

## THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université de Franche-Comté**

Spécialité Sciences de la Terre

**Genèse et évolution des sédiments métallifères  
en contexte hydrothermal hors axe  
(exemple des dépôts de la marge du Costa Rica, Pacifique Equatorial)**

**Par Sabine BODEÏ**

**Soutenue le 30 novembre 2007, à Besançon**

### Composition du jury

M. JULLIEN C. MONNIN	Ingénieur de Recherche, CEA de Cadarache Directeur de Recherche, CNRS de Toulouse	Rapporteur Rapporteur
A. BARONNET A.M. KARPOFF A. MANCEAU C. PICARD	Professeur, Université Aix Marseille III Directeur de Recherche, CNRS de Strasbourg Directeur de Recherche, CNRS de Grenoble Professeur, Université de Franche-Comté	Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur
M. BUATIER M. STEINMANN	Professeur, Université de Franche-Comté Maître de Conférences, Université de Franche-Comté	Directeur Co-directeur



## Remerciements

Voici enfin venu le temps d'ajouter la touche finale à ce manuscrit. Après six mois de rédaction plutôt laborieux, je me retrouve à nouveau devant une page blanche ne sachant pas par où ni par qui commencer....

Je tiens évidemment à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, mais j'exprimerai plus particulièrement mes remerciements à mes directeurs de thèse : Martine Buatier et Marc Steinmann. Merci à tous les deux pour m'avoir proposé un sujet de thèse passionnant. Merci pour votre disponibilité, votre grande patience, et la possibilité que vous m'avez offerte d'entrer dans la communauté scientifique...

J'exprime ensuite ma reconnaissance aux professeurs et aux directeurs de recherche qui m'ont montré l'intérêt qu'ils portaient à mes travaux en acceptant de participer à mon jury de thèse. Merci à Christian Picard, Anne-Marie Karpoff, Alain Baronnet, Alain Manceau, Christophe Monnin et Michel Jullien.

Si ce manuscrit est fourni en informations c'est grâce à de nombreuses collaborations, et j'ai grand plaisir à exprimer ma reconnaissance à ceux avec qui j'ai eu la chance de travailler :

Monsieur A. Baronnet, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, qui a eu la gentillesse de m'accueillir au sein de son établissement afin d'effectuer de la Microscopie Électronique Haute Résolution. Je me dois de lui témoigner ma plus profonde gratitude pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée au cours de mon séjour. En espérant acquérir un jour ne serait ce qu'une nanopart de ses connaissances et de ses compétences dans le domaine de la Microscopie Électronique à Transmission.

Monsieur A. Manceau, directeur de recherche au LGIT de Grenoble, qui m'a permis d'entrer et de manipuler au sein d'un synchrotron afin de m'initier aux subtilités de l'EXAFS. Grâce à sa patience et à sa grande expérience dans ce domaine, nous avons pu réaliser ensemble un article que certains ont qualifiés « de haute voltige »...Merci encore !!!

Monsieur C. Monnin, Directeur de recherche à l'Université de Toulouse, pour nos discussions et les conseils qu'il m'a apportés tout au long de ma thèse.

Monsieur T. Adatte, de l'Université de Neuchâtel, pour avoir effectué les analyses DRX de mes échantillons.

Je ne saurais oublier toute la charmante équipe du Laboratoire de Géosciences EA 2642 de Besançon. J'estime avoir eu de la chance d'effectuer ma thèse dans un cadre aussi sympathique, convivial et gai !!!

Merci à Delphine Charpentier pour avoir usé de son temps à essayer de m'initier les principes de base de la modélisation, et pour avoir accepté de corriger certaines parties de mon manuscrit.

Merci à toi Bruno, pour nos grandes discussions qui, même si elles me faisaient perdre un temps devenu précieux, m'ont permis de garder le sourire dans les moments les plus difficiles de fin de rédaction.

Merci Serge pour ta bonne humeur et pour ton aide au moment de l'impression de ce manuscrit.

Enfin, je n'oublierai jamais les thésards et post-doc que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces trois ans de thèse : Arnaud, Phano, Charles, Cyril, Aurélie, Elise, Thierry, François. Un grand merci à Nicolas pour son aide bibliographique. Merci Latifa, pour nos discussions et tes

délicieuses pâtisseries marocaines. Et le meilleur pour la fin....merci à mes deux ptits bichons : émilien et séb. Votre présence à mes côté m'a été très précieuse. Vous avez toujours été là pour m'écouter, me réconforter et boire de bonnes bières !!!! J'espère ne jamais vous perdre de vue.

Un merci tout particulier à mon mimi. Ça y est c'est fini.....

Tout ceci n'aurait pas été possible sans l'aide de ma famille. Merci à mes frères et sœurs : Mag pour nos coups de fil interminables, Babeu pour m'avoir supporté, et mon Gros pour toutes les choses que j'ai eu la chance de partager avec toi !!! Immense merci à vous, papa et maman, pour la confiance que vous avez eu en moi et la possibilité que vous m'avez ainsi donné d'effectuer cette thèse. J'espère ne jamais vous décevoir...

## Résumé

L'hydrothermalisme océanique est un processus important dans l'environnement global car les transferts de matière et d'énergie impliqués peuvent conditionner la chimie des océans, l'activité biologique, ainsi que les propriétés chimiques et physiques de la croûte océanique. Les flancs de dorsale sont le siège de circulations de basse température impliquant des flux très importants de fluides qui participent au refroidissement de la croûte et aux échanges de matière entre le plancher océanique et l'océan. Ils constituent donc des sites privilégiés pour étudier les processus de mobilisation, de transport et de rétention ou séquestration des métaux comme le fer, le manganèse, et les éléments chimiques qui leur sont associés.

Cette étude concerne l'analyse d'échantillons naturels constitués de sédiments métallifères, prélevés en environnement hydrothermal de flanc de dorsale. Le but est d'étudier les échanges chimiques (majeurs, Terres Rares, et éléments métalliques) entre les fluides et les sédiments, ainsi que les réactions minéralogiques associées, afin de reconstituer le mode de formation de ces dépôts métallifères.

Les échantillons étudiés proviennent de carottages effectués lors de la campagne en mer Ticoflux 2 au large de la côte ouest du Costa Rica, en 2002. Ils ont été prélevés sur les pentes nord-ouest du « Mont Dorado » : une zone où des décharges diffuses de fluides de faible température ont été localisées. Nos données ont été focalisées sur la carotte GC50, composée de boues hémipélagiques altérées présentant des argiles, des zéolites, localement des oxydes Fe/Mn, ainsi que des phosphates.

La distribution des nouvelles phases minérales formées in situ dans le sédiment GC50, déterminées à partir d'approches minéralogiques (DRX, MEB, MET-EDX) et chimiques (éléments majeurs, traces, et terres rares), a permis de mettre en évidence deux phases d'altération. La première phase consiste en la précipitation de phillipsite authigène, au dépend des verres volcaniques et microfossiles siliceux présents dans le sédiment initial. Il s'agit d'un processus de diagenèse précoce. La deuxième phase d'altération engendre la précipitation d'apatites et d'oxydes Mn et/ou Fe essentiellement localisés à la base de la colonne sédimentaire, près de l'interface sédiment-basalte. Cette évolution minéralogique est positivement corrélée avec les facteurs d'enrichissement (Ei) en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , calculés à partir de la composition chimique de sédiments de référence.

Les données de la géochimie isotopique du strontium et du néodyme, ainsi que la distribution des spectres des Terres Rares, ont permis de préciser la nature du fluide à l'origine de la seconde phase d'altération. Ces marqueurs géochimiques mettent en évidence l'interaction du sédiment GC50 avec un fluide présentant une composition très proche de celle de l'eau de mer profonde, et dont l'influence s'atténue progressivement en remontant dans la colonne sédimentaire. Ces données suggèrent la décharge d'un fluide hydrothermal de basse température ayant très peu interagit avec le basalte lors de sa circulation dans la croûte.

Les échantillons riches en oxydes Fe/Mn, présentant des teneurs anormalement élevées en Nickel, ont également fait l'objet d'une étude plus poussée par spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) et METHR. Cette étude a permis de proposer un modèle de formation et d'évolution des oxydes Mn, dans ce contexte hydrothermal hors axe. Ce modèle suggère la transformation topotactique de la vernadite (phylломanganate) initialement formée en todorokite (tectomanganates). L'utilisation de la METHR a permis l'observation des différents stades de la transformation, à l'échelle nanoscopique. Cette étude démontre que la formation de todorokite, minéral ubiquiste en milieu marin, nécessite la présence d'un précurseur, ici la vernadite. L'organisation structurale de la todorokite ainsi formée semble conditionnée par la structure plus ou moins ordonnée du précurseur.

A partir de l'ensemble de ces données, un modèle de circulation hors axe est proposé, suggérant la circulation d'un fluide hydrothermal froid (environ 10°C) et jeune (zone de recharge proche de la zone étudiée). La précipitation d'apatites et d'oxydes Mn/Fe, lors de la remontée du fluide à travers une fine couche sédimentaire, au niveau du flanc ouest du mont Dorado, nécessite des rapports eau/roche très élevés ( $\times 10^7$  L/kg) et des conditions d'oxydoréduction rapidement modifiées à la base de la colonne sédimentaire.

## **TABLE DES MATIÈRES**

---



**PREMIÈRE PARTIE : CADRE GÉOLOGIQUE DE L'ÉTUDE ET BILAN DES CONNAISSANCES**

<b>Chapitre I L'hydrothermalisme de flanc de dorsale</b>	<b>9</b>
I. 1 Mise en évidence	9
I. 1a) Apport des mesures de flux de chaleur	9
I. 1b) Apport de la chimie des eaux interstitielles	13
I. 2 Fonctionnement de la circulation : rôle des seamounts	18
I. 3 Composition chimique des fluides hydrothermaux des flancs de dorsales	21
<b>Chapitre II Exemple des circulations hydrothermales sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca</b>	<b>24</b>
II. 1 Cadre général	24
II. 2 La zone de décharge Baby Bare	25
<b>Chapitre III La zone d'étude Ticoflux</b>	<b>28</b>
III. 1 Objectifs du projet Ticoflux	28
III. 2 Structure et état thermique du plancher océanique	29
III. 3 Résultats préliminaires	31
III. 3a) Sédimentologie	31
III. 3b) Géochimie	33
III. 4 Choix des échantillons étudiés	34

**DEUXIÈME PARTIE : CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DES SÉDIMENTS MÉTALLIFÈRES CONSTITUANT LA CAROTTE GC50**

<b>Chapitre I Présentation de l'étude</b>	<b>41</b>
I. 1 Les phases authigènes	41
I. 1a) Mode de formation	41
I. 1b) Origine des fluides de formation	42
I. 2 Les dépôts ferromanganésifères	43
I. 2a) Structure et nomenclature des oxydes Mn dans les dépôts marins	44
I. 2b) Origine des dépôts ferromanganésifères	48
I. 3 Utilisations des spectres des terres rares	51
<b>Chapitre II Article n°1</b>	<b>55</b>
"Characterization of metalliferous sediments from a low temperature hydrothermal environment on the Eastern Flank of the East Pacific Rise"	
S. Bodei, M. Buatier, M. Steinmann, T. Adatte, C.G. Wheat	
<b>Chapitre III Conclusions majeures</b>	<b>84</b>



## **TROISIÈME PARTIE: ORIGINE DES FLUIDES D'ALTÉRATION**

<b>Chapitre I</b>	<b>Présentation de l'étude</b>	<b>91</b>
I. 1	Les isotopes radiogéniques du strontium et du néodyme	91
I. 2	Composition isotopique du Sr et du Nd dans la croûte océanique et dans la croûte continentale	92
I. 3	Composition isotopique du Sr et du Nd dans les océans	93
	I. 3a) Composition isotopique du strontium	94
	I. 3b) Composition isotopique du néodyme	96
I. 4	Les isotopes du Sr et du Nd de l'eau de mer comme traceurs naturels dans le milieu marin	98
I. 5	L'interaction eau-roche dans les océans	100
I. 6	Intérêt des processus de lixiviation dans l'étude géochimique des sédiments marins	101
	I. 6a) Généralités	101
	I. 6b) Méthode d'extraction	102
<b>Chapitre II</b>	<b>Article n°2</b>	<b>104</b>
	"Nd-Sr isotope and REY geochemistry of metalliferous sediments in a low-temperature off-axis hydrothermal environment (Costa Rica margin)"	
	S. Bodeř, M. Steinmann, M. Buatier	
<b>Chapitre III</b>	<b>Conclusions majeures</b>	<b>138</b>

## **QUATRIÈME PARTIE: SPÉCIATION DU NICKEL DANS LES OXYDES DE MANGANÈSE MARINS**

<b>Chapitre I</b>	<b>Présentation de l'étude</b>	<b>145</b>
I. 1	Origine des métaux associés aux dépôts métallifères marins	145
I. 2	La spéciation du Ni dans les oxyhydroxydes Mn: données expérimentales	146
	I. 2a) La synthèse de birnessite hexagonale	147
	I. 2b) La synthèse de todorokite	149
	I. 2c) Spéciation dans la structure des oxydes synthétiques	153
	i Spéciation dans la structure des phyllomanganates	153
	ii Spéciation des métaux dans la structure des todorokites	155
<b>Chapitre II</b>	<b>Article n°3</b>	<b>157</b>
	"Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments"	
	S. Bodeř, A. Manceau, N. Geoffroy, A. Baronnet, M. Buatier	
<b>Chapitre III</b>	<b>Transformation vernadite-todorokite et mobilité chimique associée</b>	<b>194</b>
III. 1	Transformation topotactique des feuillets de vernadite à 10Å en structure tunnel	194
III. 2	Quantité effective de Ni libérée lors de la transformation topotactique	197
	III. 2a) Bilans géochimiques: utilisation des diagrammes pondéraux normalisés	197
	i Principe de l'approche de Gresens	197
	ii Diagrammes de mobilité relative appliqués à la transformation 10Å-vernadite/todorokite	198
	iii Désorption du Ni lors de la transformation topotactique	201
<b>Chapitre IV</b>	<b>Conclusions majeures</b>	<b>203</b>

## **CINQUIÈME PARTIE: SYNTHÈSE**

<b>I Enregistrement des processus d'interaction eau/roche dans les sédiments de la carotte GC50</b>	<b>211</b>
I. 1 Première phase d'altération: diagenèse précoce	211
I. 2 Deuxième phase d'altération: remontée d'un fluide présentant une composition d'eau de mer	213
<b>II Evidences d'une circulation actuelle</b>	<b>214</b>
<b>III Origine des apatites et des oxydes Fe et Mn</b>	<b>216</b>
III. 1 Hypothèse d'une précipitation au cours d'une circulation hydrothermale passée de plus haute température	216
III. 2 Apports en P, Mn et Fe à partir du fluide de décharge de basse température	218
III. 2a) Equilibre entre les phases authigènes et le fluide hydrothermal actuel	218
III. 2b) Apport du manganèse, du fer, et des éléments traces	219
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>223</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>229</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>Annexe 1 : Techniques analytiques</b>	<b>243</b>
<b>Annexe 2 : Annexes électroniques de l'article n°1</b>	<b>253</b>
<b>Annexe 3 : Annexes électroniques de l'article n°3</b>	<b>257</b>



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



Les flancs de dorsale sont le siège de circulations de basse température qui impliquent d'importants flux de fluides, participant au refroidissement de la lithosphère et aux échanges chimiques avec l'océan (Davis et al., 1992, 1997 ; Ederfield et Shultz, 1996). Ces transferts d'éléments chimiques entre l'eau de mer, la croûte océanique et les sédiments peuvent engendrer la précipitation de nouvelles phases minérales sous forme de dépôts métallifères. Dans les contextes hors axe, à basse température, ces dépôts métallifères sont essentiellement constitués d'argiles et d'oxy-hydroxydes riches en Fe et Mn (Usui et al., 1986 ; Usui, 1992 ; Usui et Nishimura, 1992 ; Marchig et al., 1999 ; Buatier et al., 2001 ; Gaudin et al., 2005). Ces minéralisations sont cependant très répandues dans les sédiments marins et peuvent provenir de réactions variées, fonctions de la nature des fluides impliqués. On peut ainsi distinguer les dépôts métallifères diagénétiques, hydrogènes et hydrothermaux qui, respectivement, précipitent suite à l'interaction avec les eaux interstitielles des sédiments, l'eau de mer ou les fluides hydrothermaux. Ces différents processus engendrent la précipitation de phases minéralogiquement et chimiquement semblables. La détermination de leur origine nécessite donc la combinaison de plusieurs marqueurs géochimiques et minéralogiques (Takematsu et al., 1989 ; Usui et Glasby., 1998 ; Usui et al., 1997 ; Marchig et al., 1999 ; Mills et al., 2001 ; Dekov et al., 2003, 2004 ; Severmann et al., 2004).

