

P 502/1

EXCLU DU PRET

25 MAI 1977

Découvrez plus de documents
accessibles gratuitement dans [Archimer](#)



Publications du
CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCEANS
(CNEXO)

Série: Rapports scientifiques et techniques

N° 32 - 1977

**SYNTHESE DES DIFFERENTES ETUDES
SUR LE
MANGANESE DES FONDS OCEANQUES**

par

*Gil MICHARD, Adel-Paul BOULAD,
Jacques BOULEGUE, Daniel GRIMAUD,
Christine KORNPORST,
Dominique LAVERGNE, Daniel RENARD*



C N E X O

Rapport Scientifique et Technique N° 32

**SYNTHESE DES DIFFERENTES ETUDES
SUR LE
MANGANESE DES FONDS OCEANIQUES**

par

**Gil MICHARD, Adel-Paul BOULAD, Jacques BOULEGUE,
Daniel GRIMAUD, Christine KORNPORST,
Dominique LAVERGNE, Daniel RENARD**

**Laboratoire de Géochimie des Eaux
Université de Paris VII
2, Place Jussieu - 75221 PARIS Cédex 05**

1977

Ce travail a été effectué avec le soutien du
Centre National pour l'Exploitation des Océans
(Contrats N° 73/687 et 74/949)

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	p. 1
<u>1. LE MANGANÈSE DANS L'EAU DE MER</u>	p. 2
1. Spéciation du manganèse dissous dans l'eau de mer	
2. Oxydation de l'ion manganeux	
3. Catalyse de l'oxydation du manganèse	
4. Comparaisons avec d'autres éléments	
<u>2. LE MANGANÈSE DANS LES SÉDIMENTS ET LES EAUX INTERSTITIELLES</u>	p. 6
1. Vue d'ensemble sur les résultats obtenus	
2. Possibilités de remobilisation pour d'autres éléments	
3. Interprétation dans l'hypothèse de l'état stationnaire	
1. Le cycle du manganèse à l'interface oxydant-réducteur	
2. Le cas des carottes entièrement réductrices	
3. Estimation de certains paramètres caractéristiques du cycle du manganèse	
<u>3. MODÈLE QUANTITATIF DU COMPORTEMENT DU MANGANÈSE À L'INTERFACE EAU-SÉDIMENT</u>	p. 11
<u>4. LES ÉLÉMENTS TRACE DANS LES NODULES DE MANGANÈSE</u>	p. 13
1. Éléments de transition	
2. Éléments des terres rares	
3. Uranium et Thorium	

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p. 15
----------------------	-------

FIGURES

<i>Figure 1. Diagramme Eh-pH du manganèse.</i>	p. 2
<i>Figure 2. Principaux couples redox de l'eau de mer.</i>	p. 4
<i>Figure 3. Concentration de manganèse dans les sédiments et les eaux interstitielles.</i>	p. 7
<i>Figure 4. Modèle en boîtes du système sédiment solide-eau interstitielle.</i>	p. 9

ABSTRACT

Core samples and related interstitial waters obtained during oceanographic cruises (Walda, Transpac 1 and 2) were studied. One model is proposed to explain the origin of manganese at the sediment-sea water boundary. One source of the manganese of ferromanganese nodules can be deduced by the concentration mechanism described. Ni, Cu, Co, Zn are trapped within ferromanganese nodules by adsorption from sea water.

RESUME

A l'aide des analyses chimiques effectuées sur des carottes et leurs eaux interstitielles prélevées au cours de missions océanographiques (Walda, Transpac 1 et 2), les auteurs proposent un modèle qui expliquerait l'origine du manganèse au niveau du sédiment superficiel. L'apport de manganèse à l'interface eau de mer-sédiment pourrait être considéré comme une source possible du manganèse des nodules polymétalliques. Ceux-ci entraînent de nombreux éléments trace (Ni, Cu, Co, Zn entre autres) selon un processus d'adsorption à partir de l'eau de mer.

INTRODUCTION

La formation des nodules de manganèse, que leur intérêt comme source de métaux a placés au premier plan de l'actualité, pose le problème de l'origine du manganèse qui n'est pas encore éclaircie. Il semble que l'on s'oriente actuellement vers l'hypothèse de plusieurs origines dont l'importance relative pourrait être variable d'un gisement à l'autre. BONATTI et al. (1972) ont discuté les différentes origines possibles :

- Origine marine : dépôt formé par précipitation lente à partir de l'eau de mer. Cette précipitation est catalysée soit par effet de surface, soit par des organismes bactériens (EHLICH, 1972).

- Origine diagénétique : sous l'interface eau-sédiment, il peut y avoir solubilisation du manganèse et migration de ce manganèse dissous vers le haut.

- Origine hydrothermale : dépôts formés par précipitation de solutions hydrothermales sous-marines quand elles arrivent au contact de l'eau de mer.

- Origine volcanique : le manganèse proviendrait selon cette hypothèse de l'altération de très fins débris volcaniques.

