la séparation intervient au terme d'une histoire commune.

## LA PHOSPHATISATION AU CAP ORTÉGAL

## L'échantillon U 853

L'échantillon U 853 présentait sur un morceau d'environ 5 x 5 cm quatre parties bien individualisées décrites dans le tableau 1. Analysée séparément, chacune de ces parties présente une teneur en calcite et apatite rappelée ci-dessous :

(%)	U 853 1	U 853 2	U 853 3	U 853 4
Calcite	53	76	22	67,5
Apatite	37	15	69	23,5
Calc + apat	90	91	91	91
CaO total	50,2	50,3	50,2	50,7

L'hétérogénéité de détail se traduit en fait par une homogénéité de la somme calcite-apatite et de la teneur en CaO total.

Un premier résultat découle de cette observation : le calcium intervenant dans la composition pondérale de l'apatite est égal à celui qui intervient dans la composition pondérale de la calcite. A calcium total constant la calcite et l'apatite voisinent dans toutes les proportions possibles, la teneur en CaO étant ici celle que présente un calcaire presque pur.

Ces observations conduisent à penser avec de nombreux auteurs (Ames, 1959; Anglada *et al.*, 1975; d'Anglejan, 1968; Cook, 1972; Dietz *et al.*, 1942; McKelvey *et al.*, 1953; Kennedy, Garrison, 1975; de Keyser, Cooke, 1972; Kramer, 1964; Le Geros *et al.*, 1967; Manheim *et al.*, 1975; Nathan, Lucas, 1972 et 1976; Parker, 1975; Summerhayes, 1970) que le phosphate s'est substitué au carbonate, le calcium de la calcite étant utilisé par l'apatite. Portant sur des matériaux phosphatés de provenances et d'âges variés, ces études montrent sur des exemples précis que le phosphate peut, quel que soit son aspect, granules, nodules ou phosphorite homogène, provenir de la phosphatation de grains, de fragments biogéniques calcaires, d'une boue calcaire, voire d'un calcaire déjà lithifié.

L'échantillon U 853 montre à l'évidence qu'aucun apport extérieur supplémentaire de calcium n'est nécessaire.

Si l'on considère les densités moyennes de l'apatite (3 à 3,2) et de la calcite (2,7), on constate qu'à poids égal l'apatite occupe un volume légèrement inférieur; on en déduit que l'apparition d'apatite se fait avec une légère réduction de volume. Cette réduction de volume explique les nombreuses fissures et craquelures observées dans les phosphorites, affectant en particulier les fragments de roches calcaires phosphatisées contenus dans les conglomérats.

Les analyses chimiques rejoignent d'autres observations microscopiques, à savoir que la phosphatation n'est pas homogène dans l'échantillon U 853. Mais étant donnée l'homogénéité du CaO total dans chaque partie de la brèche, il faut penser que l'hétérogénéité de la phosphatation est due à une différence des propriétés des éléments de la brèche, porosité par exemple. Ainsi se

confirme et se généralise la notion de « cellule de phosphatation » établie par les observations microscopiques sur les nodules à glauconie. La phosphatation se fait plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement suivant les propriétés initiales de chaque cellule.

## Le dragage U 845

Les sept échantillons analysés proviennent d'un même dragage. Ces échantillons sont d'allure voisine : galets à patine brune, micritiques à biomicritiques (tableau 1). Le principal caractère commun de tous ces échantillons de faciès différents bien qu'ils soient tous carbonatés, d'âges variés, est qu'ils proviennent du même endroit. Ils ne sont pas glauconitiques.

Les teneurs en calcite et apatite de ces échantillons sont rappelées ci-dessous :

U 485	2	3	4	5	e	u	q
Calcite	6,6	9,6	—	—	13,7	16,8	28,2
Apatite	80	64	94	91	75	64,5	63
Calc + apat	86,6	73,6	94	91	88,7	81,3	91,2
CaO total	47,5	40,2	51,3	50,3	49	44,8	50,5

Tous ces échantillons sont riches en apatite. C'est d'ailleurs dans ce lot qu'ont été choisis les deux échantillons les plus purs qui ont permis de calculer le rapport CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ici encore la teneur en CaO total correspond à celle d'une roche calcaire riche en calcite.

Ceci semble indiquer que dans la région où ces échantillons ont été prélevés la phosphatation est intense si la teneur en calcium est élevée. Ici encore cette phosphatation est plus ou moins complète et dépend probablement des propriétés de la cellule carbonatée initiale, mais ce sont les qualités régionales, liées au lieu de prélèvement plus qu'aux roches supports qui paraissent dominer.

## Les nodules à glauconie

Un certain nombre d'échantillons aux caractères voisins, mais de provenances diverses, ont été regroupés dans la catégorie des « nodules à glauconite ». Ce sont les représentants de la classe de phosphorites la plus abondante. Il s'agit de roches caractérisées par la présence de glauconite, leur aspect extérieur tourmenté et leur patine continue. Elles peuvent être conglomératiques, renfermant des éléments lithoclastiques plus ou moins phosphatisés de taille variable et des galets de glauconite phosphatée. Ces éléments sont soudés par une matrice à grain fin de constitution identique à celle des galets de glauconite phosphatée. Ces nodules, pouvant être de nature fort différente l'une de l'autre, restent en tout cas composés essentiellement du mélange calcite-apatite qui forme presque toujours plus de 50 % de l'ensemble. Le reste de la roche est de quartz, de glauconite introduisant des teneurs en fer dépassant quelquefois 13 %, et probablement d'un peu de dolomite justifiant les teneurs en MgO qui varient de 1,10 à 2,50 %. De compositions plus complexes que les