Le premier objectif de cette étude est de déterminer la nature et le mécanisme de formation de dépôts métallifères situés dans un contexte hors axe actuellement affecté par des circulations de fluides hydrothermaux de basse température. On essaiera, plus particulièrement, de déterminer si les minéralisations constituent de bons marqueurs des circulations passées et/ou actuelles.

Au cours de ce travail, on étudiera plus particulièrement la carotte GC50, collectée lors de la campagne Ticoflux II, sur le flanc ouest du mont Dorado (Marge du Costa Rica). Ce travail tente de répondre à un certain nombre de questions: quels sont les mécanismes de formation des dépôts métallifères formés dans ce contexte hydrothermal hors axe de basse température ? Quelle est la nature et le cheminement du fluide à l'origine de leur précipitation ? Comment s'effectue le piégeage des éléments traces dans la structure des différentes phases constituant ces dépôts ?

Ce mémoire s'articule autour de cinq parties :

- La première partie dresse un bilan des connaissances sur l'hydrothermalisme des flancs de dorsale : leur mise en évidence, le fonctionnement des circulations et la composition chimique des fluides impliqués sont présentés. Le contexte du site d'étude Ticoflux y est également décrit.

- La deuxième partie présente une caractérisation minéralogique et chimique des sédiments métallifères constituant la carotte GC50, puis leur comparaison avec les sédiments voisins de référence, dans le but de caractériser les nouvelles phases minérales formées dans le sédiment GC50. La démarche analytique consiste à combiner des approches minéralogiques variées : MEB, MET, DRX afin de déterminer la composition minéralogique des sédiments et l'origine des composants. Ces investigations minéralogiques sont couplées à une étude chimique (éléments majeurs, traces et Terres Rares) afin d'évaluer et de quantifier les variations chimiques engendrées par l'altération du sédiment.

- La troisième partie a pour but de déterminer la nature du fluide à l'origine de la précipitation des nouvelles phases minérales identifiées dans le sédiment GC50. Suite à une procédure de lixiviation, permettant de séparer les phases authigènes du reste du sédiment, les isotopes du strontium et du néodyme, ainsi que les Terres Rares, sont utilisés comme traceurs géochimiques naturels de l'origine des différents constituants du sédiment GC50. A partir de ces analyses, des rapports eau/roche peuvent être calculés, permettant de tracer le cheminement des fluides à l'origine des phases néoformées.

- Dans la quatrième partie, les mécanismes de formation des concrétions d'oxydes Mn formées dans ce contexte sédimentaire océanique sont étudiés, ainsi que la répartition et la localisation du Ni dans leurs structures. Cette étude s'effectue grâce à la combinaison de techniques d'imagerie, d'analyses et de spectroscopie présentant une haute résolution spatiale et structurale, couramment utilisés dans l'étude des oxydes terrestres mais appliquées pour la première fois aux dépôts marins.

- Enfin, la cinquième et dernière partie fait la synthèse des résultats et propose une reconstitution des différentes étapes d'altérations, à l'origine des précipitations authigènes observées dans le sédiment GC50. Un modèle de circulation des fluides hydrothermaux au

niveau de la zone d'étude est proposé, en comparant nos résultats avec ceux obtenus dans d'autres contextes de circulations hydrothermales hors axe.





# **PREMIÈRE PARTIE**

---

## **CADRE GÉOLOGIQUE DE L'ÉTUDE**

**ET**

## **BILAN DES CONNAISSANCES**



## Chapitre I L'hydrothermalisme de flanc de dorsale

### I. 1 Mise en évidence

#### I. 1a) Apport des mesures de flux de chaleur

La lithosphère océanique est formée au niveau des dorsales par fusion partielle de matériel mantellique à une température d'environ 1300 °C. Les plaques s'écartent de part et d'autre de la ride à une vitesse relativement constante ( $\approx 3.5$  cm/an pour une dorsale « lente » comme la ride médio-Atlantique, et jusqu'à 15 cm/an dans certaines zones de la dorsale Est Pacifique), et ce faisant se refroidissent au contact de l'eau de mer. Ceci entraîne un épaissement de la lithosphère et par compensation isostatique un approfondissement du plancher océanique. Plus la lithosphère est vieille plus elle est froide, de telle sorte que la profondeur du plancher océanique croît proportionnellement à la racine carrée de l'âge de la croûte (Loi de Parsons et Sclater, 1971). Au cours de ce processus de « subsidence thermique » la chaleur de la croûte est transmise à l'océan selon deux processus majeurs : la conduction de chaleur et l'advection de fluides. Le flux de chaleur résultant reflète donc le refroidissement du plancher océanique par l'intermédiaire de ces deux processus. Cependant, au vu des difficultés de mesure et d'interprétation géophysique de l'advection, l'estimation du flux géothermique est uniquement basée sur sa composante conductive dans les roches de la croûte.

Ainsi, en supposant que seule la conduction peut transférer de la chaleur au plancher océanique, Stein et Stein (1992) ont établi l'équation du flux de chaleur suivante :

$$Q = -k \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = \left( \frac{k(T_\alpha - T_s)}{\sqrt{\pi \kappa t}} \right) \quad (1.1)$$

Où  $k$  est la conductivité thermique de la roche considérée ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;  $T_\alpha$  la température de l'asthénosphère ;  $T_s$  la température à la surface de la lithosphère,  $\kappa$  la diffusivité thermique

( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $t$  l'âge de la croûte. Le flux de chaleur varie donc en fonction de  $1/\sqrt{t}$ . Ceci pose un problème pour  $t = 0$ , qu'on résout en ne considérant que des âges supérieurs à 2 Ma.

Le calcul de la profondeur du plancher océanique ( $d$ ) se fait dans le cadre de l'hypothèse d'isostasie (toute colonne de matière prise au-dessus d'un même niveau de compensation possède la même masse) et donne :

$$d = d_r + \frac{2\rho_a\alpha T_\alpha}{\rho_a - \rho_w} \sqrt{\frac{\kappa t}{\pi}} \quad (1.2)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique de la lithosphère, de valeur  $3.10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\rho_a = 3300 \text{ kg.m}^{-3}$  est la densité de l'asthénosphère,  $\rho_w = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  la densité de l'eau,  $\kappa = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $T_\alpha = 1300^\circ\text{C}$ , et  $d_r$  la profondeur de la ride, généralement proche de 2500 m. Cette loi donne une augmentation de la profondeur en fonction de la racine carrée de l'âge. Elle est en bonne concordance avec les observations jusqu'à des âges d'environ 20 Ma, après quoi il faut tenir compte du caractère fini de l'épaisseur de la lithosphère. C'est ce qu'ont fait Parsons et Slater (1977), en considérant une épaisseur asymptotique de 125 km pour les croûtes  $> 20\text{Ma}$ , et en résolvant l'équation par la méthode de Fourier.

Les modèles précédents sont une bonne approximation de la réalité. Toutefois, la relation entre âge, profondeur et flux de chaleur ne correspond pas toujours aux valeurs mesurées dans les zones où seul le refroidissement par conduction est impliqué. Stein et Stein (1992) ont effectué une régression sur toutes les données disponibles pour faire correspondre au mieux les lois mathématiques précédentes et les mesures (ajustement par moindres carrés entre profondeur et flux mesurés et ceux prédits par les équations 1.1 et 1.2).

Ils obtiennent la profondeur  $d$  (m) et le flux de chaleur  $q$  (en  $\text{mW.m}^{-2}$ ) en fonction de l'âge  $t$  (en millions d'années Ma) :

$$d(t) = 2600 + 365\sqrt{t} \quad t < 20 \text{ Ma}$$

$$d(t) = 5651 - 2473 \exp(-0.0278t) \quad t > 20 \text{ Ma, d'après modèle de Parsons et Slater (1977)}$$

$$q(t) = 510t^{-1/2} \quad t < 55 \text{ Ma}$$

$$q(t) = 48 + 96 \exp(-0.0278t) \quad t > 55 \text{ Ma}$$

Nous pouvons, à partir de ces formules, estimer le flux de chaleur en considérant uniquement le refroidissement lithosphérique par conduction (Figure I-1).

De plus, à partir des flux de chaleur obtenus, des estimations de la température à l'interface sédiment-socle en fonction de l'âge de la croûte peuvent être calculées, en supposant une conductivité thermique uniforme de  $k = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , et une température d'eau de mer profonde  $T_0$  de  $1.83 \text{ }^\circ\text{C}$  (Villinger et al., 2002):

$$T_{\text{sed-socle}} = T_0 + (q/k)d \quad (1.3)$$

$q$  étant le flux de chaleur calculé en  $\text{W/m}^2$  et  $d$  l'épaisseur de la couverture sédimentaire en mètre. On voit à partir de cette équation qu'une épaisseur importante de sédiments va induire une  $T^\circ$  à l'interface sediment-socle plus élevée que pour une croûte du même âge ne présentant pas de couverture sédimentaire.

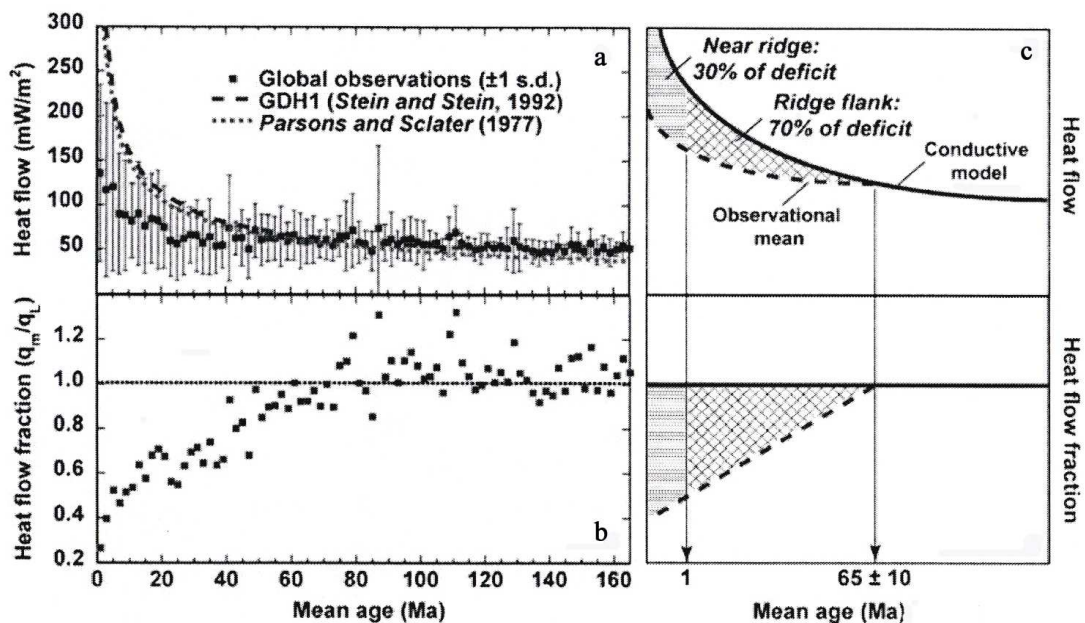


Figure I-1 : Les flux de chaleur mesurés et calculés dans le plancher océanique. A. Compilation des données de flux de chaleur mesurées, comparée aux courbes théoriques de Stein et Stein (1992) et Parsons et Sclater (1977). B. Graphique des flux de chaleur mesurés divisés par les valeurs prédites par le modèle de refroidissement par conduction, illustrant que les observations sont bien en dessous de la moyenne pour des âges de la croûtes < 65 Ma. C. Représentations schématiques de la magnitude de l'anomalie de flux de chaleur et des rapports de flux de chaleur montrés en B. (d'après Fisher, 2005).

Les courbes théoriques de refroidissement lithosphérique par conduction obtenues à partir des modèles de Parsons et Sclater (1977) et Stein et Stein (1992), peuvent ensuite être comparées aux données mesurées in situ (Figure I-1). Selon le modèle de refroidissement par conduction, le flux de chaleur calculé est élevé à l'axe de la ride puis diminue en s'éloignant, avec l'augmentation de l'âge de la croûte. Cependant, une contradiction existe entre les flux de chaleur mesurés dans le fond des océans et les valeurs prédites par les modèles de

refroidissement lithosphérique par conduction (Figure I-1), les flux de chaleur mesurés étant beaucoup plus bas. Ce déficit d'énergie s'explique par l'extraction d'une grande quantité de chaleur de la croûte océanique par des échanges de fluides entre la croûte et l'eau de mer sus-jacente. Cette circulation hydrothermale, mise en évidence aussi bien à l'axe que sur les flancs de dorsales, correspond à la composante advective du refroidissement lithosphérique, et est conduite par la chaleur libérée lors du refroidissement de la plaque lithosphérique.

Une manifestation spectaculaire de cette circulation hydrothermale à l'axe des dorsales est la présence d'événements chauds actifs (Figure I-2). La décharge de fluides peut atteindre des températures de 200-300 °C, induisant le dépôt de minéraux sulfurés et l'émergence de communautés biologiques le long de l'axe de la ride. Sur les flancs de dorsales, la perte de chaleur continue de la lithosphère conduit à la circulation de fluides à travers la couche supérieure de la croûte (Figure I-2). Ici, à de plus faibles températures, la vigueur de la circulation hydrothermale est diminuée. Cependant, à cause du volume considérable du plancher océanique soumis à cette circulation, il est aujourd'hui établi que 70% de la perte de chaleur hydrothermale globale a lieu en conditions hors-axe (Figure I-1). Puisque ce processus est plus diffus, la mise en évidence de circulations de fluides par mesures directes est plus difficile qu'à l'axe. Cependant les mesures in situ de flux de chaleur vont nous permettre de déterminer si une zone du plancher océanique d'un âge donné présente des valeurs supérieures ou inférieures aux valeurs prédites par le modèle de refroidissement par conduction. Ainsi, des valeurs mesurées inférieures aux valeurs prédites traduisent un refroidissement anormal de la croûte, interprété comme provenant d'une infiltration d'eau de mer froide (zone de recharge). Au contraire, des flux de chaleur anormalement élevés sont interprétés comme résultant d'une sortie de fluides hydrothermaux (zone de décharge) présentant une température plus élevée que celle de l'eau de mer, suite à leur circulation dans la croûte. Cette circulation hydrothermale d'eau de mer au niveau des flancs de dorsales affecte la croûte océanique, induisant des modifications de sa chimie, sa minéralogie, et de ses propriétés physiques (Jacobson, 1992) qui, au cours du temps, peuvent devenir aussi importantes que celles observées à l'axe de la dorsale (Mottl et Wheat, 1994 ; Wheat et McDuff, 1994).

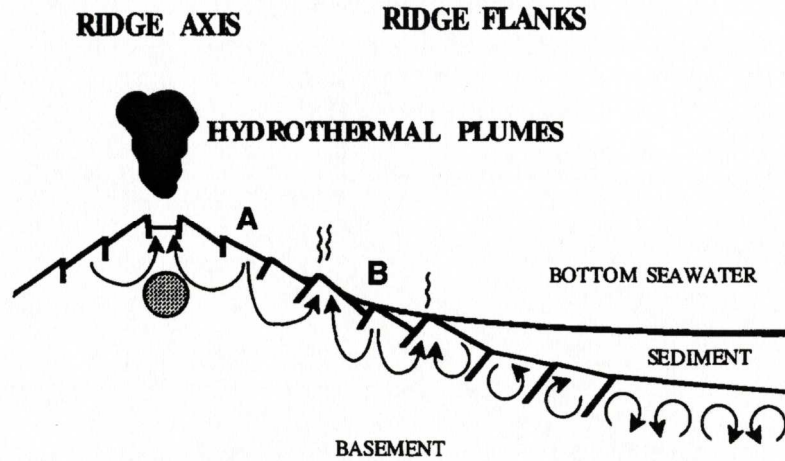


Figure I-2 : Modèle conceptuel de la circulation de l'eau de mer profonde à travers la croûte océanique. Sur les flancs de ride, l'eau de mer peut être infiltrée directement dans la croûte (A), ou à travers une fine couverture sédimentaire (B). (d'après Wheat et al., 1996).

### I. 1b) Apport de la chimie des eaux interstitielles

Couplées aux mesures de flux de chaleur, beaucoup d'études de l'advection des fluides à travers les sédiments des flancs de dorsales s'appuient sur les données chimiques des eaux interstitielles. Cette approche permet d'estimer les flux advectifs et d'identifier les réactions ayant lieu dans la croûte. Le principe consiste à utiliser des traceurs naturels conservatifs pour mettre en évidence la circulation de fluides.