Si de nombreux arguments qualitatifs ont été présentés pour étayer chacune de ces hypothèses, il manque encore actuellement d'essais quantitatifs montrant que tel ou tel processus peut, d'une part, fournir les quantités suffisantes de manganèse et, d'autre part, séparer presque parfaitement le manganèse de tous les autres éléments.

Trois des hypothèses précédentes font jouer un rôle fondamental à la géochimie de l'eau de mer. Nous avons tenté d'approcher ce problème par la géochimie des eaux. Récemment, CRERAR et BARNES (1974) ont fait le point sur la question. Il nous apparaît que certains de leurs raisonnements sont discutables et que d'autres aspects demandent à être complétés.

1. LE MANGANESE DANS L'EAU DE MER

1.1. Spéciation du manganèse dissous dans l'eau de mer

Le manganèse est présent dans les eaux marines à des concentrations très basses, de l'ordre de 10^{-8} M/kg. (TUREKIAN, 1969). Compte tenu de ces très faibles teneurs et de l'absence de techniques de mesure suffisamment précises, aucune variation significative n'a pu être mise en évidence entre les différents lieux de prélèvements.

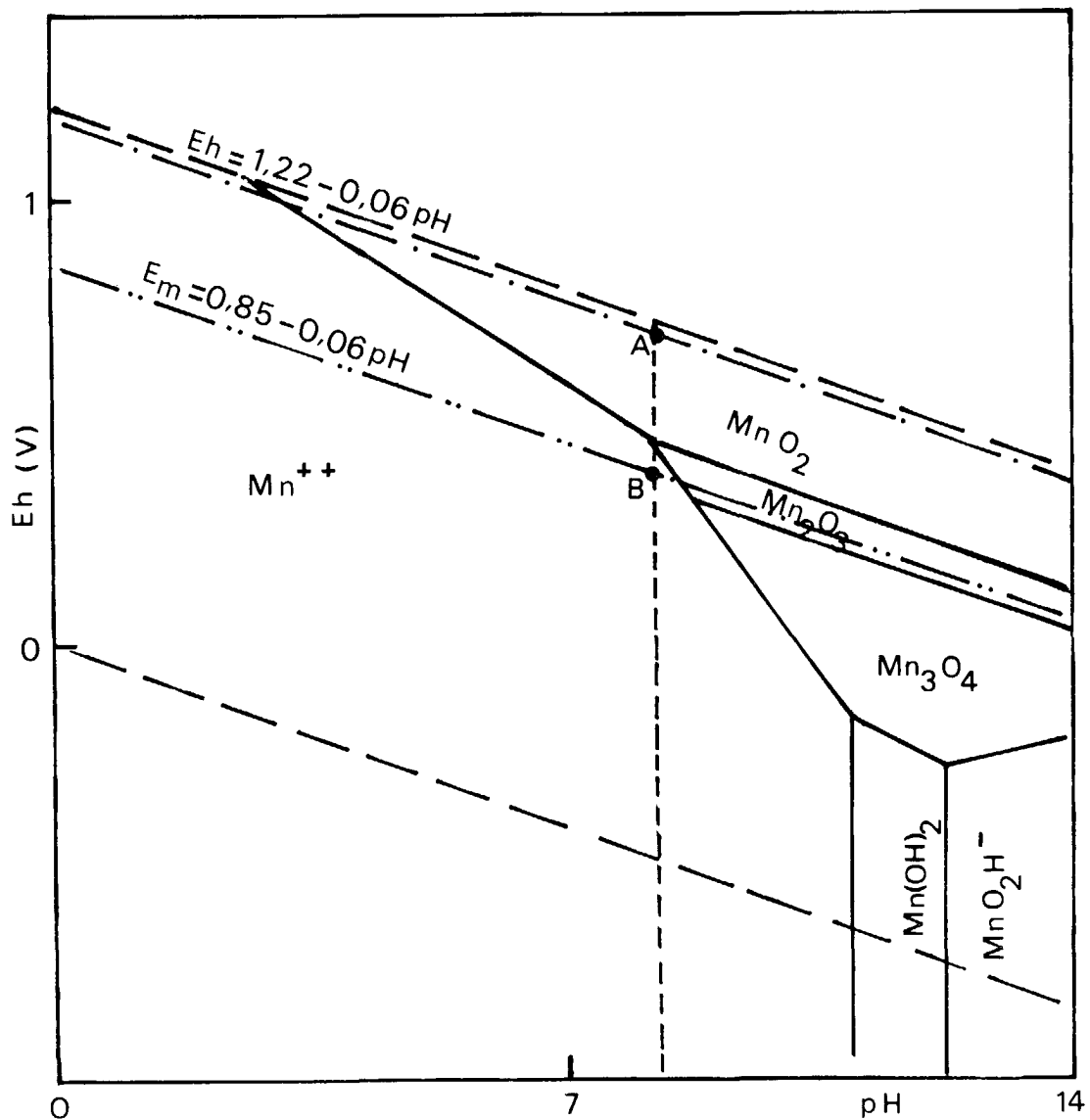


Figure 1. Diagramme Eh-pH du manganèse. La concentration de manganèse dissous est celle de l'eau de mer, soit $10^{-7,7}$ M/kg.

