Oxyde de Mn Textures

Arc insulaire

Mn oxide

Textures Island arc

# Hydrothermalisme Mise en évidence d'un dépôt manganésifère hydrothermal Hydrothermal deposit du Pliocène supérieur dans l'arc externe des Petites Antilles (Banc Bertrand)

	<ul> <li>Philippe BOUYSSE <sup>a</sup>, Jung-Keuk KANG <sup>a*</sup>, Alexandre KOSAKEVITCH <sup>b</sup>, Elisabeth LALLIER-VERGÈS <sup>c**</sup></li> <li><sup>a</sup> Département Géologie Marine, Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), BP n° 6009, 45060 Orléans Cedex, France [Groupement d'Intérêt Scientifique Océanologie et Géodynamique, Brest].</li> <li><sup>*</sup> Adresse actuelle : Korean Ocean Research and Development Institute, P.O. Box 29, Panwol Ind., 171-14, Korea.</li> <li><sup>b</sup> Département Exploration Minière, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BP n° 6009, 45060 Orléans Cedex, France.</li> <li><sup>c</sup> Laboratoire de Géochimie des roches sédimentaires, Unité Associée (UA) 723, bât. 504, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France.</li> <li><sup>**</sup> Adresse actuelle : Laboratoire de Géologie de la matière organique, UA n° 724, Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex, France.</li> </ul>
	Reçu le 20/9/85, révisé le 7/7/87, accepté le 20/7/87.
RÉSUMÉ	Un encroûtement d'oxyde de manganèse, dragué sur les pentes d'un haut-fond (guyot) situé au N.NE de la Guadeloupe, présente, dans son ensemble, des caractères qui lui confèrent une origine hydrothermale très probable. Cette conclusion s'appuie en premier lieu sur une analyse texturale approfondie de l'échantillon, mais aussi sur des critères minéralogiques (tectomanganate à 10 Å) et géochimiques (faibles teneurs en Ni, Cu, Co, Zn, Pb et terres rares, et allure du spectre des terres rares). Ce concrétion- nement enveloppé dans un mince cortex ferromanganésifère d'origine marine franche, renferme en outre des remplissages de micrite, une passée pyroclastique et un dépôt de sulfate de Mg et Al. L'inclusion de foraminifères a permis d'attribuer un âge d'environ 3 Ma (Pliocène supérieur) à la phase d'activité hydrothermale, c'est-à-dire plus d'une vingtaine de millions d'années après l'extinction de l'activité volcanique à cet endroit de l'arc insulaire des Petites Antilles (arc externe). La genèse de cet encroûtement ne semble pas être liée au fonctionnement de l'arc volcanique interne situé à une cinquantaine de km à l'ouest, qui lui est contemporain; elle pourrait, en revanche, avoir été induite par des circulations d'eau de mer à travers un réseau de fractures, dans un contexte de forte sismicité. La remobilisation des éléments chimiques de l'armature volcanique du haut-fond s'est probablement exercée à partir de formations déjà hydrothermalisées lors de l'activité volcanique de l'arc externe. On insiste sur l'intérêt d'utiliser l'approche texturale lors d'études de concrétionnements de fer et/ou de manganèse.
ABSTRACT	Hydrothermal manganese deposit of upper Pliocene age from the Lesser Antilles outer arc (Bertrand bank)
	A manganese oxide encrustation (2.5 kg) was dredged, in an island arc setting, downslope of Bertrand bank, a seamount culminating at 70-m depth and located NNE of Grande-Terre, Guadeloupe, and SE of Antigua, West Indies. A thorough textural analysis indicated a rhythmic precipitation and growth polarity as well as mineralogical (10 Å tektomanganate) and geochemical (low concentrations of Ni, Cu, Co, Zn, Pb and REE) criteria, point to a submarine hydrothermal origin

for most of the sample. The crust was coated with a fine ferromanganese oxide cortex deposited in a "normal" oceanic environment; it also included micritic fillings, a main pyroclastic zone near the top of the crust, and a Mg-Al sulphate deposit.

Planktonic foraminifera coeval with the precipitation of the manganese oxide indicate an age of ca. 3 m.y. (upper Pliocene); *i. e.*, more than 20 m.y. after the cessation of the volcanic activity of the Lesser Antilles outer arc that was responsible for the buildup of the Bertrand seamount. Furthermore, the genesis of the crust is not linked to the activity of the contemporaneous inner arc (Miocene to Present), particularly of its nearmost segment (Basse Terre, Guadeloupe-Montserrat) located about 50 km to the West. We suggest that the manganese oxide is the result of convective circulation of sea water through a faulted system occurring in an area of intense seismic activity. The remobilization of chemical elements (Mn, S, *etc.*) within the seamount volcanic core has probably affected a substratum that was still hydrothermally altered during the previous volcanic activity of the outer arc.

We should like to lay stress on the interest in using textural analysis for Fe/Mn oxide investigations.

Oceanol. Acta, 1987, 10, 4, 375-386.

## INTRODUCTION

Dans le cadre du programme Arcante, dirigé par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et consacré à l'étude géologique et structurale de l'Est-Caraïbe (arc insulaire des Petites Antilles et ride d'Aves), l'étude de croûtes d'oxydes métallifères révélé les traces d'une importante activité а hydrothermale « récente » (Kang, 1984; Kang, Kosakevitch, 1986). Celle-ci s'étend principalement au flanc Caraïbe (occidental) de l'arc interne des Petites Antilles, caractérisé par un volcanisme actif depuis le Miocène inférieur. Cette activité s'étend également dans des domaines situés en dehors de toute influence volcanique récente : la ride d'Aves (arc fossile lié à l'histoire mésozoïque de l'Est-Caraïbe) et le banc Bertrand sur l'arc externe.

La présente note est consacrée plus particulièrement aux encroûtements pliocènes du banc Bertrand situés sur un arc éteint depuis le milieu de l'Oligocène.

Dans cet article, nous utilisons le terme « thalassique », à la place des diverses adaptations du terme anglosaxon « hydrogenous », suite à la discussion présentée dans Kang et Kosakevitch (1986).

# SITUATION ET CONTEXTE GÉOLOGIQUE

Le concrétionnement d'oxyde de Mn (station 89D) a été dragué au cours de la campagne Arcante 1 (décembre 1977-janvier 1978) vers le bas du flanc nordouest du banc Bertrand, entre -550 et -500 m ( $\varphi = 16^{\circ}39'5$  N; G = 61°36'3 W).