La composition chimique des eaux interstitielles est contrôlée par les processus d'advection, de diffusion, et de réaction avec les sédiments, tous dépendants du temps. Certaines espèces dissoutes (Mg, Ca et Cl) apparaissent cependant conservatives dans les zones où les flux de fluides sont générés par convection. Les analyses des eaux interstitielles au niveau des zones de décharge de fluides montrent des profils caractéristiques pour ces éléments conservatifs. La Figure I-3 présente des exemples de profils en Mg et Ca, à Juan de Fuca, pour des eaux interstitielles collectées dans des zones sans advection de fluides (N2), et dans des zones présentant différentes vitesses de remontée de fluides (N6, N4, N3 ; 0.02, 0.16 et 0.34 cm/an respectivement). Pour des vitesses de fluides  $>0.02$  cm/an, les teneurs en Mg sont faibles à la base de la carotte puis augmentent progressivement pour atteindre des valeurs similaires à celle de l'eau de mer (Mg = 52 mmol/kg) à l'interface sédiment/eau de mer. Les teneurs en calcium présentent des profils inverses, avec de fortes concentrations à la base qui diminuent pour atteindre, en surface, les valeurs observées dans l'eau de mer (10.3 mmol/Kg). Ces graphiques montrent que la courbure des profils des eaux interstitielles le long de la



colonne sédimentaire, pour ces éléments, est dépendante de la vitesse de remontée des fluides, en accord avec d'autres études menées sur les fluides interstitiels collectés en contexte hydrothermal de flanc de dorsale (Wheat et Mottl, 1994 ; Wheat et McDuff, 1995 ; Wheat et Mottl, 2000).

A l'opposé, il existe des espèces chimiques fortement réactives, telle que l'alcalinité. Les eaux interstitielles des sédiments libres de toute remontée de fluide présentent une augmentation de l'alcalinité, dans les premiers mètres de la carotte, engendrée par la libération des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) lors de l'oxydation de la matière organique. Cette évolution diagenétique peut être masquée lorsqu'il y a remontée de fluides à faible alcalinité à travers les sédiments, de telle sorte que le degré d'augmentation de l'alcalinité dans les eaux interstitielles est inversement dépendant de la vitesse de remontée du fluide (Figure I-3). L'évolution des profils pour les espèces réactives dépend donc partiellement de la vitesse de remontée du fluide, et est essentiellement influencée par les réactions diagenétiques à l'intérieur de la colonne sédimentaire.

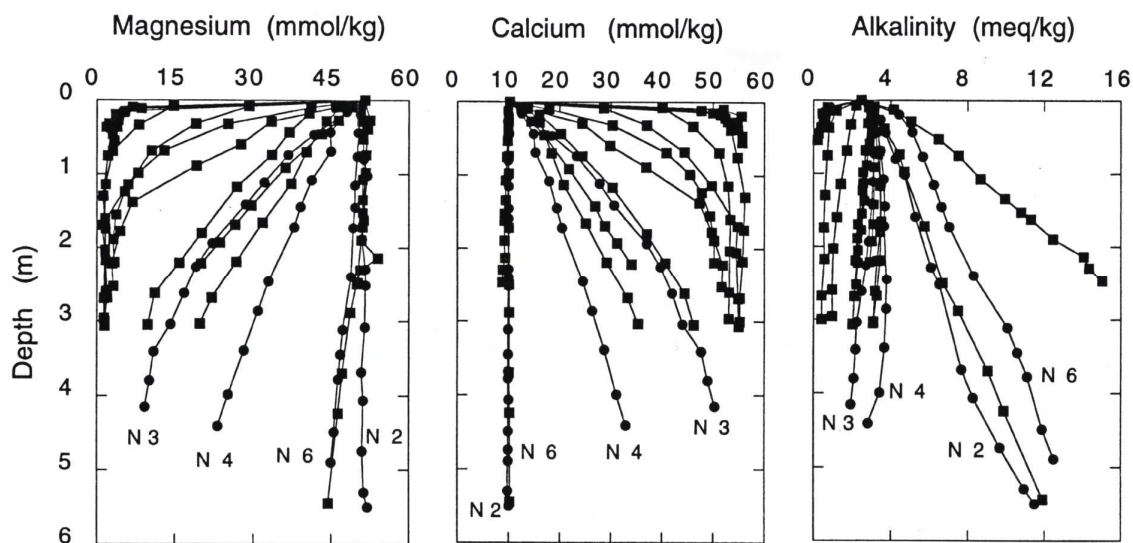


Figure I-3 : Profils des concentrations en Mg, Ca et alcalinité, dans les eaux interstitielles de sédiments carottés sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca, dans une zone où des circulations hydrothermales ont été mises en évidence. Les profils N2, N6, N4 et N3, correspondant à différentes vitesses de remontée du fluide dans le sédiment (0, 0.02, 0.16 et 0.34 cm/an respectivement), permettent de corréler la vitesse d'advection des fluides avec l'allure des profils des eaux interstitielles (d'après Wheat et Mottl, 2000).

Wheat et Mottl (1994) ont montré que l'évolution des profils analysés, pour les éléments conservatifs (Mg, Cl et Ca), peut être reproduite à partir de modèles simples, en tenant compte des propriétés physiques du sédiment.

Les vitesses verticales du fluide peuvent être déterminées à partir de l'équation qui gouverne les concentrations en éléments conservatifs (Wheat et Mottl, 1994):

$$\partial(\phi C)/\partial t = \partial(\phi D_s(\partial C/\partial z))/\partial z - \partial(\phi v C)/\partial z \quad (1.4)$$

Où  $\Phi$  est la porosité,  $C$  la concentration de l'élément conservatif,  $t$  le temps,  $D_s$  le coefficient de diffusion du sédiment,  $z$  la profondeur, et  $v$  la vitesse (négative quand il s'agit d'une remontée de fluide). Le coefficient de diffusion du sédiment ( $D_s$ ) est dépendant du coefficient de diffusion molaire dans l'eau ( $D$ ) (Li et Gregory, 1974) et du coefficient de tortuosité ( $\theta$ ), lui-même fonction de la porosité ( $\phi$ ) et du facteur de formation ( $F$ ) (Berner, 1980), tel que:

$$D_s = D/\theta^2 = D/\phi F \quad (1.5)$$

A partir d'une première approximation, le facteur de formation ( $F$ ), la porosité ( $\Phi$ ), et la température ( $T$ ) varient linéairement avec la profondeur ; alors que le coefficient de diffusion ( $D_s$ ) varie linéairement avec la température ( $T$ ):

$$F = F_0 + F_1 z \quad (1.6)$$

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 z \quad (1.7)$$

$$D = D_0 + A_1 T = D_0 (1 + A_1 T_0 + A_1 B_1 z) \quad (1.8)$$

Ces paramètres linéairement dépendants sont définis dans le sédiment par mesures des propriétés physiques. L'équation (1.4) peut ensuite être résolue numériquement (McDuff, 1985 ; Wheat, 1990), à partir des conditions aux limites suivantes :

$$C = C_0 \text{ à } z = 0 \quad (1.9)$$

$$C = C_{\text{bot}} \text{ à } z = z_{\text{bot}} \quad (1.10)$$

Où  $C_0$  est la concentration de l'élément dans l'eau de mer profonde (à  $z = 0$ ),  $C_{\text{bot}}$  est la concentration de l'élément mesurée à la base de la colonne sédimentaire, et  $z_{\text{bot}}$  l'épaisseur de la couverture sédimentaire définie par les données de réflexion sismique.

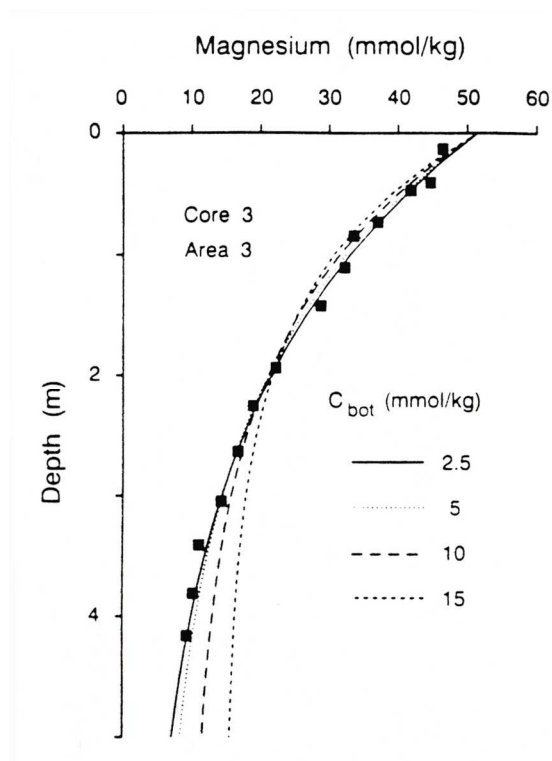


Figure I-4 : Profil en fonction de la profondeur des concentrations en magnésium dissous mesurées dans une carotte prélevée sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca, comparé aux profils calculés à partir de l'équation (1.4) pour différentes valeurs de  $C_{bot}$  ( $Mg_{bot}$ ). (d'après Wheat et al., 1994).

pour différentes vitesses de fluides (équation 1.4) et sont comparés au profil des concentrations en Mg mesurées dans la carotte étudiée. En réduisant au minimum la différence des moindres carré, la vitesse verticale des fluides peut être déterminés. La Figure I-4 montre un exemple de profils en Mg calculés à partir de l'équation (1.4) pour différentes valeurs de  $Mg_{bot}$ , dans une carotte dont les propriétés physiques ont tout d'abord été déterminées. Cette méthode peut être utilisée pour les autres éléments conservatifs.

En utilisant la méthode décrite ci-dessus, Wheat et Mottl (1994) ont déterminé les vitesses d'advection des fluides et les concentrations en Mg et chlorinité à l'interface sédiment-socle, dans trois zones situées sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca, à différentes distances de l'axe de la ride. Leurs résultats ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Sur les flancs de dorsales proches de l'axe de la ride (jusqu'à une distance d'environ 20 km), la couverture sédimentaire est faible (< 30 m d'après les données sismiques) et la concentration en Mg dissous dans le socle est similaire à celle de l'eau de mer ( $Mg_{bot} = Mg_o$ ). On ne peut donc pas, ici, déterminer la vitesse

En adaptant les données mesurées à des modèles simples, la vitesse verticale moyenne des flux de fluides dans les zones de décharge peut être déterminée, avec une sensibilité beaucoup plus grande que celle obtenue à partir d'estimations sur les flux de chaleur. La composition du fluide à l'interface sédiment/basalte et l'étendue de l'altération dans la croûte peuvent également être déduites de ces modèles.

Prenons un exemple à partir des concentrations en Mg. Le principe consiste tout d'abord à déterminer une concentration du Mg à  $z_{bot}$  ( $Mg_{bot}$ ), en accord avec les analyses des fluides interstitiels. A partir de cette concentration, des profils sont calculés

des fluides à partir de la concentration en Mg. Leurs flux sont cependant assez importants pour produire des rapports eau-roche élevés.

- En s'éloignant de l'axe de la ride (à des distances >20 km), l'augmentation de l'épaisseur des sédiments se traduit par l'absence de remontées de fluides à travers la colonne sédimentaire. Le temps de résidence des fluides dans la croûte est alors plus long et les températures sont plus élevées. L'épaisseur à partir de laquelle la remontée de fluides à travers les sédiments cesse peut être déterminée (160 m dans le cas de Juan de Fuca). Dans les zones où la couverture sédimentaire est faible ou absente, des décharges diffuses se mettent en place (Figure I-5). Les profils des eaux interstitielles montrent alors un mélange entre deux pôles: une eau de mer profonde et une eau de mer plus ou moins altérée dans le socle. Dans ces zones, les profils en Mg suggèrent des vitesses d'advection de fluides élevées (jusqu'à 7 cm/an ; Wheat et Mottl, 2000).

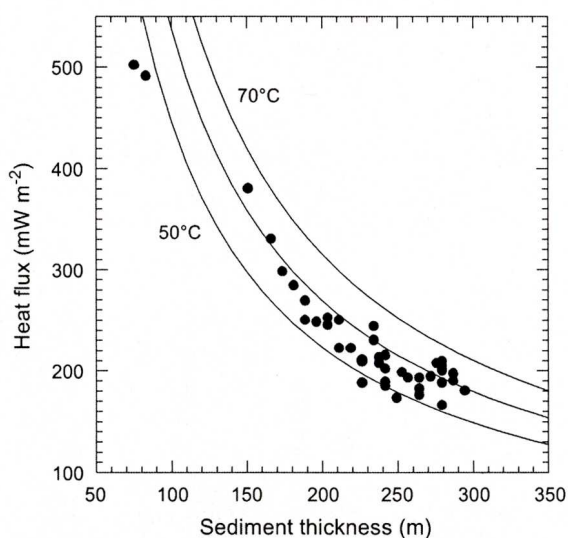


Figure I-5 : Exemple de graphique montrant les variations des flux de chaleur mesurés en fonction de l'épaisseur du sédiment. Les courbes des températures à l'interface sédiment-basalte sont également représentées, pour des températures de 50, 60 et 70°C. (d'après Davis et al., 2004).

inversement corrélée avec l'épaisseur du sédiment (Figure I-5). Il semble donc que les hauts fonds sous-marins (seamounts) jouent un rôle important pour la circulation hydrothermale de flancs de dorsales.

Les profils des eaux interstitielles permettent donc d'estimer la vitesse des flux verticaux de fluides à travers la colonne sédimentaire, dans les zones de décharge de fluides, ainsi que la composition du fluide dans le socle, ces deux paramètres permettant de mieux contraindre les modèles de circulation hors axe (Wheat et Mottl, 1994 ; Wheat et Mottl, 2000). Sur la plupart des flancs de ride étudiés à ce jour, la vitesse d'advection des fluides à travers le sédiment est positivement corrélée avec les flux de chaleurs mesurés et la hauteur du socle, mais

## I. 2 Fonctionnement de la circulation : rôle des seamounts

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la circulation hydrothermale sur les flancs de dorsales est contrôlée par les propriétés physiques de la croûte océanique et l'épaisseur de sa couverture sédimentaire. En effet, les cartes bathymétriques et les profils de réflexion sismique, associés aux données de flux de chaleur, ont permis d'établir des relations entre le transport de chaleur, le relief et la structure du plancher océanique, ainsi que l'épaisseur des sédiments sus-jacents (Davis et al., 1989 ; Davis et al., 1992 ; Davis et al., 1997 ; Johnson et al., 1993 ; Kimura et al., 1997 ; Langseth et al., 1992).

La croûte océanique mature présente généralement une épaisseur de 6-8 km et est composée de couches irrégulières. En partant de l'interface entre l'eau de mer et le plancher océanique, la croûte est composée de basalte extrusif (basaltes en coussins et coulées

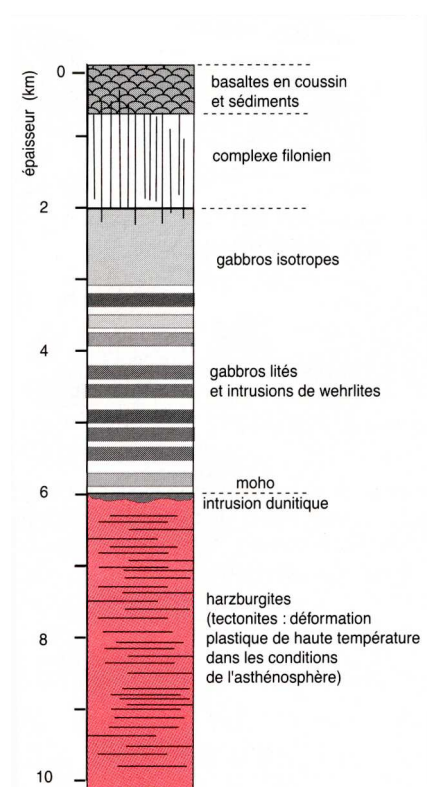


Figure I-6 : Log ophiolitique d'Oman.

associées à du matériel volcanogène) puis de basalte intrusif (dykes) recouvrant des gabbros. Le Moho sépare ces roches des péridotites du manteau (Figure I-6). Les profils d'altération de roches, provenant de forages dans le plancher océanique et d'ophiolites, indiquent que les interactions eau-roche peuvent être importantes, mais l'altération qui en résulte est très hétérogène et diminue avec la profondeur dans la croûte (Alt et al. 1998 ; Gillis et Robinson, 1988). Ces changements d'altération avec la profondeur ne sont pas observés dans les zones magmatiques actives, telles que les centres d'expansion et au niveau des failles transformantes, où des canaux de forte perméabilité pénètrent à plusieurs kilomètres sous le plancher océanique.