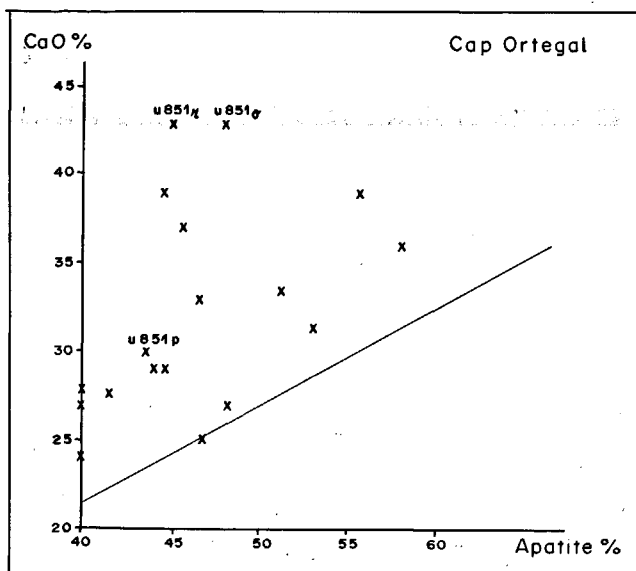


Figure 10  
 Cap Ortégat. Corrélation entre la teneur en CaO et la teneur en apatite pour les échantillons du groupe « nodules à glauconite ».  
 Cape Ortégat. Relation between CaO and apatite contents for samples of the « glauconitic nodules » group.

précédentes et également de structures plus variées, ces roches composent un groupe dont la teneur en CaO varie de 24 à 43 %. Par rapport à ces teneurs en CaO, l'apatite varie d'une façon quelconque, c'est-à-dire qu'on ne voit pas de corrélation se dégager entre ces deux composants (fig. 10). La teneur en phosphate n'augmente pas avec la teneur en calcium. C'est ainsi que les trois échantillons U 851 o, p et r provenant du même endroit ont une teneur en apatite voisine, bien que leur teneur en CaO soit fort différente. Mais il serait intéressant de caractériser un « facteur de phosphatation » donnant la quantité d'apatite formée par rapport à la calcite disponible initialement. Nous avons choisi d'exprimer ce facteur par le rapport (tableaux 4 et 5) :

$$F_{\phi} = \frac{\% \text{ apatite}}{\% \text{ apatite} + \% \text{ calcite}} \times 100.$$

Le diagramme de variation de CaO en fonction de  $F_{\phi}$  (fig. 11) fait apparaître une très nette corrélation négative entre ces deux paramètres : plus le calcium est abondant à l'origine et plus la phosphatation est incomplète. Or ceci n'est pas le cas pour les galets qui toujours riches en CaO sont plus ou moins phosphatisés, ni pour les autres fragments de roche peu phosphatés. Il semble donc que ce qu'on appelle « nodules à glauconie » constitue bien un groupe particulier dès l'époque de leur genèse.

Dans ce nuage orienté des nodules à glauconie on observe pour des échantillons prélevés au même endroit, une possibilité de phosphatation plus ou moins intense comme l'ont montré les galets (cas de U 835) ou une phosphatation inversement proportionnelle à la teneur en CaO, c'est-à-dire conforme au schéma d'ensemble (cas de U 851).

Il se pourrait qu'apparaisse ici un facteur limitant du côté de l'apport de phosphore. L'apport de phosphore dans un nodule en voie de formation pourrait ne pas être suffisant pour transformer toute la calcite si celle-ci est trop abondante, la vitesse de formation des nodules étant trop rapide.

Mais un facteur limitant « vers le bas » paraît bien exister aussi du côté de la teneur en CaO; en effet seuls sont partiellement ou totalement phosphatisés les nodules dont la teneur en CaO est supérieure à 24 %. Dans un sédiment glauconitique initial seules les parties assez riches en calcite pourraient être phosphatisées. Or ces parties riches en calcite se sont probablement mises en place au cours d'une phase précoce de la diagenèse par regroupement de carbonate diffus dans le sédiment conduisant à l'individualisation de nodules carbonatés glauconieux. Ce sont ces nodules qui ont servi de support à la phosphatation, qui ne semble pas pouvoir s'appliquer à un sédiment meuble non différencié mais à un « milieu restreint » ou à un « micromilieu » aux caractères tranchés.

Cette obligation d'une teneur minimale en CaO explique la répartition des nodules glauconieux. Comme la teneur