Le banc Bertrand est un petit mont sous-marin (guyot) situé à une quinzaine de km au nord de la partie septentrionale de Grande-Terre de Guadeloupe et à 45 km dans le sud-sud-est d'Antigua (fig. 1). Il fait partie de cet alignement d'îles et de hauts-fonds qui court depuis le nord de la Martinique jusqu'à Anguilla (tout au nord de l'archipel des Petites Antilles) et qui



#### Figure 1

Situation du banc Bertrand dans les Petites Antilles. La position du dragage 89D est marquée par un astérisque; juste en-dessous, emplacement du profil sismique P24; isobathes: 0,2, 1, 2, 3, 4 et 5 km; triangle noir : jaillissement hydrothermal de 1843 au-dessus du banc Colombie. En encart : l'arc insulaire des Petites Antilles et ses arcs externe (tireté) et interne (ligne continue); 1 : Grenadines, 2 : Martinique, 3 : Saint-Barthélemy, 4 : Saint-Martin, 5 : Anguilla. Location of Bertrand bank in the Lesser Antilles. Dredge haul 89D is marked with a star; just below, location of seismic profile P24; isobaths: 0.2, 1, 2, 3, 4, and 5 km; black triangle: hydrothermal event of 1843 above Colombie bank. Inset: the Lesser Antilles arc with its outer (dashed) and inner (continuous line) arcs; 1: Grenadines, 2: Martinique, 3: Saint-Barthelemy, 4: Saint-Martin, 5: Anguilla. caractérise ce que l'on nomme l'arc externe. On rappellera que l'arc insulaire des Petites Antilles a acquis les grandes lignes de sa configuration « moderne » à partir de l'Éocène, par subduction de la croûte océanique atlantique sous le rebord oriental de la plaque caraïbe (cf. Bouysse, 1984). L'arc externe a fonctionné du début de l'Éocène jusqu'au milieu de l'Oligocène. Cette disposition, par suite de l'interaction de rides asismiques atlantiques avec la subduction, s'est modifiée et la ligne volcanique, après une phase de rémission, a « sauté » vers l'ouest (dans la moitié nord de l'archipel) pour former l'arc interne, encore en activité à l'heure actuelle. Les chaînons de l'arc externe subsident et sont plus ou moins recouverts par des assises calcaires néogènes, ce qui justifie l'appellation d'Antilles calcaires (Limestone Caribbees) pour les jalons encore émergés de cet alignement.

Le banc Bertand, qui culmine vers -70 m, se dresse à 400-500 m au-dessus des fonds marins relativement plats qui l'environnent, sauf à l'Est où l'on passe insensiblement aux grandes pentes du glacis nord-oriental de la ride des Petites Antilles (*cf.* Bouysse, 1979). L'isobathe des 200 m délimite grossièrement une terrasse sous-marine d'une vingtaine de km<sup>2</sup>. Un profil sismique de la campagne *Arcante* 1 (P24, fig. 2), orienté sensiblement E-W et passant à 4 km au sud du dragage, illustre la structure de ce haut-fond.

On y voit en effet tout le cœur de l'édifice donnant une image acoustique très diffractante que l'on attribue au substratum volcanique. Sur le versant SW de la coupe sismique, on observe le socle en position subaffleurante. L'entablement est constitué de formations sédimentaires d'épaisseur variant entre 50 et 150 m, formées vraisemblablement, comme partout ailleurs dans la région, de calcaires plio-pléistocènes.

Le dragage 89D, situé en contre-bas de ce relief (Andreieff et al., 1979), a ramené différents blocs qui constituaient, d'après les cotes du dragage, des éboulis provenant d'assises sous-jacentes à la partie sommitale du haut-fond. Il s'agit de 50 kg de biomicrosparites grossières ferrugineuses à fréquents foraminifères benthiques (amphistégines, planorbulinidés, ...), algues abondantes, rares polypiers et brachiopodes, souvent recouverts d'oxydes de Mn. On trouve également dans ces calcaires de faibles quantités de pyroclastes monominéraux provenant de retombées distales de cendres émises par les volcans de l'arc interne. Il s'agit d'un faciès typique de plateforme peu profonde et l'association des foraminifères planctoniques relativement rares que ces calcaires renferment, permet de leur attribuer un âge pliocène probable.

Parmi ces blocs, figure un concrétionnement massif d'oxydes de Mn, qui fait l'objet du présent travail, provenant lui aussi indiscutablement du relief.

Le fragment de croûte étudié est un bloc consolidé d'environ 2,5 kg, mesurant  $20 \times 12,5 \times 7,5$  cm. Il a une forme dissymétrique présentant une face aplatie sur toute sa longueur et, sur le côté opposé, une surface bombée, irrégulière. Sur cette dernière sont distribués des organismes sessiles, ce qui permet de penser que le bloc reposait sur le fond par sa face aplatie.



#### Figure 2

Profil de sismique réflexion (P24) interprété recoupant le banc Bertrand. Échelles verticales : à gauche, temps-double en secondes; à droite, profondeur d'eau, en mètres. Le dragage 89D a été effectué 4 km plus au nord, vers 500-550 m de profondeur. On notera l'opposition entre le substratum volcanique, diffractant, et le recouvrement sédimentaire; ligne trait-point : toit du substratum; pointillés : premier multiple du fond de la mer. Pour la localisation, voir figure 1. Line drawing of a seismic reflection profile (P24) across Bertrand bank. Vertical scales: to the left, two-way travel time in seconds; to the right, water depth in metres. Dredge haul 89D was carried out some 4 km northwards, at ca 500-550 m water depth. Note the contrasted diffracting pattern of the volcanic basement with regard to the sedimentary cover; dashed-dotted line: top of the volcanics; dotted line: first sea-bottom multiple. For location, see Figure 1.

## ORGANISATION LITHOLOGIQUE ET TEXTU-RALE DE L'ÉCHANTILLON

La masse principale de l'échantillon étudié est constituée d'empilements de strates concrétionnaires d'oxyde de manganèse, les réseaux poreux étant comblés de micrite compacte (fig. 3).





#### Figure 4

Strate pyroclastique (en haut) surmontant les strates concrétionnaires de todorokite. Plages gris clair: calcite remplissant les pores; grains noirs: cristaux de titanomagnétite; (MEB, électrons rétrodiffusés). Pyroclastic layer (top) underlain by concretionary todorokite. Light grey areas: pores filled with micrite; black grains: titanomagnetite crystals (SEM, back-scattered electrons).

Ce dépôt est très fossilifère et contient, en inclusions, des éléments pyroclastiques monominéraux (titanomagnétite peu ou non martitisée, plagioclase et pyroxène), noyés dans la masse de l'oxyde de manganèse ou dans la micrite.

Dans une strate bien individualisée, les pyroclastes deviennent abondants et aux éléments monominéraux s'associent alors quelques fragments de roche, généralement très altérés. Cimentés par un oxyde de Mn assez compact, les pyroclastes confèrent à cette strate un aspect microbréchique (cf. fig. 4, en haut).

Le fragment étudié ne révèle ni le substrat, ni la surface supérieure de la formation manganésifère originelle. Cependant, son organisation texturale permet de reconstituer la polarité du dépôt encroûtant. En effet, les centres de concrétionnement d'une strate donnée sont disposés le long de la surface botryoïdale de la strate sous-jacente. A partir de ces centres se développent des concrétionnements qui, au début, ont un aspect dendritique, puis s'épaississent vers l'extérieur et fusionnent avec les individus concrétionnaires voisins pour former une strate continue à surface mamelonnée (fig. 5; texture idéalisée : fig. 6).

La conformité entre la distribution des centres de croissance et la configuration des botryoïdes sous-jacents montre qu'il s'agit de dépôts successifs d'oxyde de manganèse. Dans cette séquence lithologique, la strate microbréchique à pyroclastes constitue le dernier épisode représenté sur le fragment étudié.

La base de la strate microbréchique est, par endroits, marquée par un lit microscopique discontinu d'argile

localement surmontée de quelques traces d'oxyde ferromanganésifère.