Sur les flancs de dorsales, Fisher et al. (2003a) ont montré que pour qu'une circulation hydrothermale ait lieu, même sur de faibles distances, la croûte doit avoir une perméabilité supérieure à  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>. Les mesures de perméabilité (Fisher, 1998 ; Becker et Fisher, 2000) montrent que les quelques centaines de mètres supérieurs de la croûte pourraient permettre cette circulation de fluides, alors que les couches inférieures présentent de trop faibles valeurs ( $10^{-18}$ - $10^{-16}$  m<sup>2</sup>). Il semblerait donc que la section supérieure des basaltes en coussins soit la plus perméable de la

croûte, à travers laquelle circulerait le plus d'eau de mer. Cette circulation advective de l'eau de mer sur des dizaines de kilomètres dans la croûte supérieure a été mise en évidence dans plusieurs systèmes hydrothermaux de flancs de dorsales (Baker et al., 1991 ; Wheat et McDuff, 1995 ; Davis et al., 1999 ; Elderfield et al., 1999 ; Giambalvo et al., 2000).

Le rôle joué par les sédiments sus-jacents va dépendre de leur épaisseur et de leur continuité. La perméabilité des sédiments est généralement si faible que même une couverture de quelques dizaines de mètres réduit l'infiltration, empêchant la libération de quantités significatives de chaleur lithosphérique (Mottl et Wheat, 1994 ; Giambalvo et al., 2000). Ainsi, il est simple pour le fluide d'entrer et sortir de la croûte sur les planchers océaniques jeunes, finement sédimentés et où les roches perméables du socle affleurent largement, engendrant un refroidissement efficace de la croûte océanique (Williams et Herzen, 1974 ; Davis et al., 1980 ; Johnson et al., 1993 ; Villinger et al., 2002). Loin de l'axe de la ride, l'épaisseur des sédiments commence à limiter l'accès direct de l'eau de mer profonde dans le socle, engendrant un système hydrothermal avec des rapports eau-roche moins élevés qu'à l'axe, un temps de résidence plus long, et donc une température plus élevée de la croûte. On parle alors de système hydrothermal « fermé ». Le couvert sédimentaire peut devenir assez épais pour que les échanges advectifs de l'eau de mer entre la croûte océanique et l'océan sus-jacent cessent, alors que les processus de convection peuvent continuer au-dessous de la couverture sédimentaire imperméable.

Les hauts fonds marins (aussi appelés seamounts), principalement constitués de basaltes tholéiitiques et alcalins, possèdent ou ont possédé les propriétés requises pour une circulation hydrothermale « ouverte » intense (chaleur, roches poreuses avec de forts gradients de température, contact direct avec l'eau de mer profonde), facilitant l'écoulement latéral sur de longues distances et refroidissant ainsi efficacement la croûte océanique (Thompson, 1983 ; Davis et al., 1992 ; Villinger et al., 2002 ; Fisher et al., 2003a,b ; Hutnak et al., 2006). En effet, le glissement des sédiments, lors de leur accumulation sur les pentes abruptes de ces hauts fonds topographiques, permet aux roches perméables du socle d'affleurer, créant ainsi des voies ouvertes pour la circulation de fluides.

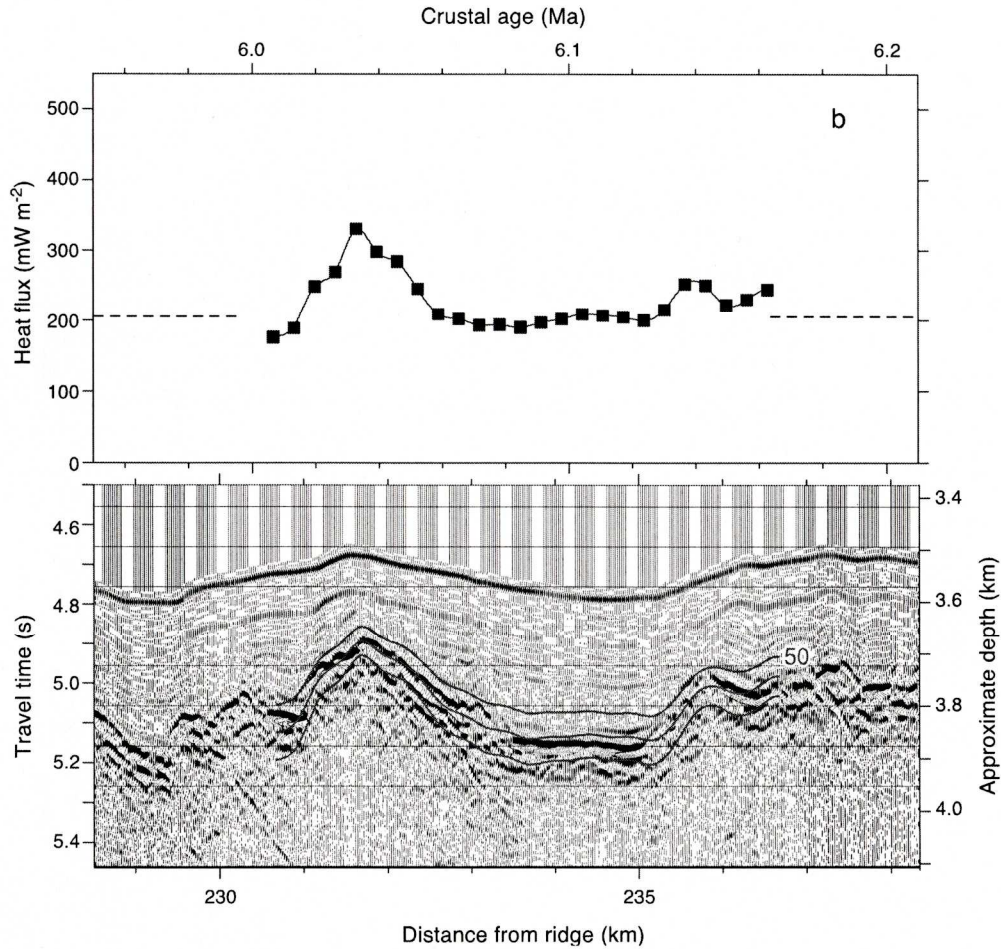


Figure I-7 : Flux de chaleur et profil sismique du plancher océanique au niveau du flanc Sud du rift du Costa Rica. On observe des flux de chaleurs élevés au niveau de hauts-fonds topographiques, suggérant qu'il s'agit de zones de décharge de fluides. (d'après Davis et al., 2004b).

Fisher et al. (2003a) ont montré que des seamounts éloignés de plus de 50 km peuvent constituer des points de recharge et de décharge pour la circulation hydrothermale des flancs de dorsales, d'après les données de flux de chaleur mesurées autour de ces hauts-fonds topographiques montrant des conditions thermales très contrastées dans le plancher superficiel (Figure I-7). Les seamounts qui rechargent l'eau de mer profonde dans la croûte engendrent le refroidissement des roches du plancher océanique superficiel (mesures de flux de chaleur bas) sur une distance de plusieurs kilomètres de l'endroit où le basalte affleure. Au contraire, les seamounts associés à une décharge hydrothermale sont entourés d'une croûte réchauffée par l'écoulement, vers l'affleurement du plancher, de fluides hydrothermaux chauds (mesures de flux de chaleur élevés). Une fois que le système fonctionne il peut être maintenu par les forces de circulation qui, en absence de volcanisme récent, sont limitées à la différence de pression

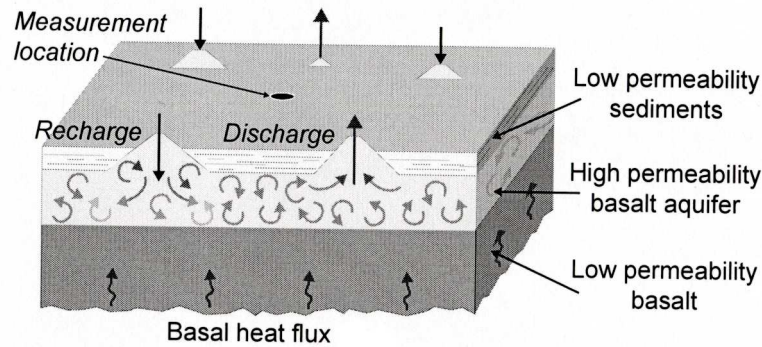


Figure I-8 : Modèle conceptuel d'un plancher océanique présentant de nombreux hauts-fonds topographiques. La sédimentation, l'extraction de chaleur par advection et la convection localisée dans le socle perméable diminuent le flux de chaleur superficiel à l'échelle régionale. Les flux de chaleur localisés sont élevés au niveau des monts de décharge, et faibles dans les zones de recharge. (d'après Hutnak et Fisher, 2007).

entre les colonnes d'eau de recharge (froides) et de décharge (chaudes), tel que :  $\Delta P = g \int \Delta \rho(z) dz$ , où  $g$  est l'accélération due à la gravité,  $\Delta \rho(z)$  est la différence de densité des fluides et  $z$  est la hauteur des colonnes d'eau de recharge et de décharge des fluides (Fisher et al., 2003a).

Le réchauffement de l'eau de mer lors de sa circulation à l'intérieur de la croûte est lié à l'épaisseur de la couverture sédimentaire sus-jacente. En effet, comme le montre l'équation 1.3, le flux de chaleur lithosphérique et par conséquent la température à l'interface sédiment-socle, sont positivement corrélés à l'épaisseur de la couverture sédimentaire.

Ainsi, le flux d'eau de mer circulant à travers la croûte océanique des flancs de dorsales est contrôlé par la distribution de la perméabilité dans le plancher océanique, ainsi que par les forces de circulation (différences de pression). La mise en place de cette circulation hydrothermale de basse température est également influencée par les variations d'épaisseur du couvert sédimentaire et le relief du socle (localisation des hauts-fonds topographiques et des failles) (Lister, 1972 ; Fisher et Becker, 1995 ; Wang et al., 1997 ; Fisher, 1998 ; Fisher et al., 2003a,b).

### I. 3 Composition chimique des fluides hydrothermaux des flancs de dorsales

La composition chimique des fluides hydrothermaux émis de manière diffuse au niveau des zones de décharge résulte de l'interaction entre l'eau de mer et les basaltes, réalisée à basse température ( $< 60^\circ\text{C}$ ) dans la partie supérieure de la croûte océanique. Lors du trajet du fluide, sa composition initiale d'eau de mer est modifiée par des réactions à



l'intérieur du socle basaltique et par la diffusion d'éléments chimiques vers et depuis le sédiment sus-jacent (Wheat et al., 2000, 2002). Ainsi, les différences de composition chimique observées entre le fluide final déchargé et l'eau de mer profonde résultent de la combinaison (1) de la nette libération d'éléments durant l'altération du basalte (Wheat et Mottl, 2000), (2) des réactions à l'intérieur de la section de sédiment, couplées à la diffusion d'éléments et probablement à l'advection de fluides vers et depuis le sédiment sus-jacent, et (3) de la formation de minéraux secondaires dans le basalte et à l'interface sédiment-basalte (smectite, autres minéraux argileux, oxydes, carbonates et sulfates). Ainsi, l'hydrothermalisme hors axe joue un rôle important dans les transferts de chaleur et de matière entre la lithosphère et l'océan, mais induit également une modification des propriétés physiques et chimiques de la croûte océanique (Honnorez, 1981).

Le taux de réaction et le temps de résidence de l'eau de mer dans le basalte sont des facteurs importants. Le taux de réaction dépend de la pression (profondeur de circulation), de la température (âge de la croûte, épaisseur de sédiments), et de la minéralogie (réactivité et aire de surface des minéraux rencontrés) de la croûte océanique. Le temps de résidence du fluide dans la croûte dépend du chemin et de la longueur d'écoulement (irrégularités du socle, épaisseur des sédiments, perméabilité du socle).

Seyfried et Bischoff (1979) ont montré que l'eau de mer a perdu du Mg, Na, et K, s'est enrichie en Ca et Si, et a un pH plus faible, après avoir réagi avec un basalte à 70°C ; alors que les concentrations de ces éléments sont inchangées lorsque l'eau de mer est chauffée à 70°C en absence de basalte (Bischoff et Seyfried, 1978). Depuis, de nombreuses études ont montré que la circulation hydrothermale d'eau de mer à basse température ajoute du K, Rb, Li, B, C, et P mais lessive du Si, Mg, Ca et Na du basalte. Les éléments qui sont extraits du basalte lors de son altération peuvent servir à la formation de minéraux secondaires dans la croûte. La précipitation secondaire de smectite, par exemple, piège le Mg provenant de l'eau de mer et de l'altération des basaltes, en accord avec l'absence de Mg observée dans les fluides hydrothermaux de basse température (Wheat et Mottl, 2000).

La composition des fluides hydrothermaux échantillonnés sur les flancs de dorsales diffère moins de celle l'eau de mer que les fluides de haute température déchargés à l'axe (Tableau I.1). Toutefois, le volume de fluides qui circule à travers les flancs de rides est considérable et peut engendrer autant, voire plus, d'échanges chimiques avec le basalte (Mottl et wheat, 1994 ; Kadko et al., 1995 ; Tréguer et al., 1995 ; Wheat et al., 1996). A partir, notamment, des mesures de flux de chaleur et des températures à l'interface sédiment-basalte,

Johnson et Pruis (2003) ont estimé les flux d'eau de mer circulant à travers le plancher océanique. Ils ont ainsi obtenu des flux de fluides hydrothermaux atteignant  $7.1 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>/an, pour l'ensemble des océans, dont  $2.3 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>/an circuleraient à l'axe des dorsales et  $4.8 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>/an dans la croûte océanique vieille de 5 à 65 Ma.

	fluide hydrothermal à l'axe*	fluide hydrothermal hors axe**	Eau de mer profonde
<b>mmol/kg:</b>			
Alcalinité	-0,1 - -1	0,43	2,3
Si	14,3-22	360	0,05
K	17-32,9	6,9	9,8
Mg	0	0,98	53
Ca	10,5-55	55,2	10,2
Sulfate	0-0,6	17.8	28
<b>umol/kg:</b>			
Li	411-1322	9	26 000
Rb	10-33	1,12	1300
Sr	87	110	87
Mn	360-1140	7,8	0
Fe	750-6470	< 0,1	0
P	0,5	0,3	2
B	451-565	570	416

Tableau I.1 : Chimie des fluides hydrothermaux à l'axe et sur les flancs de dorsales, comparée à la composition de l'eau de mer profonde. \* d'après Alt (2003). \*\* d'après Wheat et Mottl (2000).

Lorsque les fluides hydrothermaux altérés remontent à l'interface avec l'eau de mer, parfois à travers une fine section de sédiments, ils peuvent précipiter des phases minérales secondaires, dans la colonne sédimentaire ou à l'interface eau de mer/sédiment, essentiellement sous forme d'oxydes riches en fer et manganèse.

## Chapitre II Exemple des circulations hydrothermales sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca

### II. 1 Cadre général

De nombreuses investigations géophysiques et hydrogéologiques ont été effectuées sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca (au N-W de l'océan Pacifique, Figure I-9), une région hors axe présentant une activité hydrothermale intense (Davis et al., 1992 ; Wheat et Mottl, 1994 ; Thomson et al., 1995 ; Mottl et al., 1996 ; Wheat et al., 1997). Dans cette zone, le plancher océanique est enfoui sous des turbidites et des sédiments hémipélagiques du Pléistocène pouvant atteindre 700 m (Mottl et al., 1998) qui forment une plaine connue sous le nom de Bassin des Cascades (Davis et al., 1992). Ces sédiments sont composés de minéraux détritiques tels que du quartz, des feldspaths et des minéraux argileux (kaolinite, illite, chlorite et saponite) mais contiennent peu de composés organiques (<1%) (Underwood et Hoke, 2000 ; Buatier et al., 2001). Le plancher océanique présente localement un relief accidenté, marqué par la présence de rides hors axe et de larges monts sous-marins qui

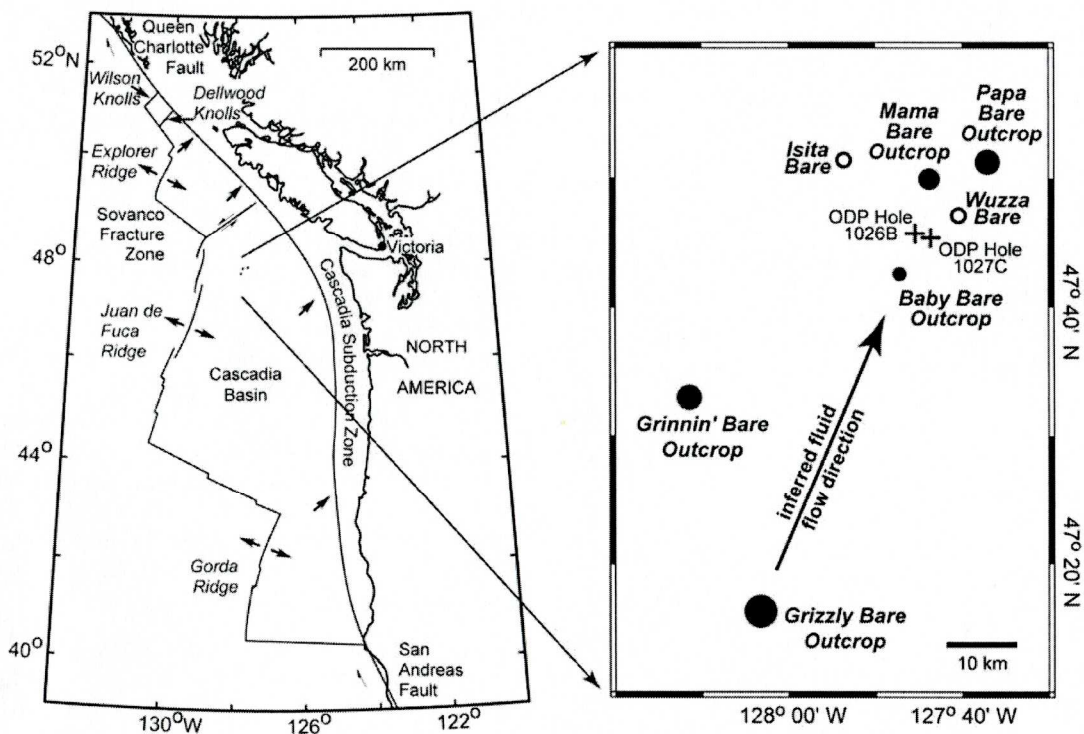


Figure I-9 : Carte régionale du Bassin des Cascades et de la ride de Juan de Fuca. Le schéma associé montre la localisation des nombreux seamounts présents au N-E de la ride (points noirs), ainsi que la direction de circulation des fluides hydrothermaux (flèche). L'eau de mer entre au niveau de Grizzly Bare, puis est réchauffée et altérée au contact du socle, durant son transport vers la zone de décharge Baby Bare. (d'après Wheat et al., 2004).

constituent des barrières pour les turbidites provenant de la marge continentale proche.