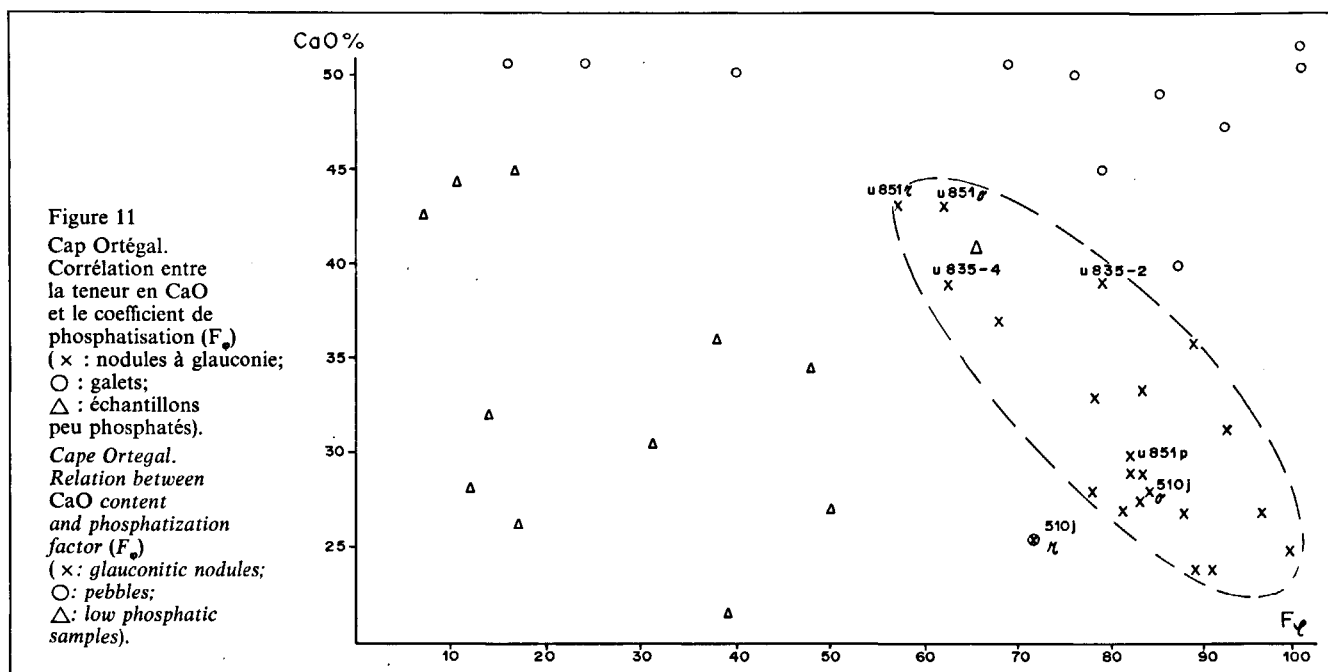
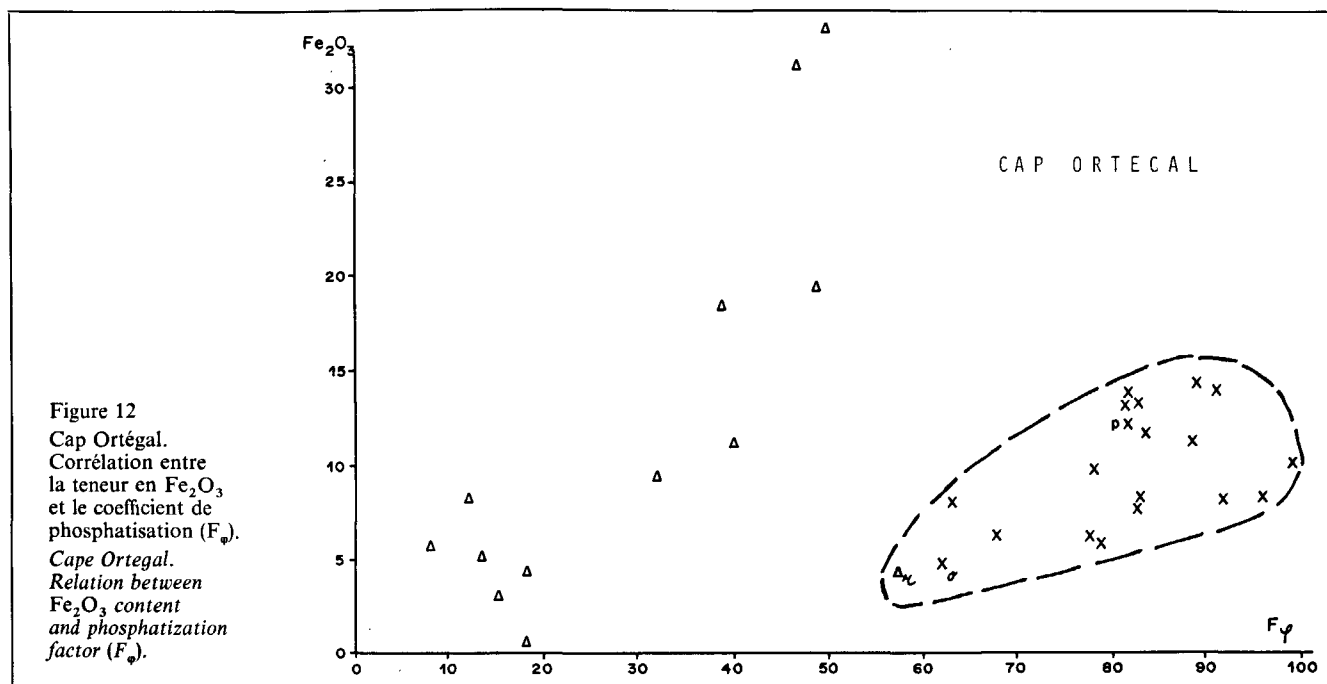


Figure 11  
 Cap Ortégat.  
 Corrélation entre la teneur en CaO et le coefficient de phosphatation ( $F_{\phi}$ )  
 (x : nodules à glauconie;  
 o : galets;  
 Δ : échantillons peu phosphatés).  
 Cape Ortégat.  
 Relation between CaO content and phosphatization factor ( $F_{\phi}$ )  
 (x : glauconitic nodules;  
 o : pebbles;  
 Δ : low phosphatic samples).



en  $\text{CaO}$  s'accroît de la côte vers le large, ce n'est qu'à une certaine distance de la côte qu'apparaissent les nodules. Par ailleurs, puisqu'il s'agit d'échantillons glauconitiques, il est intéressant de comparer la teneur en fer et le facteur de phosphatisation  $F_\phi$  de la roche (fig. 12). Dans son ensemble cette figure montre que la phosphatisation est indépendante de la teneur en fer, mais pour les seuls nodules à glauconite on peut observer une corrélation positive. Or la teneur en fer est liée à la glauconite. On peut donc estimer que la glauconite et le phosphate sont deux minéraux qui, tout en étant indépendants l'un de l'autre puisqu'ils n'ont aucun élément commun, sont cependant associés dans un milieu de genèse commun.

La glauconitisation affecte de la même manière tous les matériaux, alors que la phosphatisation paraît plus tributaire du matériel d'origine, de sa structure, de l'accessibilité des « cellules de phosphatisation ». Cette différence pourrait s'expliquer par les observations de Lamboy (1976), à savoir que la glauconitisation peut se faire sur n'importe quel support, tandis que la phosphatisation ne peut être réalisée qu'à partir de calcite.

#### Les fragments de roche peu phosphatisée

Un certain nombre d'échantillons peu phosphatés sont présentés en fin de tableau 1. En dehors de cas très particuliers (tels que U 847 d : silice; 740 et 780-o : dolomie; U 848 s : silex; T 511 : coquille d'huître) ces échantillons sont variés mais l'éventail de leurs teneurs en  $\text{CaO}$  et celui de leurs teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont tout à fait comparables à ceux des nodules glauconieux.