Toute la surface externe du bloc et la surface de certains des pores internes (actuellement tous comblés de carbonate) sont recouvertes d'une pellicule submillimétrique d'oxyde ferro-manganésifère, à aspect comparable aux dépôts thalassiques courants.



#### Figure 5

Empilement caractéristique des strates concrétionnaires de todorokite fibro-radiée (en clair). Les pores sont comblés par de la calcite microcristalline (gris); (lumière réfléchie).

Typical pattern of concretionary todorokite layering (pale). Pores are filled with micrite (grey); (reflected light).



Figure 6

Schéma d'une section d'une strate concrétionnaire de todorokite fibro-radiée.

Diagram showing the growth pattern of a concretionary todorokite laver.

## ÉTUDE MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE

### Oxyde de Mn

Au microscope métallographique, l'oxyde de Mn présente de nettes variations de cristallinité. En effet, à la base de chaque couche d'oxyde de Mn, les concrétionnements sont généralement optiquement isotropes et l'anisotropie apparaît, puis augmente vers leur partie externe (fig. 5). Une telle évolution traduit une diminution de la sursaturation du milieu nourricier.

Les diagrammes de diffraction des RX effectués sur des poudres de plusieurs prélèvements ponctuels de cet oxyde (Pillard, laboratoire des RX, BRGM) sont caractéristiques d'une todorokite bien cristallisée, sans traces apparentes d'autres oxydes de Mn.

Au microscope électronique à transmission (MET Phillips 300, ERA 841, Laboratoire de Cristallographie de l'Université d'Orléans), les oxydes de manganèse qui constituent la partie externe de ces couches, se présentent sous la forme de cristaux tabulaires d'une dimension moyenne de  $0,1 \mu m$ , allongés selon l'axe *b* (fig. 7*a*), montrant les mâcles à 120° des plans (001) et (100) caractéristiques de la todorokite (Perseil, Giovanoli, 1982).

Le diagramme de diffraction électronique obtenu perpendiculairement à l'axe a (fig. 7 b), montre une surstructure en tunnel, typique des tectomanganates à 10 Å de la famille des todorokites (Chuckhrov *et al.*, 1978; 1979) que d'autres auteurs observent directement en microscopie à haute résolution (Turner, Buseck, 1981; Siegel, Turner, 1983).

Les analyses chimiques ponctuelles (microsonde électronique CAMEBAX, Laboratoire de Minéralogie, BRGM) des plages d'oxydes les mieux cristallisées révèlent qu'il s'agit d'une todorokite magnésienne (tab. 1 : 1-2),  $Mg^{2+}$  entrant en substitution de  $Mn^{2+}$  (Burns *et al.*, 1983). Les analyses montrent des abaissements des teneurs en Mn, Mg et K dans les variétés d'oxydes





*a* : cristaux tabulaires de todorokite où apparaissent les plans de clivage (001) et (100) se coupant à  $120^{\circ}$  (MET). *b* : diagramme de diffraction électronique de la todorokite.

a: tabular crystals of todorokite; the (001) and (100) cleavage planes display a typical 120° intersection (TEM). b: electronic diffraction pattern of todorokite.

#### Tableau 1

Valeurs moyennes de microanalyses ponctuelles des minéraux observés (microsonde électronique CAMEBAX, BRGM). n = nombre d'analyses ponctuelles moyennées; éléments en traces : valeurs semi-quantitatives. 1-2 : Todorokite; 1 : analyses représentatives; 2 : moyenne générale; abaissement des teneurs lié à la porosité et aux impuretés de Si et Al. 3 : Oxyde de Fe-Mn (thalassique) : très forte dispersion des teneurs en Fe et Mn (*cf.* fig. 9, cercles noirs). 4 : Smectite ferrifère. 5 : Calcite (micrite) : teneurs en Mg variant de 0 à 5%. 6 : Titanomagnétite. 7 : Plagioclase zoné : Na<sub>2</sub>O variant de 2,5 à 6,5%. 8 : Pyroxène. 9 : Sulfate de Al-Mg.

Microprobe average composition of studied minerals (CAMEBAX microprobe, BRGM). n=number of analyses; trace elements: semi-quantitative values. 1-2: Todorokite; 1: typical analyses; 2: average; porosity and Si-Al impurities reduce the concentrations. 3: Fe-Mn oxide (thalassic): very strong dispersion of Fe and Mn values (cf. Fig. 9, black circles). 4: Fe-smectite. 5: Calcite (micrite): MgO ranging from 0 to 5%. 6: Titanomagnetite. 7: Zoned plagioclase: Na<sub>2</sub>O ranging from 2.5 to 6.5%. 8: Pyroxene. 9: Al-Mg sulphate.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnO			-	-	-	0,23	0,61	0,22	0,71	-
MnO <sub>2</sub>		68,85	64,05	16,99	0,41	-	-	-	_	0,42
FeO		_	-	-	_	0,07	35,85	0,40	9,50	-
Fe,Oa		0,34	0,54	40,90	28,67	-	44,43	-	-	0,38
TiÔ,		0,07	-	0,80	0,00	0,02	10,25	0,02	0,44	0,10
SiO <sub>2</sub>		2,02	-	8,73	43,15	0,30	0,12	53,02	51,62	0,93
Al2O3		2,47	-	5,28	8,67	0,15	3,72	29,06	2,20	24,06
CaO		1,02	1,23	1,48	0,45	55,15	0,08	12,08	19,84	0,06
MgO		6,10	5,45	3,05	3,37	2,60	2,56	0,04	14,61	31,86
Na <sub>2</sub> O		0,85	-	0,37		0,03	0,01	4,19	0,24	2,37
K <sub>2</sub> Õ		1,86	1,11	0,54	4,56	0,27	0,85	1,01	0,93	0,98
P.O.		-	-	-	_	-		0,00		0,09
SO <sub>1</sub>		-	-	-	-	-		0,00	-	16,80
Cl		0,32	17	*1,26	-		0,01	0,00	0,00	1,05
Total 9	2/2	83,90	72,38	78,82	89,28	58,82	99,20	100,04	99,16	79,10
n		8	57	10(*=4)	5	9	3	10	5	9
	Ni	42	8	3 263	-	195	-		-	176
	Cu	22	.5	87		10	-	÷ .	-	288
$\begin{array}{c c} K_2 \hat{O} \\ P_2 O_5 \\ SO_3 \\ Cl \\ Total % \\ n \\ \end{array} \\ ppm & \begin{array}{c} N \\ C \\ C \\ Z \\ P \\ P \end{array}$	Co	7	6	1 100	_	. 145	-	<u></u> 2	-	138
ppm	Zn	40	6	327	-	350	-	<u> </u>	_	222
	Pb	26	265			0	-			0
	Ba	7 39	7	827	÷: 2	80		÷	-	258
n			6	3	+4.5	2		<del>.</del>	-	5

#### Tableau 2

Analyse des terres rares (en ppm) sur la todorokite correspondant aux microanalyses ponctuelles 1 et 2 du tableau 1.

REE concentrations (ppm) in the todorokite corresponding to microprobe analyses 1 and 2 in Table 1.