## II. 2 La zone de décharge Baby Bare

En 1989, une décharge active de fluides de basse température a été localisée au niveau d'un haut fond topographique appelé Baby Bare, situé sur une croûte de 3.5 millions d'années, à environ 101 km à l'Est de la ride de Juan de Fuca, vers 48°N (Figure I-9, Davis et al., 1989). Cet édifice volcanique se trouve sur une ride enfouie qui s'étend sur des dizaines de kilomètres dans une direction N-NE, pratiquement parallèle à l'axe de la ride d'expansion située à l'Ouest. Sur la base des profils de réflexion sismique et d'après l'âge des assemblages fossiles des sédiments déposés dans la région (Davis et al., 1997 ; Becker et al., 2000), la croûte océanique de Baby Bare serait vieille d'au moins 1.7 millions d'années, suggérant que les flux de chaleur associés à la mise en place du haut-fond devrait être actuellement dissipés. Les anomalies de flux de chaleur mesurées au niveau de ce haut-fond seraient donc la conséquence d'une circulation de fluides hydrothermaux, dans la croûte constituant le plancher océanique dans cette zone (Figure I-10).

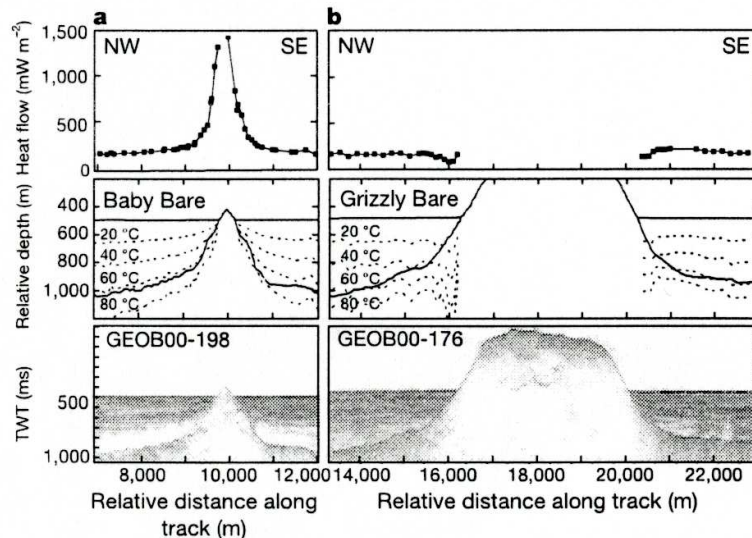


Figure I-10 : Mesures des flux de chaleur, isothermes et profils sismiques au niveau des seamounts Baby Bare (zone de décharge) (a) et Grizzly Bare (zone de recharge) (b). (d'après Fisher et al., 2003a).

Les sources hydrothermales localisées au niveau de Baby Bare sont associées à une faille dirigée à peu près parallèlement à la ride sous-jacente et au centre d'expansion actif à l'Ouest, avec une direction N25°E (Becker et al., 2000). La décharge de fluides s'effectue avec des débits relativement élevés de 4 à 13 L/s (Mottl et al., 1998). Les mesures de flux de chaleur effectuées lors de la campagne RetroFlux 2000, dans la même zone, ont montré que la

recharge principale de ces fluides s'effectue au niveau de Grizzly Bare (Figure I-10). Il s'agit d'un large mont sous-marin s'élevant à environ 500 m au-dessus des sédiments du Bassin des Cascades, et situé à 52 km au sud de Baby Bare (Figure I-10 : Mesures des flux de chaleur, isothermes et profils sismiques au niveau des seamounts Baby Bare (zone de décharge) (a) et Grizzly Bare (zone de recharge) (b). (d'après Fisher et al., 2003a).). Ces données sont confortées par les propriétés physiques des sédiments qui excluent la possibilité que l'alimentation des fluides sortant de Baby Bare soit effectuée par une recharge à travers les sédiments (Wheat et al., 2000, 2002 ; Fisher et al. 2003b). Ainsi, le modèle général de circulation de l'eau de mer à l'échelle régionale est le suivant : l'eau de mer froide oxygénée pénètre dans le socle basaltique à Grizzly Bare, elle est transportée par advection vers le Nord-Est dans le socle basaltique parallèlement à la direction de la ride, puis ressort au niveau de Baby Bare.

Afin de déterminer la composition des fluides hydrothermaux formés lors de cette circulation, Wheat et Mottl (2000) ont comparé les profils des eaux interstitielles dans les zones où la remontée des fluides est  $> 2-10$  cm/an (vitesses calculées à partir de l'équation (1.3)) aux concentrations mesurées directement dans les eaux des sources collectées par submersibles. A partir de la composition chimique des eaux de sources présentant une température de 25°C, Wheat et Mottl (2000) ont conclu que l'eau de mer profonde, lors de sa circulation dans la croûte, perd du Na, K, Li Rb, Mg, V, Cu, U, des terres rares, des phosphates et des ions hydroxydes, mais s'enrichit en Ca, Sr, Mn, Mo et B. La croûte océanique consomme également du sulfate et des nitrates, mais libère de l'ammonium dans le fluide déchargé. Cette composition du fluide hydrothermal au niveau des sources a ensuite été comparée aux variations systématiques des profils des eaux interstitielles. Ces profils, traduisant des remontées de fluides à des vitesses de plusieurs dizaines de centimètres par an, montrent que les concentrations en Mg diminuent alors que celles en chlorinité augmentent, en se rapprochant de l'interface sédiment/basalte. Les concentrations du fluide à la base de la colonne sédimentaire, déterminées à partir des eaux interstitielles, sont similaires à celles observées directement dans les eaux de sources, pour des vitesses de remontée de fluide  $> 1$ cm/an. Le flux advectif des fluides semble donc dominer les apports par réactions dans la colonne sédimentaire, lors de la remontée des fluides hydrothermaux au niveau de Baby Bare.

D'un point de vue minéralogique, le sommet et les flancs de Baby Bare sont recouverts par des sédiments hémipélagiques d'une épaisseur très faible ( $< 0.7$  m), avec de rares affleurements du basalte (environ 1% du sommet). Des encroûtements d'oxydes de manganèse jusqu'à 0.5 m d'épaisseur sont présents dans la zone de décharge (Wheat et Mottl,

2000). Fitzgerald et Gillis (2006) ont caractérisé les assemblages minéralogiques de ces croûtes d'oxydes composées de todorokite  $\pm$  pyrolusite  $\pm$  saponite  $\pm$  nontronite. Leurs propriétés chimiques, minéralogiques et texturales, ainsi que le cadre tectonique de Baby Bare, indiquent que ces dépôts ont été formés par précipitation hydrothermale. Ils présentent des rapports Mn/Fe élevés, de faibles teneurs en métaux traces et Terres Rares, une forte anomalie en Ce et de fortes teneurs en Ba. Mn et Fe sont probablement fractionnés durant la circulation hydrothermale, suite au mélange progressif d'un fluide ascendant réduit avec des eaux interstitielles oxygénées près de l'interface sédiment-basalte, engendrant tout d'abord le dépôt du Fe sous forme de sulfures, dans la croûte océanique, suivi de celui du Mn sous forme d'oxydes Mn, à l'interface avec l'eau de mer (Hein et al., 1994). L'enrichissement des oxydes en métaux traces, malgré leurs faibles concentrations dans l'eau de mer, démontre un apport en Ni, Co et Zn soit dans le fluide hydrothermal lors de l'interaction eau/socle, soit lors de la diagenèse tardive dans la colonne sédimentaire.

### Chapitre III La zone d'étude Ticoflux

La zone d'étude Ticoflux est située au large de la péninsule de Nicoya, sur le flanc Est de la Dorsale Est Pacifique (EPR) (Figure I-11). Il s'agit donc d'un exemple d'environnement hors axe. Cependant, le plancher océanique, qui constitue la plaque Cocos dans cette zone, est différent de celui étudié à Juan de Fuca. La croûte océanique est plus vieille, datée entre 18 et 24 Ma (3.5 Ma à Juan de Fuca). De plus, la couverture sédimentaire présente une épaisseur moyenne de 350 m et est datée, pour les sédiments les plus anciens, du Miocène, traduisant des taux de sédimentation beaucoup plus faibles qu'au niveau du bassin des Cascades.

#### III. 1 Objectifs du projet Ticoflux

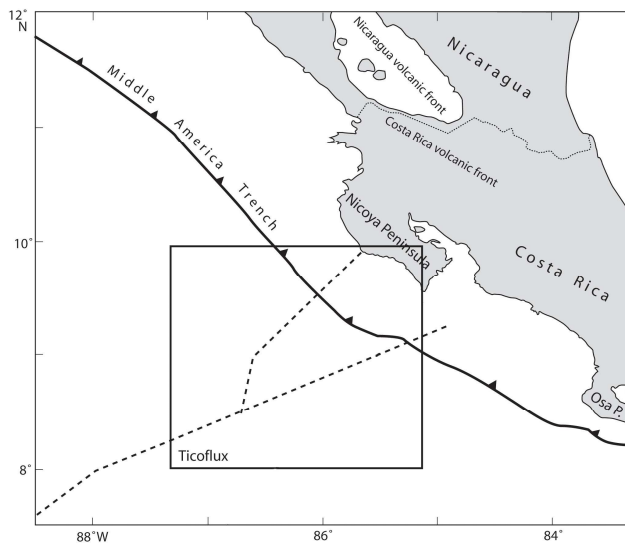


Figure I-11 : Localisation schématique de l'air d'étude Ticoflux. Les lignes pointillées représentent la zone de suture des plaques générées au niveau de deux centres d'expansion distincts (EPR et CNS).

lors de son passage en subduction (Hyndman et Wang, 1993 ; Peacock et Wang, 1999 ; Shipley et al., 1990).

Afin de répondre à cet objectif, deux campagnes en mer ont eu lieu en 2001 et 2002 (Ticoflux I et II). L'expédition Ticoflux I a été effectuée à bord du R/V Maurice Ewing. Cette première campagne a été focalisée sur la réalisation de profils sismiques dans la zone d'étude. Quelques mesures de flux de chaleur, et carottages par piston et gravité ont également été

Le but de la mission en mer « Ticoflux » a été d'analyser les propriétés du plancher océanique sur la marge Pacifique du Costa Rica, au large de la Middle American Trench (MAT) (Figure I-11), afin d'évaluer l'état thermique de la plaque lithosphérique avant sa subduction, ainsi que la nature et l'impact de la circulation hydrothermale sur l'évolution de la croûte océanique. L'état thermique des plaques subductées est étudié car il peut influencer le comportement sismogène de la croûte

réalisés. Durant l'expédition Ticoflux II, des carottages et des mesures de flux de chaleur supplémentaires ont été collectés à bord du R/V Melville dans des zones privilégiées, afin de localiser les zones de recharge et de décharge des circulations hydrothermales.

### **III. 2 Structure et état thermique du plancher océanique**

La plaque Cocos a une histoire tectonique complexe dans cette région (Barckhousen et al., 2001; Meschede et al., 1998). Elle comprend le plancher océanique généré au centre d'expansion rapide de la ride Est pacifique (EPR) et celui généré au centre d'expansion plus lent de la plaque Cocos (CNS). La marque d'une jonction triple et une zone de fracture définissent une suture entre ces deux croûtes provenant de centres d'expansion distincts. Les modèles de refroidissement lithosphérique par conduction prédisent un flux de chaleur de 95-120 mW/m<sup>2</sup> pour ce plancher océanique daté de 18-24 Ma (Parsons et Sclater, 1977 ; Stein et Stein, 1994). Lors des campagnes océaniques, des mesures de flux de chaleur effectuées à de nombreux endroits dans cette zone ont suggéré qu'une large région du plancher océanique généré à l'EPR est anormalement froide (20-40 mW/m<sup>2</sup>, seulement 30% de la valeur prédite par les modèles de refroidissement lithosphérique par conduction), alors que les valeurs sur le plancher océanique généré au CNS sont dispersées mais ont une valeur moyenne proche des prédictions (105-115 mW/m<sup>2</sup>) (Vacquier et al., 1967 ; Von Herzen et Uyeda, 1963). La rapidité de la transition thermique indique qu'elle résulte de processus peu profonds dans la croûte. Pour estimer la profondeur de la source de la transition thermique, un modèle numérique bidimensionnel du transport de chaleur par conduction a été utilisé par Zyvoloski et al. (1996). La comparaison entre les observations et les résultats de modélisation indique que la profondeur de l'extraction de chaleur par advection, dans le plancher océanique généré à l'EPR, n'est pas à plus de 100 à 600 m de profondeur dans le socle.

Pourquoi la circulation hydrothermale extrait autant de chaleur du plancher océanique généré à l'EPR, d'un côté de la suture de plaque, et si peu dans le plancher adjacent d'âge similaire mais généré au CNS?

L'explication la plus plausible est la suivante : les hauts-fonds topographiques (seamounts) communs sur le plancher océanique généré à l'EPR, mais absents immédiatement au Sud de la suture de plaque sur le plancher généré au CNS, constituent des voies de recharge et de décharge pour les fluides hydrothermaux. Comme vu précédemment, les vecteurs de circulation de fluides sur les flancs de dorsale sont limités aux différences de pression à la



base des colonnes de recharge et de décharge des fluides (Fisher et Becker, 2000 ; Giambalvo et al., 2000). Ces forces sont insuffisantes pour engendrer la circulation de fluides à travers des sédiments calcaires et hémipélagiques de 300-400 m. Les seamounts présents sur la plaque générée à l'EPR permettent cependant aux fluides hydrothermaux de dévier la colonne sédimentaire et d'extraire significativement la chaleur lithosphérique (Villinger et al., 2002 ; Fisher et al., 2003b). Cependant, le plancher océanique reste inhabituellement froid comparé à la moyenne pour les croûtes de cet âge, même en considérant la présence de nombreux seamounts. Il a donc été admis par Fisher et al. (2003b) que la perméabilité du socle, dans cette zone, doit être exceptionnellement élevée.