La variation du coefficient de phosphatisation en fonction de  $\text{CaO}$  est aléatoire (fig. 11) alors qu'elle s'ordonne en fonction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la même manière que pour les nodules glauconieux (fig. 12) : la phosphatisation tend à augmenter en même temps que la fixation du fer. Bien que les teneurs en  $\text{CaO}$  des échantillons peu phosphatés soient semblables à celles des nodules glauconieux, bien que le comportement de ces deux

groupes soient voisins dans le diagramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $F_\phi$ , ils sont cependant nettement séparés par l'intensité de la phosphatisation, la ferruginisation restant comparable.

#### Les sédiments meubles

L'étude sédimentologique effectuée par Lamboy (1976) sur la couverture meuble montre que :

- la couverture meuble est homogène dans son ensemble;
- elle est composée par :
  - un stock siliceux (quartz et rares feldspaths) dont la représentation globale diminue souvent sur la pente,
  - un stock carbonaté de la taille des sables, faiblement représenté sur le milieu du plateau et qui augmente d'importance sur la pente en raison de la progression du nombre de foraminifères planctoniques,
  - un stock glauconieux abondant sur le bord externe du plateau et qui diminue en général lorsque la profondeur augmente,
  - une fraction pélitique (inférieure à  $50 \mu\text{m}$ ) dont l'importance croît avec la profondeur et dont la teneur en carbonate augmente également en fonction de la profondeur.

C'est à partir de sédiments prélevés sur une radiale près du promontoire Ortégual qu'a été étudiée l'évolution minéralogique entre les profondeurs de 180 m (n° 225) et 400 m (n° 710) : la proportion de quartz décroît vers le large alors qu'augmente corrélativement le contenu en calcite. Cette variation paraît être générale dans la région, puisque les échantillons prélevés en dehors de la radiale se placent à proximité de ceux de la radiale situés à la même profondeur. Bien qu'un certain nombre de ces échantillons aient été prélevés en même temps que les nodules phosphatés, aucun des sédiments meubles étudiés ne contient de phosphate. La plus grande partie des teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtenues ne dépassent pas le clarke généralement admis pour les sédiments (Vinogradov, Ronov, 1956).

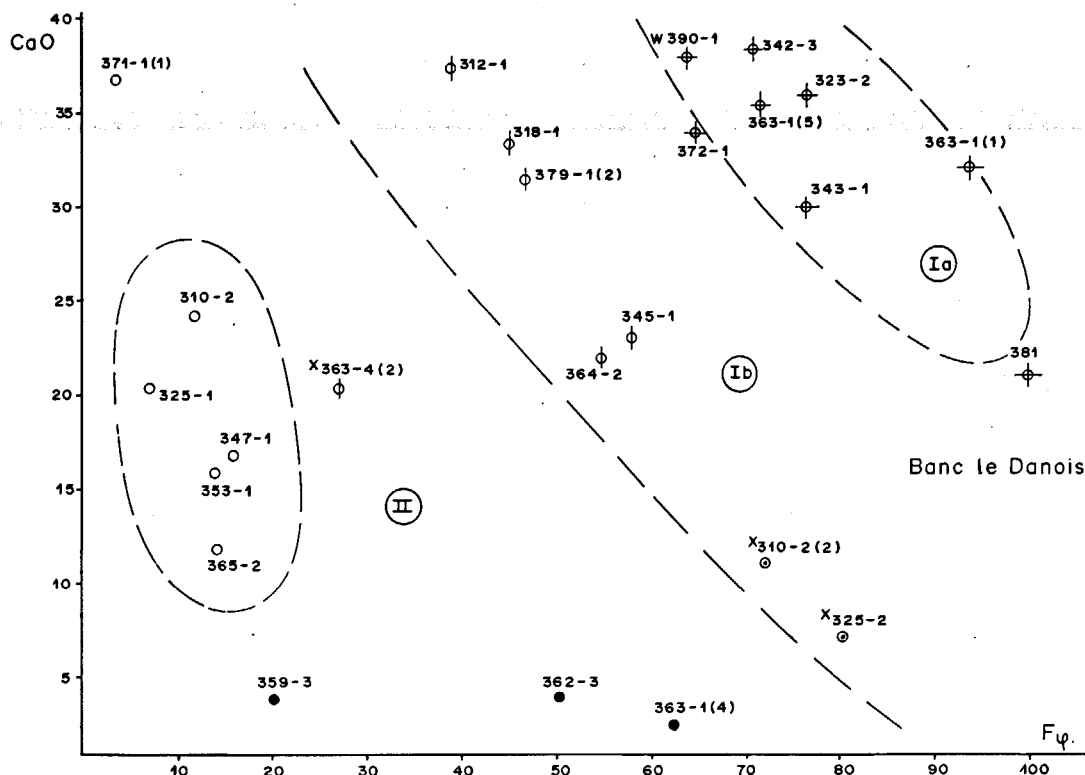


Figure 13  
 Banc Le Danois. Corrélation entre la teneur en CaO et le coefficient de phosphatisation ( $F_{\phi}$ ).  
 Groupe I, riche en  $P_2O_5$  et pauvre en silice; I a,  $\oplus$  :  $P_2O_5$  supérieur à 13 %; I b,  $\phi$  : 7,7 % <  $P_2O_5$  < 10 %.  
 Échantillons de transition :  $\otimes$ .  
 Groupe II, pauvre en  $P_2O_5$  et riche en silice :  $\bullet$ .

Le Danois Bank. Relation between CaO content and phosphatization factor ( $F_{\phi}$ ).

Group I, with a high content in  $P_2O_5$  and a low content in silica; I a,  $\oplus$  :  $P_2O_5$  content higher than 13 %; I b,  $\phi$  :  $P_2O_5$  content between 7,7 and 10 %.  
 Transition samples.  
 Group II, with a low content in  $P_2O_5$  and a high content in silica.