La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
14,6	60,8	15,2	3,06	0,7	0,5	2,15	0,41

les moins bien cristallisées, les rapports Mg/Mn et K/Mn restant globalement constants.

Les terres rares ont été dosées par activation neutronique (Laboratoire d'Analyses par Activation, Pierre Süe, Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) - Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) - Centre d'Études Nucléaires (CEN), Saclay). Ces dernières, tout comme Ni, Cu et Zn, sont présentes en faibles teneurs (tab. 2). Le profil de la courbe de distribution des terres rares exprimées par rapport à la moyenne des « shales » (Piper, 1974), présente un enrichissement en terres rares lourdes et une anomalie positive en cérium (fig. 8).



#### Figure 8

Courbes de distribution des teneurs en terres rares, normalisées par rapport aux shales. 1 : todorokite, banc Bertrand (cette étude); 2 : concrétion hydrothermale de la zone Famous (éch. 23-12 in: Bonnot-Courtois, 1981); 3 : croûte hydrothermale (birnessite) des Galapagos (Corliss et al., 1978); 4 : mélange théorique constitué à parts égales de basalte tholéilitique et d'eau de mer ( $\times 10^7$ ) (Bonnot-Courtois, 1981); 5 : croûte enfouie d'oxyde de Mn hydrothermal, Pacifique-Sud (Stoffers et al., 1985); 6 : niveaux d'oxydation du Mn hydrothermal enfoui, Pacifique-Sud (Stoffers et al., 1985); 7 : croûtes Fe-Mn (thalassiques) de la zone TAG (Toth, 1980).

REE shale-normalized patterns. 1: todorokite, Bertrand bank (this paper); 2: hydrothermal concretion of Famous zone (sample 23-12 in: Bonnot-Courtois, 1981); 3: hydrothermal crust (birnessite) in the Galapagos (Corliss et al., 1978); 4: theoretical mixture of 1/2 tholeiitic basalt and 1/2 seawater ( $\times 10^7$ ) (Bonnot-Courtois, 1981); 5: burried hydrothermal Mn crust, South-Pacific (Stoffers et al., 1985); 6: oxidation layers of burried hydrothermal Mn, South-Pacific (Stoffers et al., 1985); 7: Fe-Mn crusts (thalassic) of TAG zone (Toth, 1980).



Figure 9

Variation des teneurs en Fe et en Mn dans les oxydes ferromanganésifères et les limonites, d'après les microanalyses ponctuelles. Cercles noirs: encroûtement thalassique tardif, composition moyenne (cf. tab. 2, n° 3); triangles: oxyde Fe-Mn ancien (associé à de la nontronite); cercles blancs: fragment de croûte limonitique ancienne, remaniée dans de la todorokite; carrés: pseudomorphoses limonitiques dans la strate pyroclastique.

Fe and Mn distribution in Fe-Mn oxides (microprobe data). Black circles: late thalassic crust, average composition (cf. Tab. 2, n° 3); triangles: early Fe-Mn oxide (close to nontronite); open circles: early limonitic crust fragment reworked in todorokite; squares: limonitic pseudomorphs in the pyroclastic layer.

#### Oxyde Fe-Mn

Cet oxyde constitue le dépôt submillimétrique qui recouvre la surface de l'échantillon et celle de certains pores internes. Il est optiquement isotrope et présente une texture de dépôt colloïdal.

Sa composition chimique (tab. 1 : 3) indique la présence d'impuretés silicatées (Si, Al, ...). La distribution relative des teneurs en fer et en manganèse de ces oxydes (fig. 9) est hétérogène : d'un oxyde ferromanganésifère de rapport  $Mn/Fe \simeq 2$ , on passe à un oxyde de fer





Oxyde Fe-Mn présentant une remobilisation périphérique tardive du Mn. 1: todorokite; 2: oxyde Fe-Mn; 3: oxyde de fer résiduel; 4: remplissage calcitique du pore; 5: pyroclastes.

Fe-Mn oxide showing a late Mn remobilization. 1: todorokite; 2: Fe-Mn oxide; 3: residual Fe oxide; 4: micritic filling of pore; 5: pyroclasts.





#### Figure 11

Cristallisations lamellaires de sulfate de Mg et Al (gris), postérieur à la todorokite (blanc), (MEB). a: sulfate pseudomorphosant entièrement (au centre) ou partiellement (en haut à gauche) des cristaux de plagioclase et remplissant les fissures tardives. b: sulfate remplaçant un test de foraminifère et remplissant des fissures tardives; plages gris-clair : calcite, probablement postérieure au sulfate. Lamellar Mg - Al sulphate (grey) subsequent to the todorokite (white), (SEM). a: sulphate replacing entirely (centre) or partly (top left) pla-

gioclase crystals, and filling late cracks. b: sulphate replacing a foraminiferal test, and filling late cracks; light-grey areas: calcite, probably subsequent to sulphate.

pratiquement dépourvu de Mn. Ce dernier, caractéristique des encroûtements de pores, s'observe en lumière transmise, à la périphérie de l'oxyde ferromanganésifère et constitue probablement une phase résiduelle consécutive à une remobilisation tardive du manganèse (fig. 10).

Les analyses soulignent également des teneurs relativement élevées en Cl, Ni, Pb et Co par rapport à la todorokite. L'ensemble des caractéristiques texturales et chimiques de cet oxyde ferromanganésifère permet de penser que le manganèse se trouve sous la forme de  $\delta MnO_2$ . Ce type de dépôt correspond donc à la précipitation directe à partir de l'eau de mer d'un colloïde de fer et de manganèse (Bonatti *et al.*, 1972; Toth, 1980).

#### Autres constituants minéralogiques

• Les remplissages de pores par de la micrite se caractérisent chimiquement (tab. 1:5) par des teneurs en MgO très variables (0 à 5%), ainsi que par de très faibles teneurs en éléments de transition.

• Dans la strate microbréchique à pyroclastes dont les analyses figurent dans le tableau 1 (6, 7, 8) on rencontre des précipitations d'un sulfate de Mg et Al (fig. 11) dont le diagramme de rayons X et la composition chimique (tab. 1 : 9) ne correspondent à aucune espèce minérale connue. Ce sulfate précipite parfois dans les fissures recoupant la todorokite, sa précipitation est donc incontestablement postérieure à celle du Mn.

• Enfin, le lit argileux microscopique discontinu, situé à la base de la strate microbréchique, présente une composition chimique de smectite ferrifère (tab. 1 : 4); celle-ci est associée à un oxyde Fe-Mn.

### Proportion des constituants

La composition chimique globale de l'encroûtement (strate microbréchique exclue) présentée dans le tableau 3, est contrôlée par les proportions de todorokite, calcite et phases ferrifères. En effet, en tenant compte des analyses chimiques ponctuelles des différentes phases minéralogiques porteuses des éléments majeurs, Mn, Fe et Ca, on peut recalculer à partir de l'analyse globale les proportions des différents constituants : todorokite, 64%; oxyde ferromanganésifère, 6%; calcite 30%.