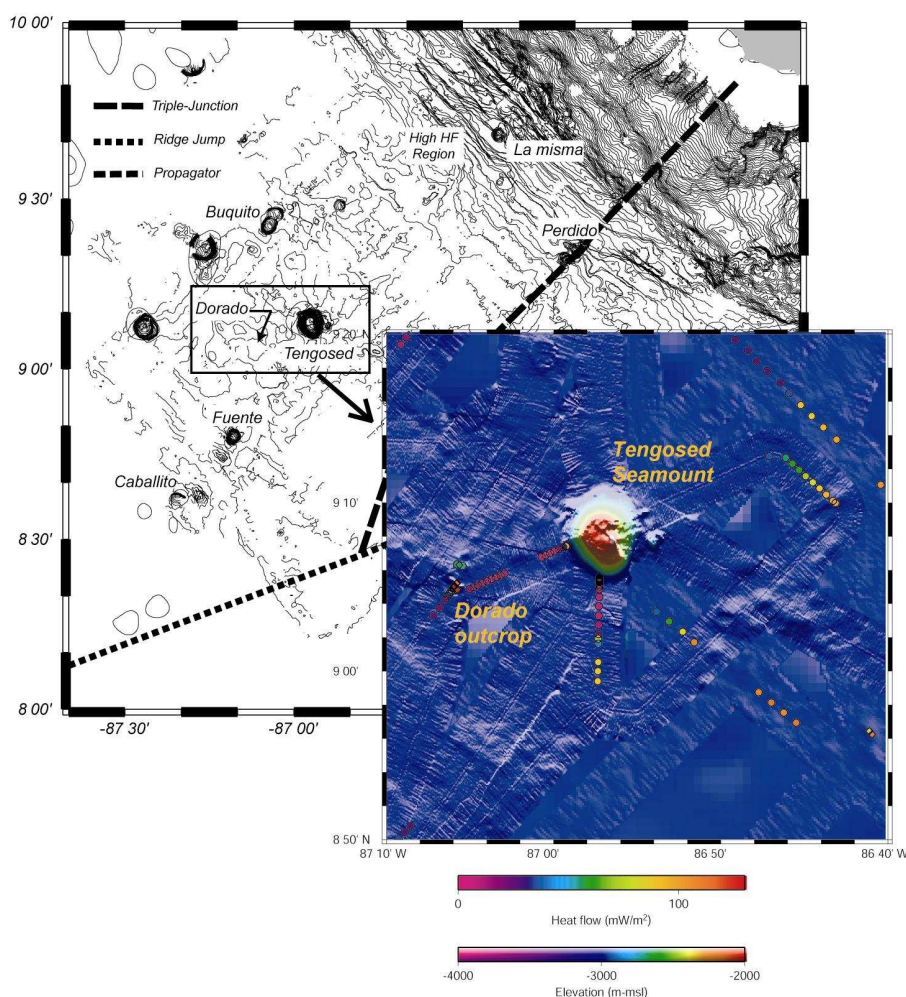


Figure I-12 : Carte de la zone d'étude Ticoflux présentant la localisation des nombreux seamounts, et représentation des flux de chaleur mesurés au niveau des monts Dorado et Tengosed.

Lors de la campagne Ticoflux II (2002), les mesures de flux de chaleur ont été focalisées autour des seamounts, dans le but de localiser les zones de remontée (décharge) et de pénétration (recharge) de l'eau de mer à travers le plancher océanique généré à l'EPR. Les données ont permis de montrer que le seamount « Tengosed », situé au centre de la zone

étudiée et culminant à 1 100 m au dessus du plancher océanique, joue un rôle important dans le refroidissement de la croûte car il constitue une zone de recharge d'eau de mer (Figure I-13). Au contraire, les flux de chaleur plus élevés obtenus à proximité des deux haut-fonds appelés « Fuente » et « Dorado », au S-E de « Tengosed », suggèrent que ces deux structures servent de conduits d'échappement aux fluides hydrothermaux de basse température (Figure I-12, Figure I-13, Hutnak et al., 2003).

### **III. 3 Résultats préliminaires**

#### **III. 3a) Sédimentologie**

A une échelle régionale, les sédiments collectés dans la zone d'étude Ticoflux présentent une lithologie variée. Les boues hémipélagiques sont les plus abondantes, essentiellement constituées de grains terrigènes (minéraux argileux, plagioclases et quartz) et de composés biogènes (nombreuses diatomées, radiolaires, spicules d'éponges). Ces boues présentent peu de constituants carbonatés (limités à quelques coccolithes), excepté quelques niveaux très enrichis en nanofossiles calcaires. Outre ces boues hémipélagiques, on trouve des niveaux riches en minéraux argileux contenant du quartz et des plagioclases en quantités traces, de nombreux verres volcaniques (non altérés ou contenant des cristaux de plagioclase, pyroxène et/ou amphibole), et plus ou moins de zéolites. Des fragments de basaltes et des oxydes de manganèse y sont couramment associés. Ces sédiments riches en minéraux argileux sont souvent décrits à proximité du contact sédiment-basalte. De plus, de nombreux oxydes Mn sont présents au sommet des carottes et/ou à l'interface sédiment-basalte, où le taux de sédimentation est faible ( $\text{mm.an}^{-1}$ ). Ils se présentent sous la forme de nodules, d'encroûtements, ou encore de couches riches en oxydes Mn plus ou moins indurées (Fisher et al., 2002).

Ces différents types de sédiments varient spatialement en fonction de leur distance par rapport à la marge continentale et du relief du plancher océanique qu'ils recouvrent.

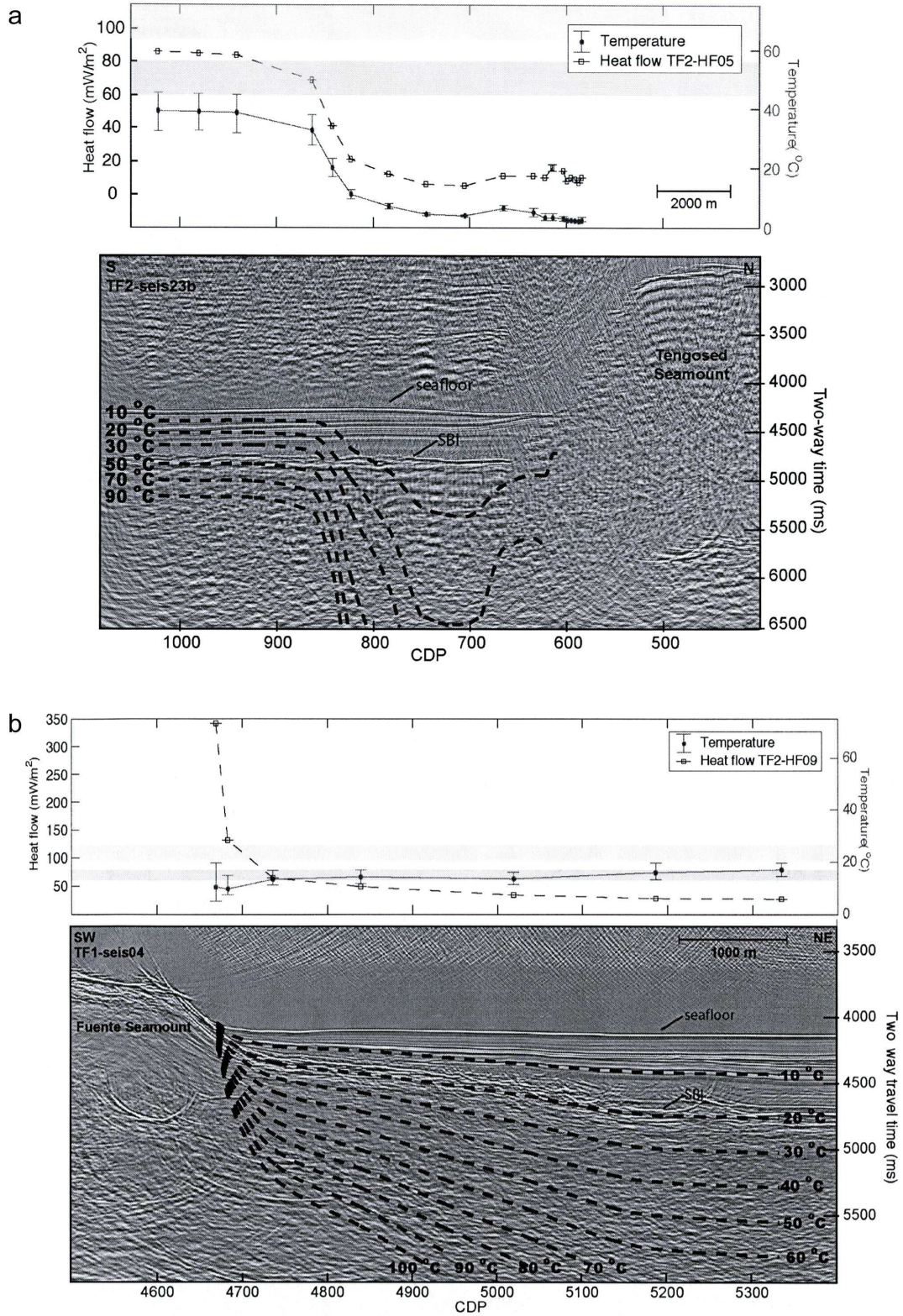


Figure I-13 : Profils sismiques, flux de chaleurs mesurés et calculs des températures, au niveau des seamounts Tengosed et Fuente. a) en s'approchant du mont Tengosed, les flux de chaleur et les températures diminuent simultanément d'un facteur 10. La chute des isothermes est en accord avec la recharge d'eau de mer froide dans la croûte supérieure. b) Loin du mont Fuente, les flux de chaleur sont  $< 30 \text{ mW/m}^2$ , puis ils augmentent rapidement d'un facteur 10, simultanément aux isothermes, sur les flancs du seamount. La décharge d'un fluide hydrothermal chaud est ainsi mise en évidence (d'après Hutnak et al., 2003).

## III. 3b) Géochimie

Des mesures de flux de chaleur élevées ont permis de localiser des zones de décharge de fluides, réparties sur l'ensemble de l'aire Ticoflux (au niveau du mont Fuente, au sud de la jonction triple ou encore à de faibles distances de la fosse de subduction (MAT)). Au niveau de ces décharges de fluides, les eaux interstitielles présentent des profils caractéristiques d'une remontée de fluides. On observe une augmentation des concentrations en Ca (Figure I-14) avec la profondeur, traduisant la décharge d'un fluide enrichi en calcium lors de sa circulation dans la croûte. Cependant, aucun des profils ne suggère des vitesses d'advection supérieures à quelque mm/an (Figure I-14). Les teneurs en phosphate et alcalinité présentent des profils inverses. Lors de sa circulation dans la croûte basaltique, le fluide hydrothermal est appauvri en phosphate (précipitation d'apatites et/ou phosphates associés à la précipitation d'oxydes Fe), menant à de faibles concentrations en  $P_2O_5$  dans les fluides interstitiels présents

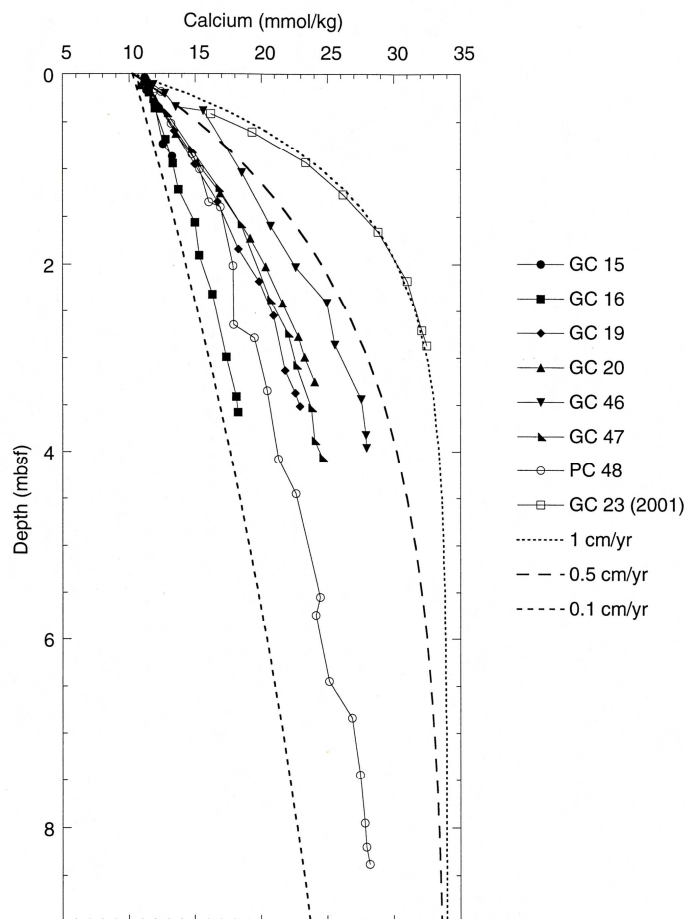


Figure I-14 : Profils des concentrations en Ca dans les eaux interstitielles de quelques carottes collectées durant la campagne Ticoflux I, présentant des flux de chaleur élevés (zones de décharges de fluides). Des profils modélisés, pour différentes vitesses de remontée de fluides à travers le sédiment (0.1, 0.5 et 1 cm/an), sont également inclus (d'après Fisher et al., 2002).

à l'interface sédiments basalte. Parallèlement, la forte alcalinité des eaux interstitielles initiales, induite par les réactions diagénétiques au sein de la colonne sédimentaire, est masquée par la faible alcalinité du fluide ascendant. Ces variations des profils en eaux interstitielles sont identiques à celles observées au niveau des sites 1030 et 1031 de Juan de Fuca, pour lesquels des vitesses de remontée de fluides d'environ  $2 \text{ mm.an}^{-1}$  ont été calculées (Leg 168, Initial Report, 1996).

A l'échelle régionale, les mesures de flux de chaleur et l'analyse des eaux interstitielles ont donc permis de mettre en évidence le refroidissement du plancher océanique dans la zone d'étude Ticoflux, engendré par la circulation de fluides hydrothermaux de basse température présentant des vitesses de décharge n'excédant pas quelques mm par an. Cependant, d'un site de décharge à l'autre, les vitesses d'advection des fluides et leur composition sont très variables, engendrant une hétérogénéité des processus d'écoulement des fluides hydrothermaux.

### III. 4 Choix des échantillons étudiés

Les échantillons étudiés au cours de ce travail de recherche ont été prélevés lors de l'expédition Ticoflux II. Ils proviennent tous de carottages effectués autour du mont Dorado, un haut-fond topographique situé à 3 150 m de profondeur d'eau et culminant à 100 m au-dessus du plancher océanique. Il a été ciblé en raison de sa petite taille et des flux de chaleur

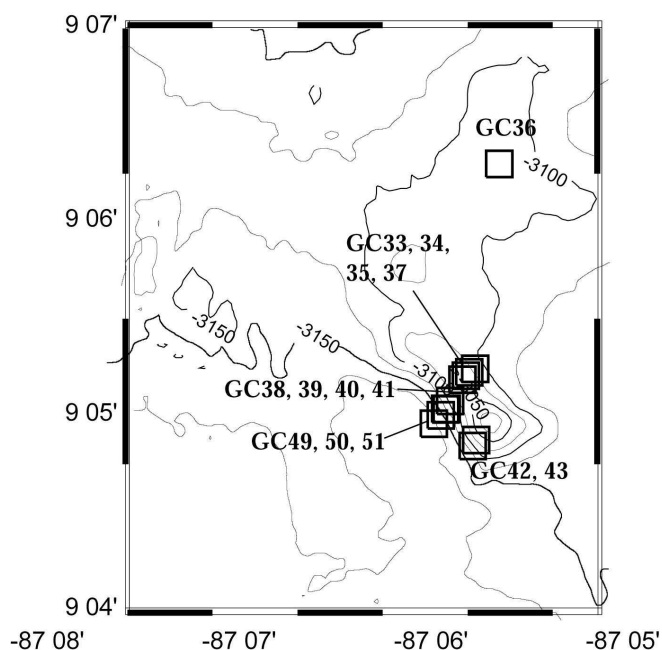


Figure I-15 : Carte bathymétrique du Mont Dorado et localisation des différentes carottes prélevées sur ses flancs (d'après Fisher et al., 2002).

élevés qui ont pu y être mesurés ( $389 \text{ mW/m}^2$ ), suggérant qu'il s'agit d'une zone de décharge de fluides. D'un point de vue général, la lithologie est très variable sur le mont Dorado, avec essentiellement des boues hémipélagiques sur le flanc Sud-Ouest, alors que le flanc Nord-Ouest présente des argiles jaunes-brunes fortement altérées, avec localement des zéolites et des oxydes de manganèse.

Dans un premier temps, onze carottes (GC33 à GC43) ont été

prélevées dans cette zone (Figure I-15). Une seule présentait l'évidence d'une remontée de fluides (GC40) et a donc été complétée par trois autres carottes (GC49 à 51). Toutes présentent une chimie des fluides interstitiels particulière (Figure I-16).