LA PHOSPHATISATION AU BANC LE DANOIS

Les échantillons provenant du banc Le Danois sont caractérisés par leur forte teneur en fer. Qu'ils se présentent sous l'aspect de galets, de nodules, d'encroûtements, de débris de roche, etc., ils contiennent toujours plus de 10 % de  $Fe_2O_3$ , souvent de 25 à 30 % et même jusqu'à 75,8 % ! Ce fer se présente sous forme d'oxyde rouge à brun-rouge pour les échantillons les plus riches, sous forme de glauconie pour les échantillons de bas de gamme; mais même dans ce dernier cas, l'oxyde de fer reste présent.

Deux groupes peuvent être distingués en fonction de la teneur en  $P_2O_5$  qui se trouve correspondre à la teneur en  $SiO_2$  :

- un groupe (I) riche en  $P_2O_5$  (> 7,5) et pauvre en silice (< 12);
- un groupe (II) pauvre en  $P_2O_5$  (< 2) et riche en silice (> 10); entre lesquels se situent deux échantillons « de transition » de teneur moyenne en  $P_2O_5$  et riches en silice.

Dans le premier groupe deux sous-groupes apparaissent en considérant seulement la teneur en  $P_2O_5$  : les échantillons contenant plus de 13 % de  $P_2O_5$  (I a) et ceux qui en contiennent moins de 10 % (I b). C'est en fonction de ces caractères que les échantillons ont été classés dans les tableaux de présentation des résultats.

Comme pour les échantillons du cap Ortégat, on a établi le diagramme de corrélation entre la teneur en CaO et le

coefficient de phosphatisation  $F_{\phi}$  (fig. 13). Bien que répartis sur toute la surface du diagramme, les points présentent des regroupements remarquables, correspondant sensiblement aux groupes qui viennent d'être distingués :

- dans la moitié sud-ouest se retrouvent tous les échantillons du groupe II auxquels s'ajoute l'échantillon X 363-4 (2) aberrant par sa teneur en manganèse (8,9 %) et son défaut de bouclage;
- dans la moitié nord-est se placent tous les échantillons du groupe I, auxquels s'associent les deux échantillons « de transition ».

Dans le groupe I on distingue encore parfaitement les échantillons des deux sous-groupes I a et I b. Il est remarquable de constater que ce sous-groupe I a correspond exactement à la zone des nodules à glauconie du cap Ortégat : une corrélation négative apparaît entre la teneur en CaO et la phosphatisation. Ici cette corrélation négative peut être observée pour chacun des groupes et sous-groupes.

Le diagramme  $Fe_2O_3$ - $F_{\phi}$  (fig. 14) présente également de grandes affinités avec celui qui a été établi pour le cap Ortégat. Si aucune relation n'apparaît entre le fer et la phosphatisation pour l'ensemble des points, une tendance à la corrélation positive apparaît si on distingue les groupes, en particulier pour le sous-groupe I a. Les diagrammes établis pour le cap Ortégat d'une part et pour le banc Le Danois d'autre part seraient superposables si ce n'était la différence importante des teneurs en fer.

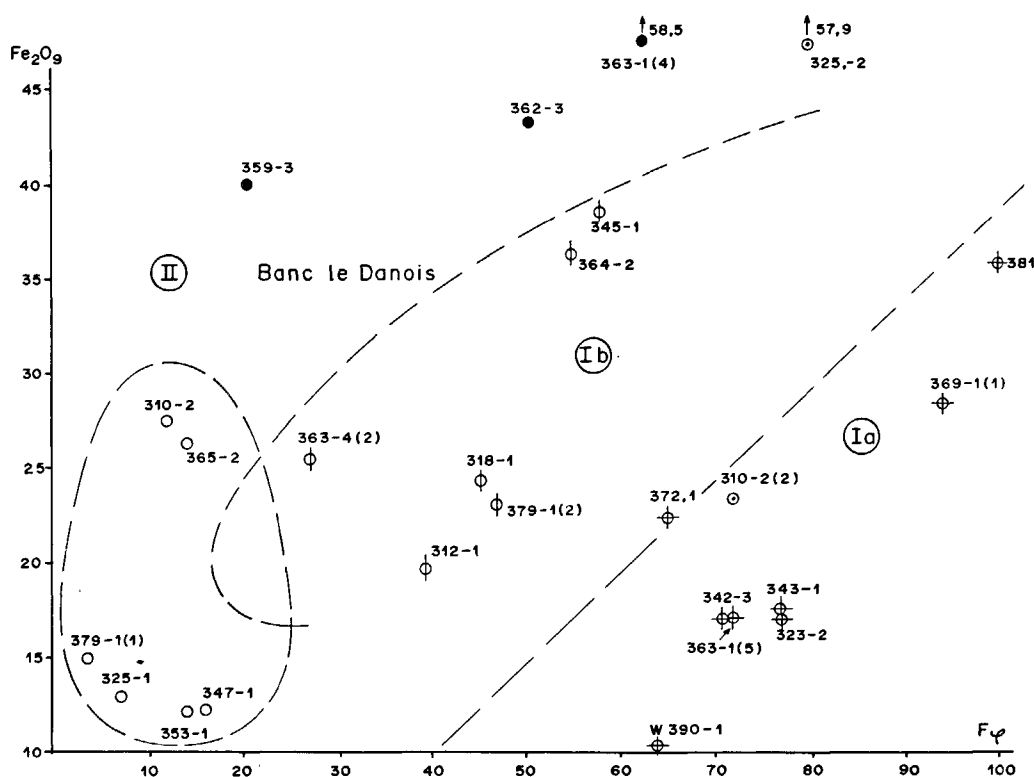


Figure 14  
Banc Le Danois.  
Corrélation entre  
la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
et le coefficient de  
phosphatisation ( $F_\phi$ ).  
Le Danois Bank.  
Relation between  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content  
and phosphatization  
factor ( $F_\phi$ ).