#### Foraminifères et âge de l'encroûtement

Cet échantillon se caractérise par l'absence totale de restes fossiles d'organismes encroûtants arénacés et la relative abondance de tests de foraminifères, distribués de manière assez irrégulière. Cette observation contraste avec celles faites sur d'autres encroûtements thalassiques, notamment ceux de la ride d'Aves (Kang, Kosakevitch, 1986). L'étude micropaléontologique (Andreieff) et texturale met en évidence deux générations de foraminifères planctoniques nettement distinctes (fig. 12).

Tableau 3

Analyses chimiques globales de l'échantillon 89D (spectromètre ICP). A : échantillon moyen; B : strate microbréchique à pyroclastes. Overall chemical composition of sample 89D (ICP spectrometer). A: average sample; B: pyroclastic area.

%	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MnO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
A	1,52	1,41	2,62	0,96	43,55	16,88	3,82	1,12	0,90	0,14	0,63	25,50
B	6,41	4,0	17,0	n. d.	37,0	11,5	5,2	1,0	0,7	2,3	0,7	n. d.





#### Figure 11

Cristallisations lamellaires de sulfate de Mg et Al (gris), postérieur à la todorokite (blanc), (MEB). *a*: sulfate pseudomorphosant entièrement (au centre) ou partiellement (en haut à gauche) des cristaux de plagioclase et remplissant les fissures tardives. *b*: sulfate remplaçant un test de foraminifère et remplissant des fissures tardives; plages gris-clair: calcite, probablement postérieure au sulfate.

Lamellar Mg - Al sulphate (grey) subsequent to the todorokite (white), (SEM). a: sulphate replacing entirely (centre) or partly (top left) plagioclase crystals, and filling late cracks. b: sulphate replacing a foraminiferal test, and filling late cracks; light-grey areas: calcite, probably subsequent to sulphate.

pratiquement dépourvu de Mn. Ce dernier, caractéristique des encroûtements de pores, s'observe en lumière transmise, à la périphérie de l'oxyde ferromanganésifère et constitue probablement une phase résiduelle consécutive à une remobilisation tardive du manganèse (fig. 10).

Les analyses soulignent également des teneurs relativement élevées en Cl, Ni, Pb et Co par rapport à la todorokite. L'ensemble des caractéristiques texturales et chimiques de cet oxyde ferromanganésifère permet de penser que le manganèse se trouve sous la forme de  $\delta MnO_2$ . Ce type de dépôt correspond donc à la précipitation directe à partir de l'eau de mer d'un colloïde de fer et de manganèse (Bonatti *et al.*, 1972; Toth, 1980).

#### Autres constituants minéralogiques

• Les remplissages de pores par de la micrite se caractérisent chimiquement (tab. 1:5) par des teneurs en MgO très variables (0 à 5%), ainsi que par de très faibles teneurs en éléments de transition.

• Dans la strate microbréchique à pyroclastes dont les analyses figurent dans le tableau 1 (6, 7, 8) on rencontre des précipitations d'un sulfate de Mg et Al (fig. 11) dont le diagramme de rayons X et la composition chimique (tab. 1 : 9) ne correspondent à aucune espèce minérale connue. Ce sulfate précipite parfois dans les fissures recoupant la todorokite, sa précipitation est donc incontestablement postérieure à celle du Mn.

• Enfin, le lit argileux microscopique discontinu, situé à la base de la strate microbréchique, présente une composition chimique de smectite ferrifère (tab. 1 : 4); celle-ci est associée à un oxyde Fe-Mn.

### Proportion des constituants

La composition chimique globale de l'encroûtement (strate microbréchique exclue) présentée dans le tableau 3, est contrôlée par les proportions de todorokite, calcite et phases ferrifères. En effet, en tenant compte des analyses chimiques ponctuelles des différentes phases minéralogiques porteuses des éléments majeurs, Mn, Fe et Ca, on peut recalculer à partir de l'analyse globale les proportions des différents constituants : todorokite, 64%; oxyde ferromanganésifère, 6%; calcite 30%.

### Foraminifères et âge de l'encroûtement

Cet échantillon se caractérise par l'absence totale de restes fossiles d'organismes encroûtants arénacés et la relative abondance de tests de foraminifères, distribués de manière assez irrégulière. Cette observation contraste avec celles faites sur d'autres encroûtements thalassiques, notamment ceux de la ride d'Aves (Kang, Kosakevitch, 1986). L'étude micropaléontologique (Andreieff) et texturale met en évidence deux générations de foraminifères planctoniques nettement distinctes (fig. 12).

Tableau 3

Analyses chimiques globales de l'échantillon 89D (spectromètre ICP). A : échantillon moyen; B : strate microbréchique à pyroclastes. Overall chemical composition of sample 89D (ICP spectrometer). A: average sample; B: pyroclastic area.

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MnO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
A	1,52	1,41	2,62	0,96	43,55	16,88	3,82	1,12	0,90	0,14	0,63	25,50
В	6,41	4,0	17,0	n. d.	37,0	11,5	5,2	1,0	0,7	2,3	0,7	n. d.

et al., 1978; Lonsdale et al., 1980; Boulègue et al., 1984; Halbach, Puteanus, 1984; Lallier-Vergès, 1986). Toutefois, les teneurs en K, relativement élevées (1,86%) de K<sub>2</sub>O) n'ont été que rarement mentionnées pour ce type de minéral (Stoffers et al., 1985). Elles pourraient s'expliquer par la position de ce cation dans les tunnels de la todorokite (Turner et al., 1982). On retrouve également des teneurs élevées en potassium dans d'autres tectomanganates (hollandite; Perseil, Pinet, 1976) précipités à partir de fluides minéralisateurs tardimagmatiques (Guérin et al., 1979).

Les faibles teneurs en TR de ces oxydes sont comparables, bien que légèrement supérieures, à celles déjà mentionnées pour les dépôts de Mn hydrothermal (Moore, Vogt, 1976; Corliss *et al.*, 1978; Bonnot-Courtois, 1981; Stoffers *et al.*, 1985). Le fractionnement (enrichissement en terres rares lourdes) est également caractéristique de dépôts hydrothermaux marins (Corliss *et al.*, 1978; Hoffert *et al.*, 1980; Toth, 1980);

il est semblable à celui d'un mélange eau de mer-basalte (Bonnot-Courtois, 1981).

Cependant, dans le cas de dépôts hydrothermaux actuels, les spectres des terres rares présentent généralement une anomalie négative en cérium, traduisant le spectre des terres rares dans l'eau de mer (Høgdahl et al., 1968). Celle-ci peut être absente, voire devenir positive, lorsque ces dépôts sont restés au contact de l'eau de mer (Bonnot-Courtois et al., 1984; Stoffers et al., 1985): le fait de l'oxydation du cérium induit une surconcentration de cet élément (très peu soluble à l'état tétravalent; Ehrlich, 1968). Il est clair que, pour ce qui concerne l'échantillon étudié, le temps de contact avec l'eau de mer très important (étant donné son âge pliocène) suffit à rendre compte de l'importance de cette anomalie positive. En raison de cette augmentation de la teneur en Ce, la teneur totale en terres rares est donc plus élevée que celle des dépôts hydrothermaux actuels, sans toutefois jamais atteindre les fortes teneurs des dépôts manganésifères précipités à partir de l'eau de mer ou diagénétiques (croûtes ou nodules polymétalliques; Bonnot-Courtois et al., 1984; Clauer et al., 1984). Ainsi, la convergence des résultats texturaux, minéralogiques et géochimiques nous permet d'envisager une origine hydrothermale pour le stade I de l'encroûtement.