MORGAN (1967) a montré que le manganèse dissous était à l'état bivalent. MICHARD et FAUCHERRE (1964), HEM (1964) et MORGAN (1967) ont étudié les possibilités de complexation de l'ion manganéux par les anions minéraux de l'eau de mer : chlorures, sulfates et hydrogénocarbonates. Ces études montrent que le manganèse sous forme d'ion libre Mn^{2+} représente de 25 à 30 % du manganèse dissous. Suivant les auteurs, le complexe le plus important serait $MnCl^+$ ou $MnSO_4^0$. De toute façon, le résultat principal est que la complexation ne change pas l'ordre de grandeur de la solubilité du manganèse.

1.2. Oxydation de l'ion manganéux

Les données thermodynamiques relatives à l'oxydation de l'ion manganéux peuvent être rassemblées sur un diagramme Eh-pH (figure 1). Le diagramme a été tracé pour une concentration de manganèse dissous égale à $10^{-7,7}$ M/kg.

En fait, la difficulté du problème réside dans l'appréciation des propriétés oxidoréductrices de l'eau de mer : le potentiel d'oxidoréduction que l'on peut mesurer dans l'eau de mer est très nettement inférieur à celui que l'on peut calculer à partir des concentrations en oxygène dissous (ces deux valeurs sont respectivement représentées par les points B et A de la figure 1). Il est maintenant établi que les potentiels mesurés sont des potentiels mixtes auxquels on ne peut pas donner de signification thermodynamique. D'autre part, en considérant les différents couples à caractère oxydant marqué, présents dans l'eau de mer, on peut, à partir des concentrations des deux termes de chacun de ces couples, calculer une valeur de pE ($pE = Eh / RTH^{-1}$). Les résultats obtenus sur $O_2/2 H_2O$, $2 NO_3^-/N_2$, IO_3^-/I^- (LISS et al., 1973), CrO_4^{2-}/Cr^{3+} (GRIMAUD et MICHARD, 1974) montrent que l'équilibre redox n'est pas établi dans l'eau de mer (voir figure 2). Le couple le plus abondant, $O_2/2 H_2O$ peut oxyder le manganèse dissous dans les conditions de l'eau de mer, mais cette réaction est très lente et ne se produira de façon appréciable qu'en présence de catalyseurs d'oxydation.

1.3. Catalyse de l'oxydation du manganèse

Des études déjà assez anciennes, ZAPPE (1931) ont montré l'efficacité de certains catalyseurs naturels. HEM (1964), puis MORGAN et STUMM (1964) ont mis en évidence le rôle du pH et de différents complexants (SO_4^{2-} , HCO_3^-) dans les catalyses réalisées par des grains de feldspaths ou du bioxyde de manganèse. En nous limitant au pH et à la pression partielle d'oxygène de l'eau de mer (MICHARD, 1969, nous avons montré que la cinétique d'oxydation pouvait être représentée par

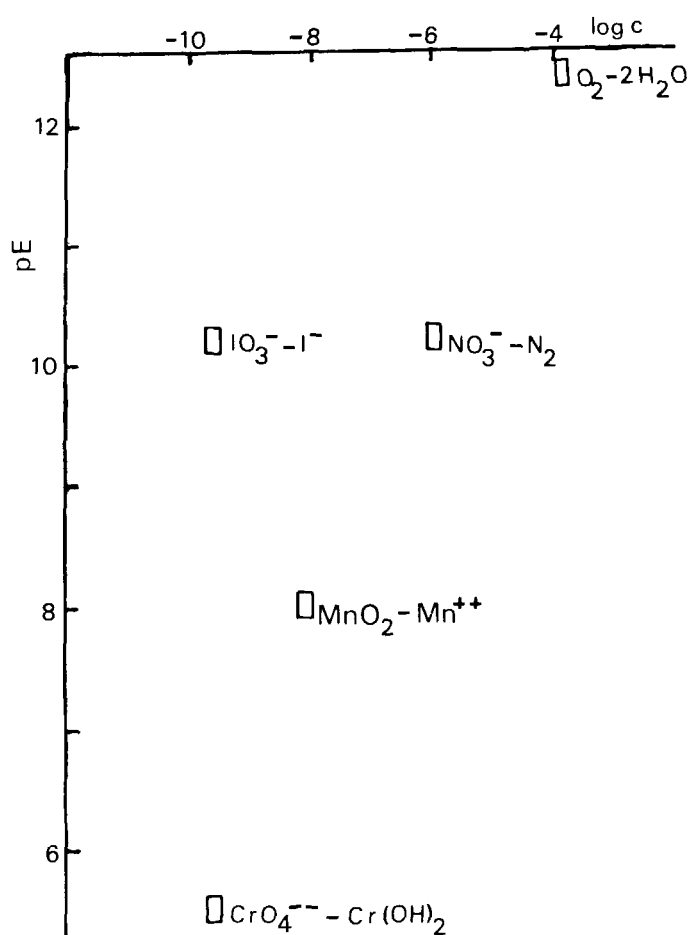


Figure 2. Principaux couples redox de l'eau de mer. Valeurs calculées du pE d'équilibre du couple considéré en fonction de la concentration du terme le moins abondant de chaque couple.