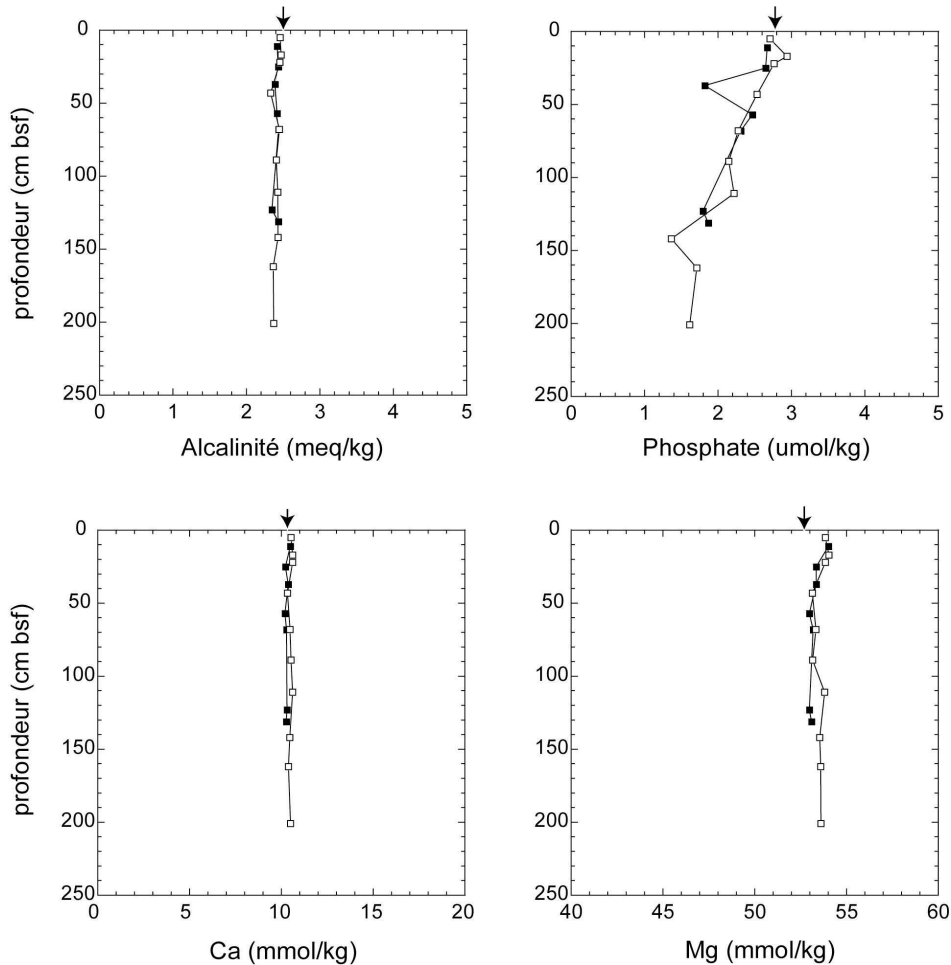


Figure I-16 : Profils des eaux interstitielles des carottes GC50 (carrés pleins) et GC40 (carrés vides). Les deux carottes voisines (GC49 et GC51) ne sont pas représentées car peu d'analyses y ont été effectuées, en raison de leur faible longueur. Flèches = composition de l'eau de mer profonde.

Seuls les profils en phosphate et alcalinité suggèrent la remontée d'un fluide : les teneurs en phosphate présentent la même diminution avec la profondeur qu'à l'échelle régionale, et la forte alcalinité des sédiments initiaux est masquée par le fluide ascendant, aboutissant à une alcalinité identique à celle de l'eau de mer dans toute la carotte. Cependant, les concentrations en Mg et Ca ne présentent pas de variations le long des profils, et sont identiques aux teneurs de l'eau de mer sur toute la longueur des colonnes sédimentaire, suggérant que le fluide n'a pas réagit avec le basalte lors de sa circulation dans la croûte. Ces faibles interactions fluide-basalte peuvent être expliquées par les faibles températures des fluides hydrothermaux au niveau de Dorado (environ 10°C, comparé aux 25°C mesurés à Juan de Fuca), et par un faible temps de réaction entre le fluide et les roches du socle.

Les premières observations ont montré une minéralogie semblable dans les trois carottes (GC49, 50 et 51), constituée essentiellement de boues hémipélagiques jaunes-brunes présentant des niveaux riches en oxydes. Cependant, nos observations ont été ciblées sur la carotte GC50 présentant la séquence la plus longue (150 cm) et donc la plus complète, ainsi que des flux de chaleur mesurés de  $1 \text{ W/m}^2$ , traduisant qu'il s'agit d'une zone de décharge de fluides. Les analyses et observations effectuées lors de cette étude ont été entreprises sur onze échantillons prélevés à différentes profondeurs dans la carotte (à 2, 12, 26, 30, 38, 54, 58 70, 100, 110 et 124 cm bsf (below sea floor)). Des échantillons provenant de carottes voisines (GC38, GC39, GC40 et GC42, Figure I-15) ont également fait l'objet d'investigations minéralogiques et chimiques, dans le but de pouvoir comparer la composition des sédiments GC50 avec des sédiments ne présentant pas d'évidences de décharges de fluides hydrothermaux.







## **DEUXIÈME PARTIE**

---

### **CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE**

### **ET CHIMIQUE**

### **DES SÉDIMENTS MÉTALLIFÈRES**

### **CONSTITUANT LA CAROTTE GC50**



## Chapitre I Présentation de l'étude

Les sédiments enrichis en métaux, appelés sédiments métallifères, contiennent des minéralisations riches en fer et manganèse, qui sont des éléments dont le comportement est fortement lié aux conditions rédox et au pH du milieu. Ces minéralisations (minéraux argileux (Fe) et oxy-hydroxides (Fe, Mn)) jouent donc un rôle important dans le cycle du Fe et du Mn en milieu naturel. De plus, leur capacité de rétention des éléments traces (Ni, Co, Cu...) et terres rares (TR), par co-précipitation ou adsorption, en font des matériaux intéressants dans les études ayant trait à l'environnement. Les compositions élémentaires (majeurs, traces et TR) et isotopiques (Nd, Sr) de ces minéralisations sont cependant contrastées, selon les processus chimiques et/ou biogéochimiques à l'origine de leur précipitation. L'étude des sédiments métallifères formés en contexte océanique est donc particulièrement intéressante, car leur composition chimique renseigne sur leur environnement de dépôt et donc leur origine.

### I. 1 Les phases authigènes

Dans les fonds marins, trois types de sources de sédiments fins peuvent être distinguées: les produits biogènes, les produits terrigènes fins (flux continentaux et flux « externes ») transportés loin par les courants océaniques et éoliens, et les produits authigènes formés in situ dans des conditions particulières. Selon leurs proportions et les conditions océanologiques, on peut distinguer les sédiments marins pélagiques, hémipélagiques et authigènes.

Les dépôts authigènes, précipités in situ à partir de l'eau de mer ou des eaux interstitielles, sont les constituants majeurs des dépôts métallifères. Une description plus complète de ces dépôts est présentée ci-dessous.

#### I. 1a) Mode de formation

Les apports fluviaux, le volcanisme sous-marin et les activités annexes (l'hydrothermalisme principalement) fournissent à l'océan une quantité importante d'éléments en solution. Ceux-ci peuvent alors être recyclés dans les océans de trois manières différentes:

- ils peuvent être concentrés et accumulés dans les organismes marins par bioprécipitation, formant des sédiments biochimiques.
- les éléments solubles présentant un temps de résidence dans l'eau de mer élevé (Taylor et McLennan, 1985), peuvent rester en solution dans les océans.
- ils peuvent participer à la transformation et à la néoformation de minéraux que l'on nomme authigènes.

Le terme authigène est plus largement utilisé pour qualifier les réactions chimiques engendrant la formation in situ de nouvelles phases minérales sur le fond des océans, soit par précipitation directe d'un fluide, soit par altération de matériel préexistant. Ces réactions ont lieu essentiellement à l'interface entre l'eau de mer et le plancher océanique.

La fraction authigène de la sédimentation océanique est essentiellement constituée de zéolites (tectosilicates hydratés) et d'argiles, formées par altération d'un solide préexistant. En effet, la plupart des montmorillonites dans les argiles pélagiques sont authigènes, car formées par hydratation et décomposition rapide des verres volcaniques présents dans les sédiments marins. Un autre produit authigène formé par altération des verres volcaniques est la phillipsite, un porteur de potassium du groupe des minéraux aluminosilicates hydratés appelés zéolites. Par comparaison, les oxydes de fer et de manganèse, minéraux authigènes également très répandus dans les fonds marins, sont formés in situ par précipitation directe des éléments dissous présents dans le fluide de formation.

### I. 1b) Origine des fluides de formation

La nature du fluide à l'origine de la précipitation directe ou indirecte (par altération d'une phase préexistante) des nouvelles phases minérales formées permet de classer ces minéraux authigènes en trois catégories : diagénétiques, hydrogènes et hydrothermaux.

- La diagenèse est le terme employé pour qualifier les changements chimiques qui ont lieu à l'intérieur des sédiments, suite à l'interaction de ces derniers avec les fluides interstitiels. Les réactions diagénétiques sont donc généralement définies comme ayant lieu en

dessous de l'interface eau de mer- plancher océanique. Dans la plupart des sédiments marins, les fluides interstitiels proviennent de la colonne d'eau sus-jacente. Ils sont à l'origine de réactions chimiques et physiques intenses dans le sédiment, qui peuvent mener à la formation de nouvelles phases minérales (authigènes) par altération des minéraux préexistants, ainsi qu'à des changements de la compositions des fluides eux mêmes. Ces transformations diagénétiques sont essentiellement dépendantes des conditions d'oxydoréduction et du pH dans le système sédiment- eaux interstitielles- eau de mer, ces deux paramètres étant eux mêmes contrôlés par la circulation des fluides, la décomposition de la matière organique et l'activité biologique. Les éléments libérés dans la solution, lors de la diagenèse, migrent à travers les eaux interstitielles, puis, soit sont incorporés dans les minéraux nouvellement formés, soit sont libérés dans l'eau de mer sus-jacente.

- Dans la classification initiale de Goldberg (1954) les composés hydrogènes étaient définis comme résultant de la formation de matériel solide à partir des constituants dissous de l'eau de mer, par des réactions inorganiques. Par la suite, la distinction entre deux types de composés hydrogènes a été effectuée. Chester et Hughes (1967) ont différencié (1) le matériel hydrogène primaire, qui est formé directement à partir du matériel dissous dans l'eau de mer, et (2) le matériel hydrogène secondaire, qui résulte de l'altération sous-marine de minéraux préexistants.

- Les composés hydrothermaux sont, quant à eux, formés à partir d'une eau de mer dont la composition chimique a été modifiée par des interactions eau-roche, lors de sa circulation dans la croûte.

## **I. 2 Les dépôts ferromanganésifères**

Les dépôts authigènes essentiellement composés d'oxyhydroxydes Fe-Mn sont répartis sous trois formes : nodules, croûtes, et sédiments métallifères, en quantités abondantes dans les fonds marins. Ils ont, pour la plupart, été formés in situ dans les sédiments ou à l'interface entre l'eau de mer et le plancher océanique. Leur composition chimique, isotopique et minéralogique permet de contraindre la nature du fluide à l'origine de leur précipitation (eaux interstitielles, eau de mer ou fluide hydrothermal) (Takematsu et al., 1989 ; Usui et Nishimura, 1992 ; Hein et al., 1997 ; Usui et Someya, 1997). Les dépôts ferromanganésifères

peuvent donc constituer de bons marqueurs des circulations hydrothermales (Usui et al., 1986, 1989, 1993; Usui, 1992 ; Usui et Nishimura, 1992; Iizasa et al., 1995 ; Usui et Glasby, 1998 ; Mills et al., 2000 ; Fitzgerald et Gillis, 2006).

L'étude des métaux traces (Ni, Co, Cu) incorporés dans ces dépôts est également intéressante. En effet, leur concentration peut atteindre 3% dans certains nodules constituant des minerais potentiels. Les recherches sur ces nodules ont donc souvent un intérêt commercial, dans le but d'exploiter cette ressource des fonds marins.

### I. 2a) Structure et nomenclature des oxydes Mn dans les dépôts marins

L'unité de base des oxydes Mn est l'octaèdre  $MnO_6$  qui est généralement disposé à l'intérieur de structures en feuillet (famille des phyllomanganates) ou en tunnel (famille des tectomanganates). Ces manganates présentent des structures cristallines ouvertes et de grandes surfaces spécifiques avec de fortes charges négatives. Ces propriétés leur confèrent la capacité d'adsorber une grande variété d'ions, tels que  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , et  $Mn^{2+}$ , contrôlant ainsi la distribution et la biodisponibilité de nombreux éléments essentiels et toxiques dans l'environnement (Tebo et al., 2004).

La plupart des connaissances sur la minéralogie des phases manganésifères constituant les nodules, provient des études pionnières de Buser et Grütter (1956). Par la suite, d'autres études ont été effectuées, permettant d'établir que les oxydes Mn rencontrés dans les dépôts marins sont essentiellement constitués de todorokite (de la famille des tectomanganates) et de phyllomanganates à empilement turbostratique regroupés sous le nom de vernadite (Burns et Burns, 1978a,b ; Corliss et al., 1978 ; Arrhenius et Tsai, 1981 ; Siegel et Turner, 1983 ; Usui et al., 1986, 1997 ; Buatier et al., 2004 ; Takahashi et al., 2007 ; Manceau et al., 2007). La théorie généralement acceptée, concernant la genèse de ces différents minéraux, considère les conditions d'oxydoréduction de l'environnement de dépôt comme le facteur déterminant de leur minéralogie (Glasby, 1972).

#### ➤ **Les tectomanganates**

Les oxydes de manganèse appelés tectomanganates présentent une structure en tunnel (Figures II-1 et II-2). Ces oxydes se différencient par les dimensions [n,m] de leurs tunnels, où n et m représentent le nombre d'octaèdres formant la cavité ; et par la nature

chimique des cations qui occupent ces cavités (Figure II-1). Deux sous-groupes peuvent ainsi être distingués : les oxydes binaires, dont les tunnels de petites dimensions ne sont occupés que par des groupements hydroxyles OH<sup>-</sup>, comportant la pyrolusite [1,1] et la ramsdellite [1,2] ; et les oxydes dits ternaires présentant des cavités tunnel [n,m] de plus grandes dimensions, occupés par des cations compensateurs hydratés alcalins ou alcalino-terreux. Parmi ces derniers, la hollandite [2,2] (Ba), le cryptomélane [2,2] (K), le psilomélane aussi appelé romanèchite [2,3] (Ba), et la todorokite [3,3] (K, Mg) sont les plus fréquents.

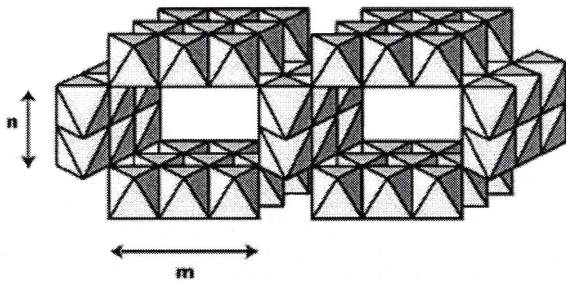


Figure II-1: Représentation idéalisée des structures tunnel : les tectomanganates [n, m].

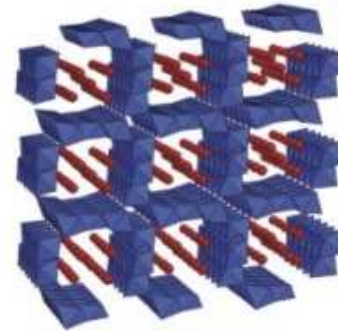


Figure II-2: Structure de la Todorokite montrant des tunnels de section (3x3) remplis par des cations de type Ca, K ou Na.

La todorokite, tectomanganate majoritairement rencontré dans les dépôts marins, présente une structure formée d'octaèdres MnO<sub>6</sub> reliés par les arêtes pour former des chaînes triples parallèles à l'axe b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de trois octaèdres de côté, aboutissant à des structures de dimension [3x3] (Figure II-2). Les cavités peuvent être occupées par des cations comme Ca, K ou Na et des molécules d'eau (Post et Bish, 1988). De plus, possédant une forte capacité d'échange cationique, ainsi que des sites vacants octaédriques capables de piéger des ions Ni, Cu, Co et Zn, la todorokite est considérée comme une source importante de métaux traces dans les dépôts marins (Burns et Burns, 1977, 1978a).

### ➤ Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes constitués d'une alternance de couches d'octaèdres [MnO<sub>6</sub>] bien structurés, et de couches de nature variable plutôt désordonnées (Figure II-3). Les différences de formule chimique proviennent de la nature des cations et du nombre de molécules d'eau dans l'interfoliaire, ainsi que du taux de lacunes en Mn au sein des feuilletts octaédriques. La distance interfoliaire est comprise entre 7 Å et 10 Å.



Composés non stoechiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II), et souvent en mélange.