La présence de pyroclastes monominéraux, généralement très sporadiques mais pouvant aussi former des strates de dépôt détritique à ciment de todorokite hydrothermale, peut être attribuée à des apports provenant d'éruptions subaériennes de l'arc interne, probablement de la chaîne septentrionale de Basse-Terre de Guadeloupe ou de la moitié nord de Montserrat, actives à cette époque (cf. Bouysse et al., 1985 a et b; Maury et al., sous presse) et les plus proches du banc Bertrand. Par contre, les quelques rares fragments de roche volcanique à matrice très altérée et imprégnée d'oxyde de Mn, témoigneraient plutôt d'un remaniement d'éléments du socle éruptif altéré du guyot et, donc, de sa proximité.

L'étude du dépôt hydrothermal fait apparaître deux épisodes, d'abord une succession rythmique de venues



#### Figure 13

Essai de reconstitution de l'évolution générale de la croûte 89D. Hypothetical evolution of the 89D crust.

minéralisatrices (épisode IA), puis — lors d'un arrêt de l'activité hydrothermale — un court épisode thalassique (épisode IB). A ce dernier succède un épisode IC à sédimentation pyroclastttique, suivi d'une reprise de l'activité hydrothermale, dont les termes ultimes ne sont pas représentés sur le fragment étudié.

## Stade II

Essentiellement thalassique, il ne nous est connu que partiellement car, lorsque le bloc s'est détaché du reste de l'encroûtement, il a perdu sa couche externe qui aurait permis d'établir une séquence lithologique complète. La partie connue du stade thalassique semble devoir être divisée en deux épisodes majeurs (IIA et IIB) entre lesquels se serait produite la rupture du bloc et sa chute sur le lieu du dragage, au pied du guyot. En effet, étant donné la très forte porosité du dépôt hydrothermal (et donc sa fragilité initiale), on doit admettre que sa consolidation par comblement du réseau poreux est antérieure à sa chute et que, par conséquent, les remplissages micritiques des pores auraient précédé le dépôt de la croûte ferromanganésifère qui recouvre actuellement la surface fracturée externe

Au cours du stade IIA, la formation du sulfate de Mg et Al corrodant les feldspaths traduit l'instauration temporaire d'un milieu sulfaté qui devait être relativement peu agressif, puisque les pyroxènes et la todorokite bien cristallisée ne sont presque pas atteints. On peut supposer que la dissolution des tests de foraminifères anciens (du stade I), la remobilisation du Mn colloïdal des encroûtements thalassiques dans les pores et, peut-être, la corrosion des premiers dépôts de micrite, résultent de l'action de ce milieu sulfaté.

L'origine des solutions sulfatées, intervenant dans la première partie de l'épisode IIA, pose un problème génétique intéressant. Le caractère manifestement très tardif de ces solutions par rapport à la todorokite et, peut-être aussi, aux premiers dépôts thalassiques, rend peu vraisemblable toute attribution directe de ces solutions à une activité hydrothermale. Par contre, à titre d'hypothèse, on peut supposer que ce milieu sulfaté ait été engendré par une oxydation sous-marine de dépôts de sulfures de fer. Associés à l'armature volcanique du guyot, donc situés à faible distance, ces hypothétiques sulfures se seraient altérés suivant le schéma classique d'oxydation supergène : le fer a tendance à précipiter sous forme d'hydroxyde (ou d'oxyde) à proximité du sulfure parental, alors que le soufre oxydé forme des ions sulfate qui migrent et réagissent avec les minéraux rencontrés (ici, feldspath, calcite et oxyde de Fe-Mn colloïdal).

Rappelons que l'on connaît plusieurs indices de minéralisations sulfurées (pyrite, chalcopyrite, blende, galène) en filonnets dans les volcanites paléogènes des Petites Antilles, notamment à Saint-Martin, Saint-Barthélemy (Solomiac, 1974*a*; *b*) et aux Grenadines (Westercamp *et al.*, 1985).

Enfin, le dernier épisode thalassique (IIB) se produit après la chute du bloc au pied du banc Bertrand et consiste en un encroûtement continu d'oxyde de Fe-Mn, sans intervention d'autres processus.

## Implications géologiques

La découverte d'une activité hydrothermale sur le banc Bertrand au Pliocène supérieur est surprenante, sachant que ce dernier appartient à l'arc externe, qui a cessé toute activité volcanique à la fin de l'Oligocène inférieur. Il en résulte que cette activité hydrothermale locale est postérieure d'environ 30 millions d'années à l'arrêt du magmatisme. Par ailleurs, on ne peut pas attribuer l'origine de ces solutions minéralisatrices à un volcanisme sous-marin de l'arc externe, alors en pleine activité éruptive (cf. Natland, 1984). En effet, le segment le plus proche de cet arc, constitué par la Basse-Terre de Guadeloupe et Montserrat, se trouve à une cinquantaine de km à l'ouest du banc Bertrand. En supposant qu'un flux hydrothermal puisse conserver dans l'eau de mer une certaine individualité, la permanence des courants marins qui portent à l'ouest et font passer les eaux atlantiques dans le bassin caraïbe (Metcalf, 1976; Sigurdsson et al., 1980; Pujos et al., 1984) s'oppose catégoriquement à une telle éventualité. Une origine hydrothermale locale, hors activité éruptive, doit être considérée pour expliquer les phénomènes qui ont contrôlé la formation de l'encroûtement étudié.

Il est maintenant établi que toute la partie frontale de la moitié N de l'arc des Petites Antilles, zone à laquelle appartient le banc Bertrand, est soumise depuis le Néogène au jeu d'un réseau de fractures profondes induites par l'interaction avec la subduction de grandes rides asismiques de croûte océanique atlantique : les rides de Barracuda et de Tiburon (Bouysse, Westercamp, sous presse). Cette interaction se traduit également par une sismicité relativement forte (Dorel, 1981; Stein *et al.*, 1982).

En outre, une manifestation hydrothermale sous la forme de geyser ayant traversé une centaine de mètres de formations sédimentaires, a eu lieu lors de la plus grande crise sismique historique des Petites Antilles (1843), sur le banc sous-marin Colombie (fig. 1) (Bouysse, 1980/81; Got *et al.*, 1985), qui constitue l'équivalent méridional du banc Bertrand par rapport à la ride de Tiburon. Le banc Colombie se caractérise d'ailleurs par une fracturation intense commandée par la subduction de la ride de Tiburon. C'est donc l'action de circulations profondes d'eau de mer à travers un réseau de fractures, remobilisant les éléments chimiques de l'ancien complexe volcanique, probablement déjà hydrothermalisé par des phénomènes tardimagmatiques, qui serait à l'origine des fluides minéralisateurs de l'encroûtement étudié.