une constante de vitesse k , qui ne dépend que du rapport des masses de catalyseur et de solution. Si l'on exprime k en litre (de solution).sec⁻¹.g⁻¹ (de catalyseur), on trouve les valeurs suivantes pour quelques minéraux ayant une efficacité notable :

- Calcite $1,5 \cdot 10^{-7}$
- Fe_2O_3 , hydr. $7,5 \cdot 10^{-7}$
- MnO_2 , hydr. $2 \cdot 10^{-6}$

Des expériences analogues effectuées sur un nodule de manganèse ont conduit à un taux de croissance du nodule de l'ordre du centimètre par million d'années.

En résumé, l'oxydation de l'ion manganoux est possible en tout point du milieu marin où il y a de l'oxygène. La réaction inverse est impossible dans le milieu marin même. Enfin, la

réaction d'oxydation, qui est catalysée par certaines phases solides des sédiments, se fera principalement à l'interface eau-sédiment.

1.4. Comparaison avec d'autres éléments

Ce processus d'oxydation lente, nécessitant la présence de catalyseur, est particulier à l'ion manganèse.

En effet, parmi les éléments de transition, d'autres sont susceptibles d'être déposés par une réaction d'oxydation : le fer, le cobalt et le nickel existent en solution, principalement sous forme d'ion bivalent, alors que les hydroxydes de degré d'oxydation III sont fort peu solubles. Mais le nickel et le cobalt ont des potentiels d'oxydation trop élevés pour que l'oxydation soit possible dans les conditions de concentration des eaux marines. Quand au fer, au contraire, il est trop aisément oxydable et l'on admet qu'il est à l'état ferrique dans les océans.

Le chrome s'oxyde lui aussi difficilement dans l'eau de mer (voir figure 2), mais ce changement de l'état d'oxydation s'accompagne d'une augmentation de solubilité.

Le manganèse est donc le seul élément qui peut se déposer par oxydation lente. Et c'est le seul élément pour lequel le degré de saturation soit aussi élevé (de l'ordre de 10^8).

2. LE MANGANÈSE DANS LES SÉDIMENTS ET LES EAUX INTERSTITIELLES

2.1. Vue d'ensemble sur les résultats obtenus

Dans cet essai de synthèse, nous rassemblons les résultats obtenus par LYNN et BONATTI (1965), VAN DER WEIJDEN et al. (1970), BONATTI et al. (1971) sur les solides, et les analyses d'eaux interstitielles de BISCHOFF et KU (1971), HARTMANN (1964), PRESLEY et al. (1967), LI et al. (1969) ainsi que celles effectuées dans le cadre du projet JOIDES. Nos propres mesures (MICHARD et al., 1971 ; KORNPROBST et al., 1973 ; MICHARD et al., 1974) concernent des carottes de la Méditerranée, de l'Atlantique Sud (campagne WALDA) et du Pacifique Equatorial.

De l'ensemble de ces mesures, on peut très schématiquement tirer les grandes lignes suivantes :

a) près des côtes, dans des sédiments réducteurs dès le sommet, on constate un enrichissement plus ou moins notable, toujours plus faible que celui que l'on observe plus loin des côtes, du manganèse dissous par rapport à l'eau de mer. A l'inverse, les concentrations dans le sédiment sont faibles.

b) quand on s'éloigne des côtes, une partie oxydante apparaît au dessus du sédiment ; les concentrations de Mn dans le solide sont élevées dans la zone oxydée, faibles en dessous. Le manganèse dissous est pratiquement indétectable en haut, très concentré dans la partie inférieure. Il semble qu'il y ait une épaisseur optimale pour les accroissements de la concentration.

c) très au large, dans l'Océan Pacifique, les sédiments sont oxydés sur une très grande profondeur ; les concentrations sont élevées dans le solide, quasi nulles dans les eaux interstitielles. On ne retrouve une mobilisation du manganèse qu'à grande profondeur (JOIDES) et également au voisinage des nodules (MICHARD et al., 1974) (voir figure 3).

2.2. Possibilités de remobilisation pour d'autres éléments

Cette remobilisation dans la zone réduite des sédiments a été observée pour d'autres éléments et en particulier pour le fer dans la Baltique (HARTMANN, 1964). Dans les carottes que