## CONCLUSIONS

La marge atlantique nord-ouest espagnole présente de grandes ressemblances avec l'Agulhas Bank d'Afrique du Sud étudié et décrit par Parker et Siesser (1972) et Parker (1975). Les ressemblances portent aussi bien sur la répartition des échantillons phosphatés que sur leur aspect pétrographique. Dans les deux cas, les roches phosphatées se trouvent sur la pente d'un plateau continental de dimensions voisines, à des profondeurs variant de 200 à 1 000 m environ. Dans les deux cas, les sédiments comme les roches phosphatées sont glauconitiques; les « glauco-phosphorites » et « glauco-conglomeratic phosphorites » décrites par Parker ressemblent à s'y méprendre aux phosphorites que nous avons présentées ci-dessus. Minéralogiquement les apatites paraissent aussi identiques; dans les deux cas le rapport  $F/\text{P}_2\text{O}_5$  est de 0,12 et la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'apatite est de 6 %. Si nous ne pouvons pas affirmer avec autant de certitude que Parker que la marge nord espagnole est une zone de résurgence océanique (upwelling) comme l'est l'Agulhas Bank, cette possibilité n'est pas exclue (Lamboey, 1976). Il est d'ailleurs très possible que ces courants de résurgence aient été plus intenses dans le passé.

Il est donc tout à fait naturel qu'une partie de nos interprétations et conclusions sur la phosphatogenèse rejoignent celles de Parker et les complètent. Cependant nous ne saurions pousser aussi loin l'étude du milieu de dépôt et surtout rien ne nous permet d'envisager l'existence dans la sédimentation meuble d'un stade de « proto-phosphorite » qui reste d'ailleurs bien imprécis dans l'article de Parker. Les études pétrographiques et les analyses chimiques détaillées ne permettent pas de justifier la précipitation directe synsédimentaire de l'apatite à partir des solutions surnageantes. Elles inclinent à penser au contraire, que la formation d'apatite

est un phénomène essentiellement, pour ne pas dire uniquement, diagénétique, pouvant se produire plus ou moins longtemps après la sédimentation. Bien que de nombreuses questions restent à résoudre, il est cependant possible de dégager quelques phénomènes qui nous paraissent acquis.

### *Le phosphate est formé essentiellement à partir de calcite initiale*

Il semble que le phosphate de calcium puisse se développer à partir du calcium fourni par n'importe quel donneur de calcium (Nathan, Lucas, 1972, 1976) comme le montrent les feldspaths phosphatisés. Mais il est bien certain que le donneur le plus fréquent et le plus facile à altérer est le carbonate de calcium, calcite ou aragonite. En dehors des observations pétrographiques qui montrent clairement le remplacement de la calcite par l'apatite, deux caractères géochimiques soutiennent cette affirmation.

C'est d'abord l'exemple de l'échantillon U 853 qui montre que le remplacement se fait à calcium constant. Tout se passe comme si l'ion phosphate venait remplacer l'ion carbonate autour d'un calcium restant fixe. Il est bien certain qu'il ne saurait s'agir d'une substitution dans le réseau de la calcite, car la structure cristalline de l'apatite est trop éloignée de celle du carbonate initial pour qu'il y ait permanence du réseau. Il est plus probable que la calcite est lentement dissoute et que le calcium libéré est immédiatement utilisé par le phosphore disponible pour remplacer sur place le carbonate; les formes extérieures peuvent être conservées par ce phénomène d'une grande finesse qui peut ainsi provoquer de véritables épigénies.

C'est ensuite l'étroite corrélation phosphore-strontium qui paraît très démonstrative. La corrélation calcium-strontium est bien connue dans les carbonates de calcium; mais la facilité avec laquelle le strontium quitte

sa structure hôte au moindre événement, tel qu'une diagenèse légère, est également bien connue. Dans les phosphorites étudiées, comme d'ailleurs dans bien d'autres (Prévôt *et al.*, 1977) les corrélations calcium-strontium et calcium-perte au feu, caractéristiques des carbonates de calcium, sont rares, alors que la corrélation phosphore-calcium est de règle générale. Tout se passe comme si le strontium contenu dans le carbonate initial, saisi actuellement sous la forme de calcite sans trace visible d'aragonite, mal adapté au réseau de ce minéral, était évacué dès que la calcite est en déséquilibre, avant même que le minéral soit détruit. Dès le début du remplacement, il est extrait et associé au phosphate, la corrélation phosphore-strontium s'établit. Ce n'est que lorsque la calcite a entièrement disparu que la corrélation calcium-strontium redevient significative, puisque ces deux éléments sont de nouveau réunis au sein d'un même minéral.

Si ce phénomène de remplacement d'un minéral calcique nous paraît être le mécanisme principal de la phosphatisation, les observations pétrographiques montrent un ciment phosphaté dans des roches à grains plus ou moins fins qui paraît de précipitation directe contemporaine ou postérieure à la phosphatisation.

*La phosphatisation est hétérogène; elle procède par transformation de volumes élémentaires, les « cellules de phosphatisation »*

Des calcaires d'aspect et d'âge divers peuvent être phosphatisés, mais ils le seront plus ou moins complètement suivant leur « accessibilité ». On rejoint ici une des conclusions de Parker (1975) qui écrit : « the porous, extremely finely divided nature of lime mud would be much more susceptible to penetration by phosphate-rich liquids... than large massive skeletal calcite fragments » (p. 239). C'est l'ensemble des propriétés physiques, en particulier la porosité, et probablement la composition chimique originelle du matériau, qui déterminera la possibilité de phosphatisation dans un contexte donné. Dans une même roche on peut ainsi déterminer des « micromilieus » aux caractères homogènes délimités par des surfaces variées : fissures, test de foraminifère, débris de coquille, etc., formant autant de « cellules de phosphatisation » dont les vitesses de réactions seront différentes. Ainsi dans un même nodule ou fragment de roche l'état de phosphatisation à un instant donné peut être plus ou moins avancé. Il apparaît ainsi que si la quantité de calcium initial est un *facteur limitant absolu*, puisqu'on ne peut obtenir plus d'apatite que ce qui est autorisé par cette quantité de calcium, la structure de la roche est un

*facteur limitant relatif*, ne jouant que sur la vitesse de la phosphatisation.