Les reconnaissances d'appareils éruptifs récents (pliopléistocènes), mais définitivement éteints, de l'arc interne des Petites Antilles (Bouysse et al., 1985 a; b) ont montré que ceux-ci avaient subi une intense altération hydrothermale, avec notamment d'épais dépôts d'oxyde de Mn, généralement en imprégnation de brèches pyroclastiques ou en encroûtements (Kang, 1984; Kang, Kosakevitch, 1986). Une telle phase hydrothermale a probablement eu lieu, aussi, au cours de l'activité du volcan du banc Bertrand au Paléogène; il n'est donc pas exclu que d'éventuels encroûtements manganésifères, enfouis sous les sédiments, aient pu fournir un stock-métal supplémentaire à l'hydrothermalisme pliocène.

Ce schéma constitue peut-être un élément de réponse à la question que se posent Yuasa et Yokota (1982) quant à la genèse de concrétions d'oxyde de Mn à signature hydrothermale qu'ils ont récoltées sur l'ancien arc insulaire d'Ogasawara (Bonin), dans l'Ouest-Pacifique, et qui est inactif depuis longtemps.

# CONCLUSION

La découverte du concrétionnement du banc Bertrand est à verser au dossier, encore peu documenté, des minéralisations hydrothermales sous-marines d'arc insulaire, plus particulièrement des encroûtements d'oxyde de Mn. Les processus minéralisateurs qui ont conduit au dépôt de l'oxyde de Mn se sont produits il y a quelque 3 millions d'années, en un endroit (arc externe) où les manifestations volcaniques avaient complètement cessé depuis près d'une trentaine de millions d'années, et alors que le front volcanique des Petites Antilles était actif à une cinquantaine de km plus à l'ouest (arc interne). Ce volcanisme éruptif a d'ailleurs été enregistré dans l'échantillon, sous forme de retombées pyroclastiques. L'activité hydrothermale du banc Bertrand, probablement induite par la forte sismicité qui caractérise cette région de l'archipel, s'est donc manifestée en dehors de tout contexte volcanique actif, mais en remobilisant certains éléments chimiques d'une formation magmatique, probablement déjà hydrothermalisée lors d'un cycle volcanique antérieur (arc externe).

De cette étude, deux points méritent en outre d'être soulignés. Tout d'abord la présence du sulfate révèle une activité du soufre, attribuée à une altération tardive de sulfures, ce qui permet de supposer que le fragment de croûte étudié pourrait représenter seulement une auréole d'un appareil hydrothermal complexe. En deuxième lieu, la découverte de l'oxyde de Mn hydrothermal et la reconstitution du mode de formation de l'échantillon, en plus de son intérêt géologique et métallogénique, nous semblent revêtir une valeur d'exemple car elles illustrent le parti important que l'on peut tirer de l'approche texturale des encroûtements.

#### Dosage des terres rares. Techniques analytiques

L'irradiation des échantillons et des étalons GSN et BEN (De La Roche, Govindaraju, 1976) se fait simultanément pendant quelques heures dans un flux de 2,8  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s. Après des attaques acides successives, a lieu une série de séparations chimiques sur résines échangeuses d'ions (Treuil *et al.*, 1973). Les étalons subissent le même traitement et le rendement de la séparation chimique est contrôlé par l'addition d'un traceur de Pr\*. La spectrométrie  $\gamma$  est effectuée sur des détecteurs Ge Li haute résolution. La précision des mesures est de l'ordre de 5% pour La, Ce, Sm, Eu, Yb et Lu et de l'ordre de 10% pour Nd et Tb. Remerciements

Nous sommes redevables à Patrick Andreieff de ses déterminations de foraminifères planctoniques sans lesquelles aucune datation de la phase hydrothermale n'aurait été possible. Nous remercions également Fabien Cesbron pour son assistance lors des études minéralogiques, Chantal Bonnot-Courtois pour son aide dans l'acquisition et l'interprétation des analyses de terres rares, et Eléna-Adriana Perseil pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, lors de discussions très fructueuses.

### RÉFÉRENCES

Andreieff P., Bouysse P., Westercamp D., 1979. Reconnaissance géologique de l'arc insulaire des Petites Antilles; résultats d'une campagne à la mer de prélèvements de roches entre Sainte-Lucie et Anguilla (Arcante 1), Bull. Bur. Rech. Géol. Min. Fr. Sect. 4, 314, 227-270.

Bonatti E., 1975. Metallogenesis at oceanic spreading centers, Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 3, 401-431.

Bonatti E., Kraemer T., Rydell H., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits, in: *Ferromanganese deposits on the ocean floor*, edited by D. Horn, Nat. Sci. Found., Washington, D.C., 149-165.

Bonnot-Courtois C., 1981. Distribution des terres rares dans les dépôts hydrothermaux de la zone Famous et des Galapagos. Comparaison avec les sédiments métallifères, *Mar. Geol.*, 39, 1-14.

Bonnot-Courtois C., Lallier-Vergès E., Clauer N., 1984. Les terres rares dans les cortèges minéralogiques de divers contextes hydrothermaux océaniques, Bull. Liaison Soc. Fr. Miner. Cristallogr., 107, 5, 88,

Boulègue J., Perseil E.-A., Bernat M., Dupré B., Stouff P., Francheteau J., 1984. A high-temperature hydrothermal deposit on the EPR near 7°N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70, 249-259.

Bouysse P., 1979. Caractères morphostructuraux et évolution géodynamique de l'arc insulaire des Petites Antilles (campagne Arcante 1), Bull. Bur. Rech. Géol. Min. Fr. Sect. 4, 3/4, 185-210.

Bouysse P., 1980/1981. Sur l'existence d'un volcan sous-marin dans l'archipel de la Guadeloupe. Commentaires sur le problème du volcanisme sous-marin historique dans l'arc insulaire des Petites Antilles, Bull. Bur. Rech. Géol. Min. Fr., Sect. 4, 1, 3-14.

Bouysse P., 1984. The Lesser Antilles island arc: structure and geodynamic evolution, *Init. Rep. DSDP*, 78A, edited by B. Biju-Duval, J. C. Moore *et al.*, US Gov. Print. Office, Washington, D.C., 339-375.

Bouysse P., Westercamp D., sous presse. Effets de la subduction de rides océaniques sur l'évolution d'un arc insulaire : l'exemple des Petites Antilles, in: Géologie de la France, BRGM éd.

Bouysse P., Baubron J.-C., Richard M., Maury R. C., Andreieff P., 1985 a. Évolution de la terminaison nord de l'arc interne des Petites Antilles au Plio-Quaternaire, Bull. Soc. Géol. Fr., 8, 1, 2, 181-188.

Bouysse P., Westercamp D., Andreieff P., Baubron J.-C., 1985 b. Le volcanisme sous-marin récent au large des côtes caraïbes des Antilles françaises. Relations avec le volcanisme à terre et évolution du front volcanique, in: Géologie de la France, vol. 1, BRGM éd., 101-114.

Burns R. G., Burns V. M., Stockman H. W., 1983. A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules, *Am. Mineral.*, 68, 972-980.

Chukhrov F. V., Gorshkov A. I., Sivtsov A. V., Berezovskaya V. V., 1978. Structural varieties of todorokite, *Inter. Geol. Rev.*, 22, 1, 75-83.

Chukhrov F. V., Gorshkov A. I., Sivtsov A. V., Berezovskaya V. V., 1979. New data on natural todorokites, *Nature*, 278, 631-632.

Clauer N., Stille P., Bonnot-Courtois C., Moore W. S., 1984. Nd-Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal Mn crusts in the Galapagos, *Nature*, **311**, 743-745.