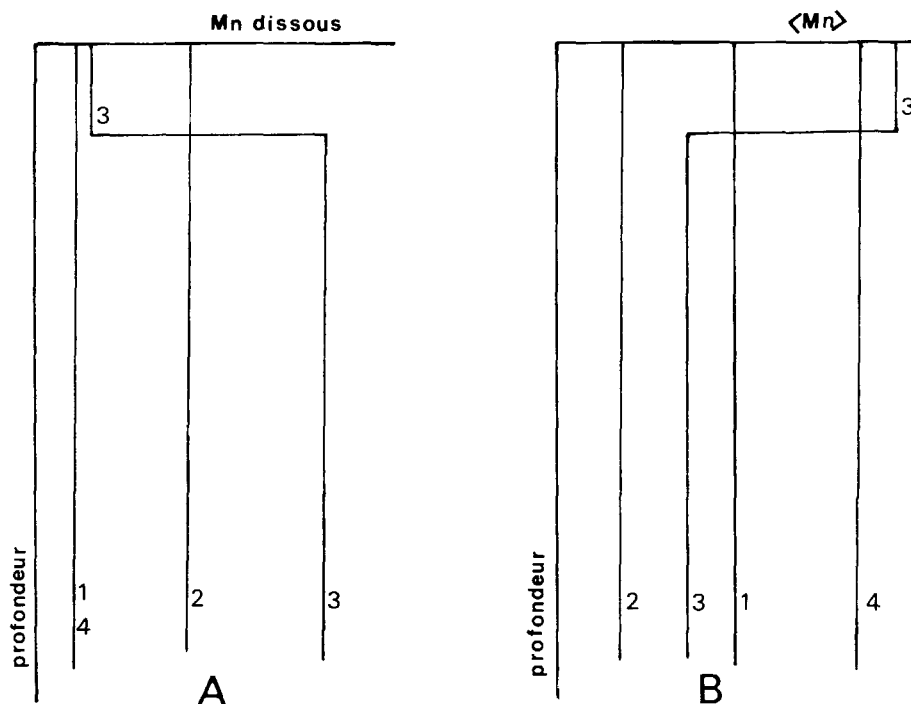


Figure 3. Concentration de manganèse dans les sédiments et les eaux interstitielles.

A - concentration dans les eaux interstitielles ; B - concentration dans les sédiments.

A1 : eau de mer (référence) ; B1 : moyenne des roches de la croûte (référence) ; A2 et B2 : carottes côtières, entièrement réductrices ; A3 et B3 : carottes éloignées de la côte, à zone superficielle oxydante ; A4 et B4 : carottes entièrement oxydantes (Pacifique central).

nous avons examinées, ce phénomène n'est apparu clairement qu'une seule fois : dans la fosse du Pérou. Dans le Bassin Angolais, où les sédiments ont un caractère réducteur très marqué, le fer est immobilisé sous forme de pyrite ou de FeS, par réaction avec les ions sulfures produits par la réduction concomitante des sulfates.

On a pu observer dans certains cas que le nickel et le cobalt avaient un comportement analogue à celui du manganèse, alors que le chrome et l'uranium avaient un comportement opposé. Pour ces derniers, ceci s'explique par leur solubilité en milieu oxydant et leur insolubilité en milieu réducteur (BONATTI et al., 1971). Le rôle de l'oxydo-réduction est difficile à admettre pour le nickel ; les propriétés chimiques de l'ion Ni^{2+} et le peu d'amplitude des remobilisations observées conduisent à penser à une différence d'efficacité d'adsorption, plus grande pour le bioxyde de manganèse que pour le sédiment sous-jacent.

2.3. Interprétation dans l'hypothèse de l'état stationnaire

L'interprétation que nous présentons, qui reprend en les précisant les idées émises par BEZRUKOV (1960), puis par LYNN et BONATTI (1965), se situe dans le cadre de l'hypothèse de l'état stationnaire invoquée pour les mesures de vitesse de sédimentation par les méthodes de déséquilibre radioactif, et utilisée par BERNER (1964, 1971) pour expliquer certains aspects de la diagenèse précoce. Ceci suppose que la nature et la proportion des différentes phases qui constituent le sédiment restent constantes pendant l'intervalle de temps envisagé, et qui est ici de l'ordre de quelques dizaines de milliers d'années. Parmi les conséquences de cette hypothèse figure l'invariance de l'épaisseur de la zone oxydée à la surface du sédiment.

2.3.1. Le cycle du manganèse à l'interface oxydant-réducteur

Avec ces hypothèses on peut envisager pour le manganèse le cycle suivant :

- la sédimentation se poursuivant, une partie passe continuellement de la zone oxydée à la zone réduite, entraînant une certaine quantité de manganèse ;
- dans la zone réductrice, le MnO_2 insoluble se transforme en ion Mn^{2+} soluble ;
- la concentration en manganèse dissous étant beaucoup plus élevée dans la zone inférieure que dans la zone supérieure, les ions Mn^{2+} vont diffuser vers le haut ;
- dans la zone supérieure, oxydante, Mn^{2+} se transforme en MnO_2 , et le cycle est bouclé.

Ce cycle a pour effet de concentrer le manganèse dans la partie supérieure des sédiments. Et si l'on prend des carottes courtes pour estimer les quantités d'éléments déposées par an au fond des océans, on obtient pour le manganèse, et pratiquement pour lui seul parmi les éléments métalliques, un résultat beaucoup trop grand (HORN et ADAMS, 1966).