*L'apport de phosphore paraît lié à l'activité biologique*

Bien que l'activité biologique ne puisse pas toujours être clairement reconnue, elle paraît cependant omniprésente par l'abondance de ses manifestations : micro-organismes, voiles algaires, organismes encroûtants, taraudages, etc. Cette activité biologique, renforcée dans des conditions de résurgence océanique, est une véritable « pompe à phosphore ». C'est dans le « micromilieu » où se décompose la matière organique produite, que le carbonate de calcium est instabilisé et que la concentration du phosphore est très importante; dans ces conditions de « milieu restreint », la diagenèse peut s'appliquer dans un environnement chimique totalement différent du milieu marin pourtant proche; les concentrations en calcium sont telles qu'une éventuelle inhibition par le magnésium (Martens, Harris, 1970) n'est plus possible. *Bien que formée dans la mer, l'apatite ne naît pas en milieu marin.*

C'est ainsi qu'apparaît un *second facteur limitant*: la vitesse d'apport du phosphore et la forme de l'activité biologique.

Les courants qui s'exercent sur la marge nord-ouest espagnole empêchent le dépôt de sédiment sans pour autant provoquer d'érosion importante. Ces conditions hydrodynamiques empêchent l'accumulation de la matière organique provenant de l'activité biologique pélagique. C'est donc une activité biologique fixée qui va se développer ou plus exactement qui va laisser son souvenir. On peut estimer que ces conditions existent, avec des variantes mineures, depuis le dépôt des sédiments qui recouvrent la plate-forme. Ces sédiments eux-mêmes ont dû se déposer dans des conditions légèrement différentes aux périodes de bas niveaux de la mer; ils sont souvent fortement glauconieux, mais les quelques analyses que nous avons faites montrent qu'ils ne sont pas phosphatés. La phosphatisation étant antérieure à la sédimentation, on peut en déduire qu'elle s'est développée dans des conditions voisines de celles que nous connaissons aujourd'hui. Le piégeage du phosphore est sans doute proportionnel à la biomasse; celle qui est produite par une activité organique vive, mais réduite principalement aux formes fixées, ne peut être considérable et la phosphatisation ne saurait être un phénomène rapide. On conçoit cependant que suivant les conditions locales le développement de la biomasse soit variable et que la vitesse de phosphatisation qui en découle le soit également.



C'est donc de ces conditions locales et des propriétés des cellules de phosphatisation que dépend la plus ou moins grande teneur en phosphate des roches étudiées. Dans certains cas, la phosphatisation est totale, mais en général le coefficient de phosphatisation  $F_p$  tend à être d'autant plus faible que la teneur en calcium est élevée. En fait, plus il y a de calcium et plus la quantité de phosphate formée est grande, mais on conçoit que lorsque le calcium est très abondant ce n'est pas lui le facteur limitant, mais c'est la vitesse de phosphatisation. Cette corrélation négative entre  $F_p$  et la teneur en calcium est particulièrement nette dans le cas des nodules à glauconie. Deux explications sont possibles : ou bien la phosphatisation est contemporaine de la « nodulation calcaire », et la vitesse de phosphatisation est inférieure à la vitesse de nodulation; ou bien la phosphatisation est postérieure à la nodulation et elle dépend étroitement de la structure des nodules. De toutes façons il semble indispensable que les nodules se forment puisque le sédiment reste stérile. *Le phosphate ne se forme pas dans la vase molle, mais seulement aux dépens de roches consolidées.*

Ces considérations permettent d'expliquer la *localisation des phosphorites sur la marge nord espagnole.*

C'est en effet sur le rebord du plateau que se trouvent les affleurements les plus nombreux de roches anciennes, antérieures au Néogène, qui sont le support aux « encroûtements » phosphatés les plus fréquents. C'est aussi en se rapprochant de l'accroche que les nodules à glauconie apparaissent et se font de plus en plus nombreux. Il faut un sédiment assez riche en CaO pour que le regroupement diagénétique du calcaire au sein de la vase provoque la formation de nodules. Au cap Ortégal la teneur nécessaire paraît n'être atteinte qu'à une certaine distance de la côte au voisinage du talus.

Ces considérations amènent à parler d'un problème important, peu abordé au cours de ce travail, qui est celui des *relations entre le fer et le phosphore, entre glauconie, oxyde de fer et phosphate.* Dans la région étudiée, comme dans bien d'autres, l'association phosphate-glauconie peut être observée. S'il paraît difficile d'admettre que cette association est fortuite, la liaison entre ces deux minéraux n'est pas apparente; au contraire l'interprétation géochimique des analyses oriente vers leur indépendance. Au cap Ortégal, la glauconite pourrait être antérieure à la phosphatisation; éventuellement séparés dans le temps, glauconie et apatite semblent cependant tributaires de « micromilieus » voisins et peut-être de mécanismes de genèse en partie communs.

Sous forme d'oxyde, le fer paraît tout à fait étranger au phosphate, puisque lorsqu'il est éliminé par le calcul au banc Le Danois, les teneurs et la répartition du phosphate sont tout à fait semblables à celles qui s'observent au cap Ortégal. Mais le problème des raisons qui orientent le fer vers un état silicaté ou un état oxydé dans des milieux si voisins qu'ils donnent tous deux naissance à l'apatite, reste à résoudre.

L'âge de la phosphatisation n'a pas pu être précisé; car les méthodes dont nous disposons ne sont pas applicables à l'apatite; cependant nous travaillons une méthode d'extraction des glauconites des nodules qui permettrait la datation radiométrique de ces minéraux.