Corliss J. B., Lyle M., Dymond J., Crane K., 1978. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40, 12-24.

De La Roche H., Govindaraju K., 1976. Nouveaux étalons géochimiques : granite GSN et feldspath FK-N, Analusis, 4, 8, 347-372.

Dorel J., 1981. Seismicity and seismic gap in the Lesser Antilles arc and earthquake hazard in Guadeloupe, *Geophys. J.R. Astron. Soc.*, 67, 679-695.

Ehrlich A. M., 1968. Rare earth abundances in manganese nodules, *Ph. D. Thesis, MIT, Massachussetts*, 1-222.

Got H., Aloisi J.-C., Inoubli H., Perret M., Mirabile L., 1985. Étude structuro-sédimentaire des marges sud et ouest de la Guadeloupe, in: *Géodynamique des Caraibes*, symposium, Paris, 5-8 février 1985, Technip éd., Paris, 161-172.

Guérin H., Brousse R., Maury R. C., 1979. Comportement du manganèse au cours de la cristallisation fractionnée de séries volcaniques alcalines, *Chem. Geol.*, 24, 83-95.

Halbach P., Puteanus D., 1984. The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas, *Earth Planet*. *Sci. Lett.*, 68, 73-87.

Hoffert M., Perseil A., Hekinian R., Choukroune P., Needham H.D., Francheteau J., Le Pichon X., 1978. Hydrothermal deposits sampled by diving saucer in transform fault "A" near 37°N on the Mid-Atlantic ridge, Famous area, Oceanol. Acta, 1, 1, 73-86.

Hoffert M., Person A., Courtois C., Karpoff A. M., Trauth D., 1980. Sedimentology, mineralogy and geochemistry of hydrothermal deposits from holes 424, 424A, 424B, 424C (Galapagos spreading center), *Init. Rep. DSDP*, 53, edited by B. R. Rosendahl, R. Hekinian *et al.*, US Gov. Print. Office, Washington, D.C., 339-375. Høgdahl O. T., Melsom S., Bowen V. T., 1968. Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water, Adv. Chem. Ser., 73, 308-325.

Kang J. K., 1984. Les encroûtements ferromanganésifères sousmarins de l'Est-Caraïbe (Petites Antilles et ride d'Aves): étude géochimique et texturale, Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Orléans, 250 p.

Kang J. K., Kosakevitch A., 1986. Étude texturale des encroûtements ferromanganésifères de l'Est-Caraïbe, Doc. Bur. Rech. Géol. Min. Fr., 118, 198 p.

Lallier-Vergès E., 1986. Micronodules de Mn et sédiments pélagiques. Caractérisation, formation, diagenèse, Doc. Bur. Rech. Géol. Min. Fr., 119, 478 p.

Lonsdale P., Burns V. M., Fisk M., 1980. Nodules of hydrothermal birnessite in the caldera of a young seamount, J. Geol., 88, 611-618.

Maury R. C., Westbrook G. K., Baker P., Bouysse P., Westercamp D., sous presse. Geology of the Lesser Antilles, in: Caribbean volume, Decade of North American Geology, Geol. Soc. Am.

Metcalf W. G., 1976. Caribbean-Atlantic water exchange through the Anegada-Jungfern Passage, J. Geophys. Res., 81, 36, 6401-6409.

Moore W. S., Vogt P. R., 1976. Hydrothermal manganese crusts from two sites near the Galapagos spreading axis, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29, 349-356.

Natland J. H., 1984. Occurrences of air-fall volcanic ash derived from the Lesser Antilles arc at leg 78A drill sites, *Init. Rep. DSDP*, 78, edited by B. Biju-Duval, J. C. Moore *et al.*, US Gov. Print Office, Washington, D.C., 369-379.

Perseil E. A., Pinet M., 1976. Contribution à la connaissance des romanéchites et des cryptomélanes, coronadites, hollandites. Traits essentiels et paragenèses, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 55, 191-204.

Perseil E. A., Giovanoli R., 1982. Étude comparative de la todorokite d'Ambollas (Pyrénées Orientales), des manganates à 10 Å rencontrés dans les nodules polymétalliques des océans et des produits de synthèse, CR Acad. Sci., Sér. II, 294, 199-202.

Piper D. Z., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1007-1022.

Pujos M., Pagliardini J. L., Steer R., Vernette G., Weber O., 1984. Influence du contre-courant côtier nord colombien sur la circulation des eaux du plateau continental; son action sur la dispersion des rejets en suspension du Magdalena, Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine, 35, 77-85. Siegel M. D., Turner S., 1983. Crystalline todorokite associated with biogenic debris in manganese nodules, *Science*, 219, 172-174.

Sigurdsson H., Sparks R. S. J., Carey S. N., Huang T. C., 1980. Volcanogenic sedimentation in the Lesser Antilles arc, J. Geol., 88, 523-540.

100

Solomiac H., 1974 a. La géologie et la métallogénie de l'île de Saint-Martin (zone française), in: Livret-guide d'excursions dans les Antilles françaises, 7<sup>e</sup> Conf. Géol. Caraïbes, Guadeloupe, 95-108.

Solomiac H., 1974 b. La géologie et la métallogénie de l'île de Saint-Barthélemy, in: Livret-guide d'excursions dans les Antilles françaises, 7<sup>e</sup> Conf. Géol. Caraibes, Guadeloupe, 109-124.

Stein S., Engeln J. F., Wiens D.A., Fujita K., Speed R.C., 1982. Subduction seismicity and tectonics in the Lesser Antilles arc, J. Geophys. Res., 87, B10, 8642-8664.

Stoffers P., Lallier-Vergès E., Plüger W., Schmitz W., Bonnot-Courtois C., Hoffert M., 1985. A "fossil" hydrothermal deposit in the South Pacific, *Mar. Geol.*, 62, 133-151.

Toth J.R., 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron, Geol. Soc. Am. Bull., 1, 91, 44-54.

Treuil M., Jaffrezic H., Deschamps N., Derre C., Guichard F., Joron J.-L., Pelletier B., Courtois C., Novotny S., 1973. Analyse des lanthanides, du hafnium, du scandium, du chrome, du manganèse, du cobalt, du cuivre et du zinc dans les minéraux et les roches par activation neutronique, J. Radioanal. Chem., 18, 55-68.

Turner S., Buseck P. R., 1981. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides, *Science*, 212, 1024-1027.

Turner S., Siegel M. D., Buseck P. R., 1982. Structural features of todorokite intergrowths in manganese nodules, *Nature*, 296, 841-842. Vail P. R., Hardenbol J., 1979. Sea-level changes during the Tertiary, *Oceanus*, 22/3, 71-79.

Westercamp D., Andreieff P., Bouysse P., Mascle A., Baubron J. C., 1985. Géologie des Grenadines, Petites Antilles méridionales. Étude monographique, *Doc. Bur. Rech. Géol. Min. Fr.*, **92**, 1-198.

Yuasa M., Yokota S., 1982. Hydrothermal manganese and ferromanganese concretions from seafloor of the Ogasawara arc-trench region, Northwestern Pacific, Unit. Nat. ESCAP, *CCOP Technic. Bull.*, 15, 51-64.