2.3.2. Le cas des carottes entièrement réductrices

Dans ce cas, le manganèse arrive au sédiment uniquement sous forme détritique. Une partie importante du matériau d'origine a évolué dans les conditions oxydantes de la surface et le manganèse doit y être principalement à l'état d'oxydation + IV. Dans le sédiment, une importante fraction de ce manganèse est réduit et passe en solution. Cela crée un gradient de concentration entre l'eau interstitielle et l'eau de mer. Comme il n'y a pas de zone oxydante où le manganèse diffusant vers le haut puisse se piéger, celui-ci va directement dans l'eau de mer.

Les sédiments réducteurs étant très pauvres en manganèse, on peut en déduire que 80 à 90 % du manganèse détritique repart ainsi dans l'océan. Si l'on suppose que ce processus se produit sur une bande côtière d'une largeur moyenne de 100 km, l'apport en solution ainsi réalisé est trois à dix fois supérieur à l'apport d'ions Mn^{2+} par les fleuves et rivières.

2.3.3. Estimation de certains paramètres caractéristiques du cycle du manganèse

Toujours dans l'hypothèse de l'état stationnaire, on peut utiliser le modèle en boîtes, imaginé par ANDERSON et ARNOLD (1957) et développé par CRAIG (1957, 1960) et BROECKER (1960, 1962). Nous pouvons diviser notre système en quatre boîtes (voir figure 4), deux boîtes "solide" et deux boîtes "eau interstitielle", situées à gauche et à droite respectivement ; elles correspondent aussi à deux boîtes supérieures du sédiment et à deux boîtes inférieures.

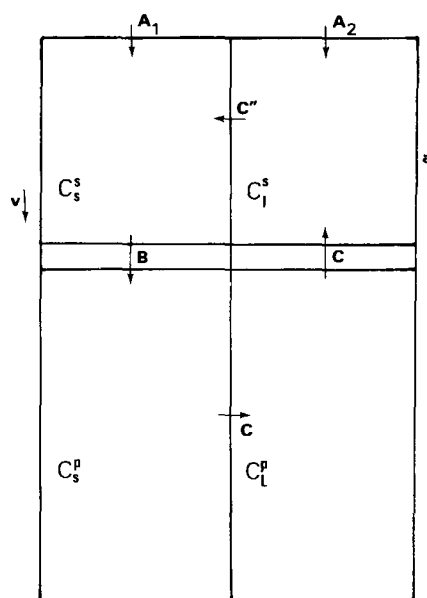


Figure 4. Modèle en boîtes du système sédiment solide-eau interstitielle.

Nous pouvons alors calculer la constante de vitesse de la réaction d'oxydation en appliquant le modèle des boîtes à chacune des carottes étudiées ; pour les sédiments argilo-calcaires du Bassin Angolais (campagne WALDA), on peut estimer $k = 2.10^{-8} \text{ 1. sec}^{-1} . \text{g}^{-1}$; cette valeur est un peu plus faible que la valeur trouvée au laboratoire, mais l'ordre de grandeur est le même ; KORNPROBST et MICHARD (en préparation). On peut également déterminer la grandeur et le sens des échanges de manganèse dissous entre la mer et les eaux interstitielles. Dans les régions où le cycle a son maximum

d'efficacité, le sens de l'échange est variable ; dans les régions côtières, où la zone oxydée est très mince, le sédiment recrache dans la mer des quantités importantes de manganèse dissous ; dans les grands fonds du Pacifique central, c'est au contraire l'océan qui fournit du manganèse au sédiment. Certaines carottes présentent une zone de diffusion du manganèse dissous suffisamment longue pour que l'on puisse estimer le coefficient de diffusion de Mn^{2+} dans le milieu. C'est en particulier le cas d'une carotte de l'Arctique par LI et al. (1969), et sur laquelle nous avons pu estimer le coefficient apparent $D = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

3. MODÈLE QUANTITATIF DU COMPORTEMENT DU MANGANÈSE A L'INTERFACE EAU-SÉDIMENT

Avec les données ainsi obtenues, nous avons repris le modèle théorique élaboré il y a quelques années, MICHARD (1969), alors que les données expérimentales étaient beaucoup moins abondantes. Compte tenu des simplifications extrêmes faites dans ce modèle, on peut, avec les résultats acquis, réduire la résolution mathématique. En particulier, on peut calculer la concentration maximale de manganèse dans une carotte par l'expression approximative suivante :

$$C_s^{\max} = (C_s^{\det} + C_m \sqrt{kD/v}) (1 + (D\alpha/vh)) \quad (1)$$

où C_s^{\det} représente la concentration de Mn dans la phase détritique arrivant sur le fond ; C_m la concentration de Mn^{2+} dans l'eau de mer ; k , la constante de vitesse de réaction d'oxydation ; D le coefficient de diffusion de Mn^{2+} ; v , la vitesse de sédimentation ; α le rapport des concentrations de Mn dans la solution et dans le solide ; h la hauteur de la zone intermédiaire entre milieu oxydant et milieu réducteur.