Ainsi, si des résultats positifs ont été obtenus par ce travail, bien des éléments de la formation et de la répartition des phosphorites marines récentes restent obscurs. Dans nos conclusions nous sommes partis de faits assurés et avons progressé dans des voies de plus en plus hypothétiques jusqu'aux questions non résolues. Nous ne pouvions aller plus loin car notre échantillonnage très restreint était imparfait, les prélèvements ayant été réalisés, par des méthodes pas toujours adéquates, dans un autre but que l'étude des phosphorites et des problèmes qui y sont liés. Cependant il nous semble que la marge nord espagnole et son prolongement vers le Portugal restent un excellent terrain d'étude pour éclairer la phosphatogenèse marine récente.

#### Remerciements

Il nous est agréable ici de remercier le Centre National pour l'Exploitation des Océans sans lequel ce travail, qui a fait l'objet de la convention de recherche n° 74/1053, n'aurait pas été possible.

Nous sommes reconnaissants à M. François Le Lann de nous avoir confié les échantillons provenant du banc Le Danois.

#### REFERENCES

- Ames Jr. L. L., 1959. The genesis of carbonate apatites, *Econ. Geol.*, **54**, 829-840.
- Anglada R., Froget C., Recy J., 1975. Sédimentation ralentie et diagenèse sous-marine au SE de la Nouvelle-Calédonie (dolomitisation, ferruginisation, phosphatisation, *Sediment. Geol.*, **14**, 301-317.
- d'Anglejan B. F., 1968. Phosphate diagenesis of carbonate sediments as a mode of *in situ* formation of marine phosphorites : observations in a core from the eastern Pacific, *Can. J. Earth Sc.*, **5**, 1, 81-87.
- Besnus Y., 1975. Étude géochimique comparative de quelques gisements supergènes de fer, *Sciences géol. Mém. Strasbourg* (sous presse) et *thèse Sc.*, Strasbourg, 184 p.

- Besnus Y., Lucas J., 1968. Dosage des éléments à l'état de traces dans les roches et les autres substances minérales naturelles, Coll. Nat. du CNRS, n° 923, édition CNRS, 1970.
- Besnus Y., Mosser C., 1976. Les groupes à intercorrélations positives : une méthode statistique pour déterminer la répartition des éléments chimiques entre les phases constitutives d'une roche, *C. R. Acad. Sc. Paris*, série D, **282**, 587-590.
- Besnus Y., Rouault R., 1973. Une méthode d'analyse des roches au spectromètre d'arc à lecture directe par un dispositif d'électrode rotative, *Analisis*, **2**, 2, 111-116.
- Collet L., 1908. *Les dépôts marins*, Doin, Paris, 325 p.
- Cook P. J., 1972. Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of north west Queensland, Australia, *Econ. Geol.*, **67**, 8, 1193-1213.
- Dietz R. S., Emery K. O., Shepard F. P., 1942. Phosphorite deposits on the sea floor off southern California, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **53**, 815-847.
- Gulbrandsen R. A., 1970. Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies, *US Geol. Survey Prof. Pap.*, **700 B**, 9-13.
- Kennedy W. J., Garrison R. E., 1975. Morphology and genesis of nodular phosphates in the Cenomanian glauconitic marl of south-east England, *Lethaia*, **8**, 4, 339-360.
- Keyser de F., Cook P. J., 1972. Geology of the middle Cambrian Phosphorites and associated sediments of North western Queensland, *Bull. Bur. Miner. Resour., Australia*, **138**.
- Kramer J. R., 1964. Sea water saturation with apatites and carbonates, *Science*, **146**, 3644, 637-638.
- Lamboy M., 1976. Géologie marine et sous-marine du plateau continental au nord-ouest de l'Espagne. Genèse des glauconies et des phosphorites, *thèse Sc.*, Rouen, 285 p.
- Le Geros R. Z., Trautz O. R., Le Geros J. P., Klein E., 1967. Apatite crystallites. Effects of carbonate on morphology, *Science*, **155**, 1409-1411.
- McConnell D., 1938. A structural investigation of isomorphism of the apatite group, *Am. Miner.*, **23**, 1-19.
- McKelvey V. E., Swanson R. W., Sheldon R. P., 1953. The permian phosphorite deposits of Western United States, *19<sup>e</sup> Congrès géol. intern.*, Alger, 1952, section XI, fasc. 11, 45-64.
- Manheim F., Rowe G. T., Jipa Dan, 1975. Marine phosphorite formation off Peru, *J. Sedim. Petrol.*, **45**, 243-251.
- Martens C. S., Harris R. C., 1970. Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 621-625.
- Murray J., Renard A., 1891, Report on deep-sea deposits, in *Report on the Scientific Results of the voyage of HMS « Challenger »*, edited by C. Wyville Thomson, Eyre and Spottiswoode, London, **5**, 1-525.
- Nathan Y., Lucas J., 1972. Synthèse de l'apatite à partir du gypse : application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe, *Chem. Geol.*, **9**, 99-112.
- Nathan Y., Lucas J., 1976. Expériences sur la précipitation directe de l'apatite dans l'eau de mer : implication dans la genèse des phosphorites, *Chem. Geol.*, **18**, 181-186.
- Parker R., 1975. The petrology and origin of some glauconitic and glauco-conglomeratic phosphorites from the South African continental margin, *J. Sed. Petrol.*, **45**, 1, 230-242.
- Parker R., Siesser W., 1972. Petrology and origin of some phosphorites from the South African continental margin, *J. Sed. Petrol.*, **42**, 2, 434-440.
- Prévôt L., Lucas J., Nathan Y., Shiloni Y., 1977. Répartition des éléments traces dans les phosphorites marines, *2<sup>e</sup> Symp. sur l'origine et la distribution des éléments*. Unesco, Paris, 1977. *Intern. Assoc. Geochim. Cosmoch.* (sous presse).
- Summerhayes C. P., 1970. Phosphatic deposits on the North West African Continental shelf and slope, *thèse Ph. D.*, Londres, 282 p.
- Vinogradov A. P., Ronov A. B., 1956. Composition of the sedimentary rocks of the Russian platform in relation to the history of its tectonic movements, *Geochemistry (URSS)*, Engl. Transl., **6**, 533.