Quand v est moyen (10^{-10} cm/sec) et h est petit (qq cm), comme c'est le cas dans le Bassin Angolais, le "cycle" joue à plein. L'expression (1) devenant :

$$C_s^{\max} \approx C_s^{\det} (1 + (D\alpha/vh))$$

on voit que l'effet du cycle se traduit par une multiplication de la concentration. Le facteur multiplicatif atteint la valeur 10 dans le Bassin Angolais, et doit pouvoir dépasser 100 dans des conditions particulièrement favorables.

Dans le Pacifique Central, v est très faible, mais h est très grand (sans doute plusieurs mètres), on arrive alors à l'équation simplifiée :

$$C_s^{\max} \approx C_s^{\det} + C_m \sqrt{kD/v}$$

qui met en évidence la quantité de manganèse passant à l'état solide par oxydation du manganèse dissous de l'océan. Pour faire une estimation des teneurs pouvant être ainsi atteintes, il faut

tenir compte du fait que l'oxydation se produit dans les premiers centimètres du sédiment et que le coefficient de diffusion peut être nettement plus élevé que celui que nous avons estimé. Dans ces conditions, on peut envisager des teneurs dépassant 20 %.

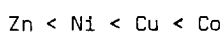
Ainsi, comme l'avaient déjà souligné BONATTI et al. (1972), nous pensons qu'il ne faut pas opposer origine marine et origine "interstitielle" du manganèse nécessaire à l'alimentation des formations ferro-manganesifères. Si pour certains nodules du Pacifique, le manganèse marin est certainement plus important que le manganèse interstitiel, il a été démontré par CALVERT et PRICE (1970) que les nodules côtiers étaient alimentés par les eaux interstitielles ; il peut en être de même pour ceux des zones hémipélagiques.

4. LES ELEMENTS TRACE DANS LES NODULES DE MANGANÈSE

Nous ne ferons que rappeler ici un certain nombre de résultats permettant de discuter de l'origine des éléments contenus dans les formations ferro-manganésifères.

4.1. Éléments de transition

Des études statistiques semblent montrer une corrélation entre Mn, Ni, Cu et Zn d'une part, entre Fe et Co d'autre part ; cette association a été observée à petite échelle à l'aide d'une microsonde (CRONAN et TOOMS, 1969). BURNS (1965) a expliqué l'association Fe-Co par une coprécipitation des hydroxydes trivalents. Toutefois, ces corrélations ne sont pas générales : nous avons pu observer dans un gros nodule et à l'échelle du millimètre une association Mn-Ni-Co. Une étude thermodynamique montre que l'oxydation des ions Co^{2+} de l'eau de mer est peut-être possible si l'on envisage la formation d'une solution solide $(\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_3$, et paraît très improbable pour une solution $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$. Enfin, les études des propriétés adsorbantes des bioxydes de manganèse ont montré que pour la plupart des variétés, le cobalt était fixé préférentiellement par rapport au cuivre et au nickel. Par des expériences d'échanges de cations, effectuées sur des nodules marins, RENARD et MICHARD (1973) et RENARD et al. (1976) ont pu comparer les affinités d'adsorption de certains ions. Dans tous les échantillons étudiés, il a été mis en évidence le même ordre :



et ceci bien que certains nodules soient riches en nickel et cuivre et que d'autres, au contraire, soient riches en cobalt. Il semble donc que les variations de composition des nodules puissent être dues à des différences de composition chimique des eaux dans lesquelles ils ont pris naissance.

4.2. Éléments des terres rares

Les nombreuses études effectuées sur la répartition des terres rares dans les nodules (EHRlich, 1972 ; BERNAT, 1972 et GLASBY, 1973) montrent qu'à l'exception du cérium, la répartition des terres rares est du type marin. Si l'on compare cette distribution avec celle que l'on peut observer dans des oxydes de fer formés à partir des "Hot Brines" de la Mer Rouge, on est conduit

à penser que l'hypothèse de la formation rapide des nodules à partir de saumures de même type demande à être étayée. Des calculs de bilan de terres rares ont d'autre part conduit BERNAT (1972) à émettre l'hypothèse que la vitesse d'accrétion mesurée dans les nodules (voir 4.3.) serait une moyenne entre des accrétions beaucoup plus rapides et des dissolutions. Certains éléments comme le manganèse seraient perpétuellement repris et remobilisés ; les autres, les terres rares par exemple, seraient incorporés à l'intérieur du sédiment lors de la dissolution du nodule.

4.3. Uranium et Thorium

Les mesures de ^{230}Th et d'uranium dans les nodules ont été faites en vue de déterminer leur vitesse de croissance (GOLDBERG et PICCIOTTO, 1965). Ces vitesses sont très lentes, de l'ordre de 2 à 10 mm/10⁶ ans. Récemment, pour rendre compte de la formation de couche de manganèse sur des objets, LALOU (1973) a repris de telles mesures et a mis en évidence des déséquilibres dans des noyaux de nodules des zones abyssales ; pour notre part, nous n'avons jamais trouvé de déséquilibre dans les noyaux (BOULAD et al., 1975). De plus, aucun argument n'a pu démontrer l'inexactitude des mesures de GOLDBERG et PICCIOTTO.

BIBLIOGRAPHIE

- Arnold J.R. et Anderson E.C. (1957), *Tellus*, 9, 28-32.
- Bernat M. (1972), Thèse, Paris.
- Berner R.A. (1964), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1497-1503.
- Berner R.A. (1971), *Principles of Chemical Sedimentology*, Mac Graw Hill.
- Bezrukov P.L. (1960), *Int. Geol. Congr. Rep. Sess. Norden*, 21, 39-49.
- Bischoff J.L. et Ku T.L. (1971), *J. Geol. Petrol.*, 41, 1008-1017.
- Bonatti E. et Nayidu Y.B. (1965), *Am. J. Sc.*, 263, 17-39.
- Bonatti E., Fischer D., Joensuu O. et Rydell H. (1971), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 189-201.
- Bonatti E., Kraemer T. et Rydell H. (1972), *Classification and Genesis of the Submarine Iron-manganese deposits* (D.R. Horn Ed.), 149-166.
- Boulard A.P., Condomines M., Bernat M., Michard G. et Allègre C.J. (1975), *C.R. Acad. Sc. Paris*, 280, 2445-2448.
- Broecker W.S., Gerard R., Ewing W.M. et Heezen B.C. (1960), *J. Geophys. Res.*, 65, 2903-2931.
- Broecker W.S. (1962), *The Sea* (M. Hill Ed.), 88-108, Interscience.
- Burns R.G. (1965), *Nature*, 205, 99.
- Calvert S.E. et Price N.B. (1970), *Contr. Mineral. Petrol.*, 29, 215-233.
- Calvert S.E. et Price N.B. (1972), *Earth Planet. Sc. Letters*, 16, 245-249.
- Craig H. (1957), *Tellus*, 9, 1-17.
- Crerar D.A. et Barnes H.L. (1974), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 279-300.
- Cronan D.S. et Tooms J.S. (1969), *Deep-Sea Res.*, 16, 335-359.
- Ehrlich H.L. (1972), *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, (D.R. Horn, Ed.), 63-70.
- Goldberg E.D. et Picciotto E. (1965), *Science*, 128, 1003.
- Glasby G.P. (1973), *Interuniv. Progr. Res. on Fe-Mn Dep. on the Ocean Floor*, 137-169.
- Grimaud D. et Michard G. (1974), *Mar. Chem.*, 2, in press.
- Hartmann M. (1964), *Meyniana*, 14, 3-20.
- Hem J.D. (1963), *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 475 C, 216-217.
- Hem J.D. (1964), *U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper*, 1667 B.
- Horn M.K. et Adams J.A. (1966), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 279-298.
- Kornprobst C., Boulègue J. et Michard G. (1973), *C.R. Acad. Sc. Paris*, 276, 145-148.
- Krauskopf K. (1956), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9, 1-33.

- Ku T.L. et Broecker W.S. (1969), *Deep-Sea Res.*, 16, 625-627.
- Lalou C. (1973), *Rapport final sur le contrat CNEXO 73/697.*
- Li Y.H., Bischoff J.L. et Mathieu G. (1969), *Earth Planet. Sc. Letters*, 7, 265-270.
- Liss P.S., Herring J.R. et Goldberg E.D. (1973), *Nature*, 242, 108-109.
- Lynn D.C. et Bonatti E. (1965), *Mar. Geol.*, 3, 457-474.
- Michard G. (1969), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 269, 1811-1814.
- Michard G. (1971), *J. Geophys. Res.*, 76, 2179-2186.
- Michard G. et Faucherre J. (1964), *C.R. Acad. Sc. Paris*, 259, 1171-1174.
- Michard G., Grimaud D. et Renard D. (1971), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 273, 1895-1898.
- Michard G., Grimaud D. et Lavergne D. (1974), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 278, 3157-3160.
- Morgan J.J. (1967), *Principles and Application of Water Chemistry* (Faust et Hunter eds.), 561-624, J. Wiley.
- Piper D.Z. (1974), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1007-1022.
- Presley B.J., Brooks R.R. et Kaplan I.R. (1967), *Science*, 158, 909-910.
- Renard D. et Michard G. (1973), *C.R. Acad. Sc. Paris*, 277, 749-752.
- Renard D., Michard G. et Hoffert M. (1976), *Mineralium Deposita*, in print.
- Stumm W. et Morgan J.D. (1970), *Aquatic Chemistry*, J. Wiley.
- Turekian K.K. (1969), *Handbook of Geochemistry*, (Wedepohl ed.), Springer.
- Van der Weijden C.H., Schuilling R.D. et Das H.A. (1970), *Mar. Geol.*, 9, 81-99.

Imprimé par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Avril 1977

ISSN 0339 - 2899

Toute demande de cette publication devra être adressée à la

*SECTION DOCUMENTATION (BNDO)
CENTRE OCEANOLOGIQUE DE BRETAGNE
B.P. 337 - 29273 BREST Cédex*