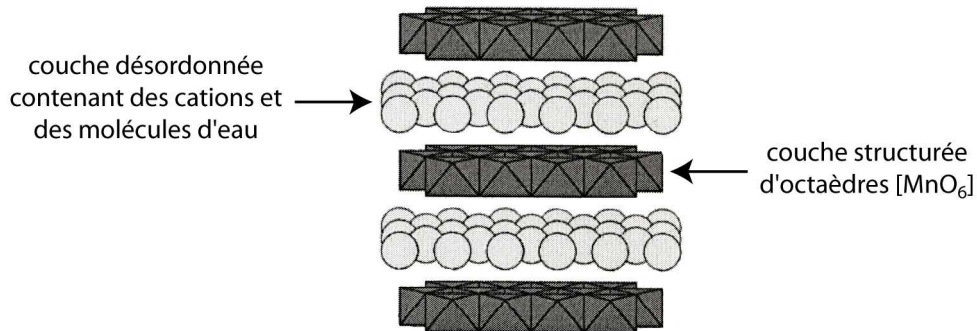


Figure II-3: Structure en couches des phyllomanganates de la famille des birnessites, orientées approximativement selon l'axe c. (d'après Burns et Burns, 1979).

La nomenclature pour les phyllomanganates est très confuse, et cette situation est renforcée par le peu de données structurales disponibles sur ces oxydes Mn naturels mal cristallisés. La diffraction des rayons X (DRX) a longtemps été l'outil principal de caractérisation des différents phyllomanganates, et a tout d'abord permis leur classification en trois sous-groupes : la birnessite, la vernadite et la buserite. Ces trois types de phyllomanganates sont souvent regroupés dans la famille des birnessites, car ils présentent tous une structure en feuillets, ainsi qu'une charge de feuillet négative compensée par la sorption de cations dans l'interfeuillet. En revanche, la distance entre les feuillets octaédriques et leur type d'empilement, permettent de les différencier.

- La birnessite est un phyllomanganate naturel caractérisé par la présence de réflexions basales à 7.0-7.2 Å (001) et 3.5-3.6 Å (002), et décrit comme contenant une seule couche d'eau entre ces feuillets octaédriques. Les DRX ont permis de mettre en évidence des structures cristallographiques variées de la birnessite, selon la symétrie de son feuillet qui peut être hexagonale ou triclinique (Drits et al., 1997 ; Silvester et al., 1997). Les birnessites à symétrie hexagonale (Figure II-4) sont les plus répandues dans la nature (Glover, 1977 ; Chukhrov et al., 1985b ; Bilinski et al., 2002 ; Manceau et al., 2004 et 2005 ; Buatier et al., 2004 ; Marcus et al., 2004) et ont une charge structurale provenant essentiellement de la présence de nombreux sites vacants dans leur structure (Chukhrov et al., 1985a ; Silvester et al., 1997 ; Lanson et al., 2000).

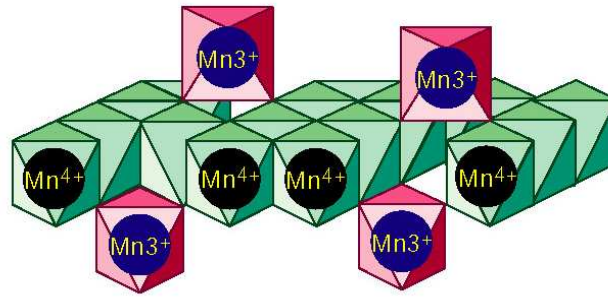


Figure II-4: Représentation de la structure de la birnessite à symétrie hexagonale. (d'après Silvester et al., 1997).

- La vernadite (aussi appelée  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) est une phase naturelle d'oxyde de manganèse faiblement cristallisée, presque amorphe, ne présentant pas les deux réflexions basales observées dans le cas de la birnessite, en DRX. Lors des premiers travaux, il avait donc été établi que la vernadite ne présentait pas une structure en feuillets (Chukhrov et al., 1979, 1980, 1987). En fait, ces réflexions ne sont pas détectées à cause de la présence de fer en plus ou moins grande quantité, dans la structure de la vernadite (Manceau et Combes, 1988 ; Varentsov et al., 1991 ; Vodyannitskii et al., 2004). Ce fer est présent sous la forme de ferrihydrite ou feroxyhite ne présentant pas de structure en feuillet. L'association de nanoparticules Fe avec des feuillets Mn dans la vernadite rompt donc probablement le parallélisme des feuillets, affaiblissant ou même éteignant ainsi les réflexions basales des DRX. La vernadite naturelle est donc un minéral complexe malgré l'apparente simplicité de sa composition (Mn est le seul cation majeur et est uniquement tétravalent) et de sa structure (empilement de feuillets octaédriques). Il a été proposé, et aujourd'hui admis, que la vernadite est une variété de phylломanganate à feuillet simple de la famille des birnessites, désordonnée dans la direction de l'empilement des feuillets (Giovanoli et Arrhenius, 1988), expliquant ainsi l'absence d'intenses réflexions basales sur les spectres DRX.

- Le terme buserite désigne un phylломanganate à 10 Å possédant des cations échangeables, et un espace interfoliaire présentant un caractère gonflant (Giovanoli et al., 1975 ; Giovanoli et Bürki, 1975 ; Golden et al., 1986). Il s'agit d'une forme de birnessite à deux feuillets hydratés (deux couches de molécules d'eau entre les feuillets octaédriques), présentant deux réflexions basales à 10 Å (001) et 5 Å (002). Cette structure est instable et

peut rapidement se transformer en birnessite, par déshydratation partielle avec perte d'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Cette transition, totalement irréversible, a lieu dès que le taux d'humidité relative devient inférieur à 75% (Hunsoo, 1994), et permet ainsi de la différencier de la todorokite qui possède les mêmes réflexions basales (Lei, 1996). Cependant, la stabilité de la busserite peut varier en fonction de la nature ces cations interfoliaires (Arrhenius et Tsai, 1981 ; Kuma et al., 1994). Les cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  stabilisent la structure du phyllomanganate à 10Å et évite le collapse, contrairement aux ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , et  $\text{Th}^{4+}$  (Arrhenius et Tsai, 1981). La stabilité des busserites peu ainsi augmenter avec le temps, suite au piégeage post-dépôt de cations stabilisateurs dans leur structure. Mis à part un compte rendu de Arrhenius et Tsai (1981) il n'y a jamais eu d'évidence convaincante de la présence de busserite naturelle dans l'environnement. Les études portant sur sa structure et ses propriétés sont donc principalement effectuées sur des busserites synthétiques. De plus, il est aujourd'hui admis qu'il n'y a pas de différence de structure fondamentale entre la busserite et le produit de sa déshydratation. Par conséquent, le nom birnessite (Jones et Milne, 1956) est souvent utilisé pour désigner la busserite.

Sur la base de l'intensité et de la position des réflexions basales observées en DRX, les phyllomanganates constituant les oxydes ferromanganésifères trouvés dans les fonds marins ont donc été identifiés comme correspondant à de la birnessite, vernadite (ou  $\delta\text{-MnO}_2$ ) et busserite. Toutefois, l'empilement de feuillets désordonné (ou turbostratique), caractéristique de la vernadite et engendré par des translations et/ou rotations aléatoires entre les feuillets octaédriques successifs, est également observé dans la birnessite et la busserite des dépôts marins. De plus, comme vu précédemment, il apparaît aujourd'hui qu'il n'y a pas de différence de structure fondamentale entre ces trois variétés de phyllomanganates. Manceau et al. (2007) proposent donc d'employer le terme générique de vernadite pour décrire l'ensemble des phyllomanganates turbostratiques naturels. Trois variétés de vernadites peuvent ainsi être distinguées: la vernadite à 7 Å (analogue à la birnessite), la vernadite à 10 Å (analogue à la busserite) et la Fe-vernadite (Ostwald, 1984 ; Varentsov et al., 1991 ; Manceau et al., 2007).

## I. 2b) Origine des dépôts ferromanganésifères

La minéralogie, la composition chimique et l'environnement de dépôt des nodules et croûtes marins dépendent en grande partie de la nature du fluide à l'origine de leur précipitation (Hein et al., 1997, Tableau II.1).

	hydrogènes*	oxic-diagénétiques*	sub-oxic diagénétiques*	hydrothermales (basse T°C)**	hydrothermales (haute T°C)***
Mn	222 000	316 500	480 000	410 000	550 000
Fe	190 000	44 500	4 900	8 000	2 000
Co	1 300	280	35	33	39
Ni	5 500	10 100	4 400	310	180
Cu	1 480	4 400	2 000	120	50
Zn	750	2 500	2 200	400	2 020
Mn:Fe	1,2	7,1	98	51	275
Minéralogie des phases Fe-Mn	$\delta$ MnO <sub>2</sub>	$\delta$ MnO <sub>2</sub> , Todokite	Todokite	Bimessite	Bimessite, Todokite
Taux de croissance approximatif (mm.10 <sup>6</sup> an <sup>-1</sup> )	1-2	10-50	100-200	500	1 000-2 000

Tableau II-1: caractéristiques générales des dépôts océaniques Fe-Mn (concentrations en  $\mu\text{g/g}$ ). \*d'après Dymond et al. (1984). \*\*d'après Moorby et al. (1984), dépôts hydrothermaux hors axe, îles insulaires du Pacifique Sud-Ouest. \*\*\*d'après Moore et Vogt (1976), dépôts hydrothermaux à l'axe du centre d'expansion, région des Galapagos.

- Les croûtes et nodules hydrogènes précipitent lentement (1-15 mm/Ma) à partir de l'eau de mer, sur un substrat dur libre de sédiments, ou à l'interface eau de mer- sédiment (Halbach et al., 1983 ; Manheim et Lane-Bostwick, 1988 ; Ingram et al., 1990). Ils sont chimiquement caractérisés par un rapport molaire Mn/Fe proche de 1, et présentent généralement de fortes concentrations en Ni, Cu (>3000 ppm) et en Terres Rares (Figure II-5, Toth, 1980 ; Bolton et al., 1988 ; Ingram et al., 1990 ; Hein et al., 1996 ; Usui et Someya, 1997). Minéralogiquement ces dépôts hydrogènes sont essentiellement composés d'oxydes de manganèse mal cristallisé ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub> ou vernadite) et d'oxyhydroxydes de fer amorphes.  $\delta$ MnO<sub>2</sub> est la phase porteuse principale des éléments traces, contenant Ni, Cu, Co et Zn, avec un peu de Ba associé aux phases d'oxyde de fer. Aplin et Cronan (1985) en ont déduit que ces croûtes et nodules ont été formés par l'accumulation lente d'oxydes riches en métaux traces qui ont été déposés directement à partir de la colonne d'eau sus-jacente, et que les associations minéraux-métaux résulte de la différence des propriétés de piégeage des oxydes Mn et Fe dans l'eau.

- Les dépôts diagénétiques forment typiquement des nodules qui précipitent lentement (<200 mm/Ma) à partir des eaux interstitielles des sédiments altérés par diagenèse (Calvert et Price, 1970 ; Bonatti et al., 1972 ; Klinkhammer et al., 1982 ; Manheim et Lane-Bostwick, 1988). Ils sont généralement caractérisés par un rapport Mn/Fe élevé, et sont relativement

enrichis en Cu, Ni et Zn (Figure II-5). Minéralogiquement, les oxyhydroxydes Fe/Mn diagenétiques sont composés de vernadite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) et de todorokite avec parfois un peu de birnessite. En fonction des conditions d'oxydation dans la colonne sédimentaire, on différencie les dépôts oxic-diagenétiques des dépôts suboxic-diagenétiques (Dymond et al., 1984).

En environnement oxic-diagenétique, à de faibles profondeurs en dessous de l'interface eau de mer-plancher océanique, les oxyhydroxydes Fe/Mn formés présentent des rapports Mn/Fe intermédiaires (5-10), des taux de croissance de quelques dizaines de millimètres par million d'années, et contiennent essentiellement des todorokites riches en Cu, Ni et Zn.

En milieu suboxic diagenétique, moins oxydant, les rapports Mn/Fe sont plus élevés (souvent > 20), et les dépôts sont généralement exclusivement constitués de todorokite. Leur enrichissement en métaux traces est plus faible que dans les dépôts oxic-diagenétiques, mais semblable à celui des croûtes et nodules hydrogènes.

- Les oxyhydroxydes Fe/Mn peuvent également être d'origine hydrothermale. Ces

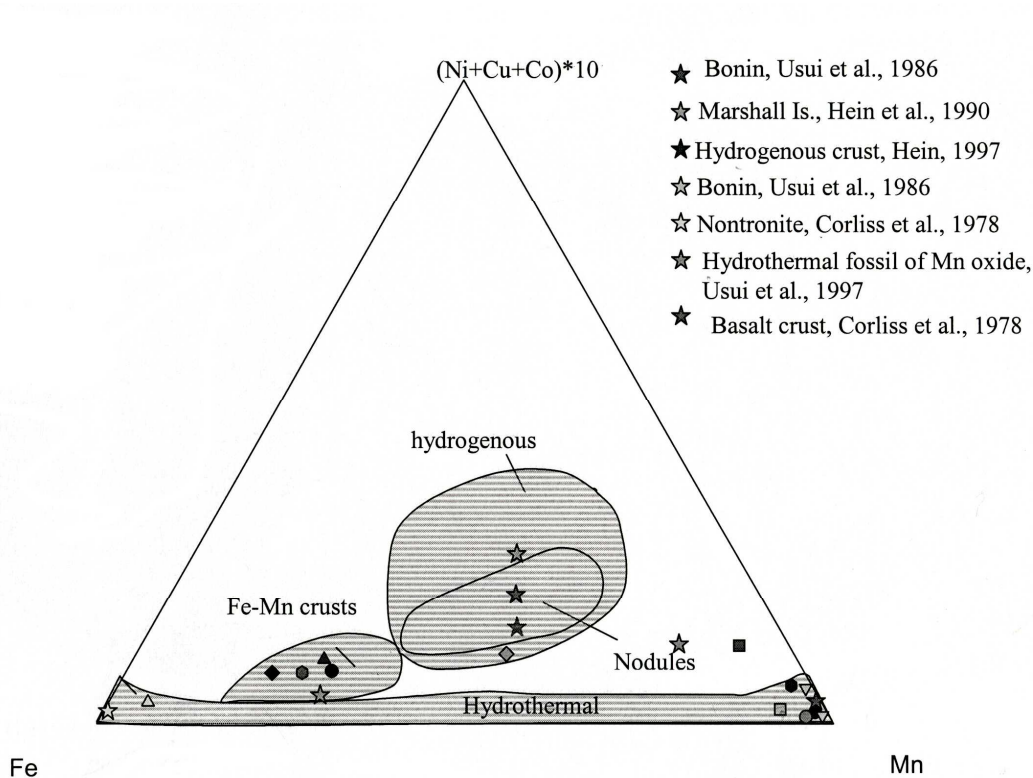


Figure II-5: Rapports Fe/Mn/(Cu+Ni+Co) dans les dépôts ferromanganésifères. (d'après Bonatti et al, 1972). Sur ce diagramme ternaire des exemples de compositions de croûtes et nodules, provenant de différentes études, ont été reportés.

dépôts hydrothermaux peuvent être subdivisés en deux groupes distincts, selon leur environnement de dépôt :

A l'axe des dorsales, ils présentent de forts taux de croissance (1 000- 2 000 mm/Ma) et un fractionnement élevé du Mn par rapport au Fe (fort rapport Mn/Fe), car ils sont formés dans la colonne d'eau, directement à l'aplomb d'une décharge de solution riche en Mn. Les constituants majeurs sont la todorokite et/ou la birnessite, appauvris en Co, Ni et Cu (Figure II-5).

Sur les flancs de rides, les dépôts hydrothermaux d'oxydes Mn précipitent directement à partir de fluides hydrothermaux de basse température, souvent au sein de la couverture sédimentaire du socle. Les flux plus diffus qu'à l'axe engendrent des taux de croissance plus lents (500 mm/Ma). Les oxydes, essentiellement composés de birnessite sont cependant, comme à l'axe, appauvris en métaux traces par rapport aux dépôts hydrogènes et diagénétiques.

Nous pouvons noter que l'enrichissement en métaux traces des dépôts d'oxydes Mn/Fe est inversement proportionnel à leur taux de croissance. Toutefois, les métaux traces analysés dans ces dépôts peuvent également provenir d'un enrichissement postérieur à leur précipitation, à partir des eaux interstitielles du sédiment ou à partir de l'eau de mer.

### **I. 3 Utilisations des spectres des terres rares**

La répartition des Terres Rares (TR) dans les dépôts ferromanganésifères est largement utilisée, en complément de leur composition minéralogique et de leur teneur en éléments traces, afin d'identifier la source possible des éléments qu'ils contiennent. Les observations sont faites à partir des spectres des Terres Rares, obtenus suite à la normalisation par rapport à un spectre de référence. Les deux standards principalement utilisés dans l'étude des dépôts métallifères sont la moyenne des météorites chondritiques (normalisation au chondrites), et la croûte continentale supérieure représentée par la moyenne des shales (normalisation au PAAS = Post-Archean Australian Shale). A partir des spectres obtenus, l'origine des Terres Rares piégés dans les dépôts ferromanganésifères peut être déterminée grâce à l'observation de leur enrichissement global et de leur fractionnement les uns par rapport aux autres au sein de l'échantillon (Figure II-6).

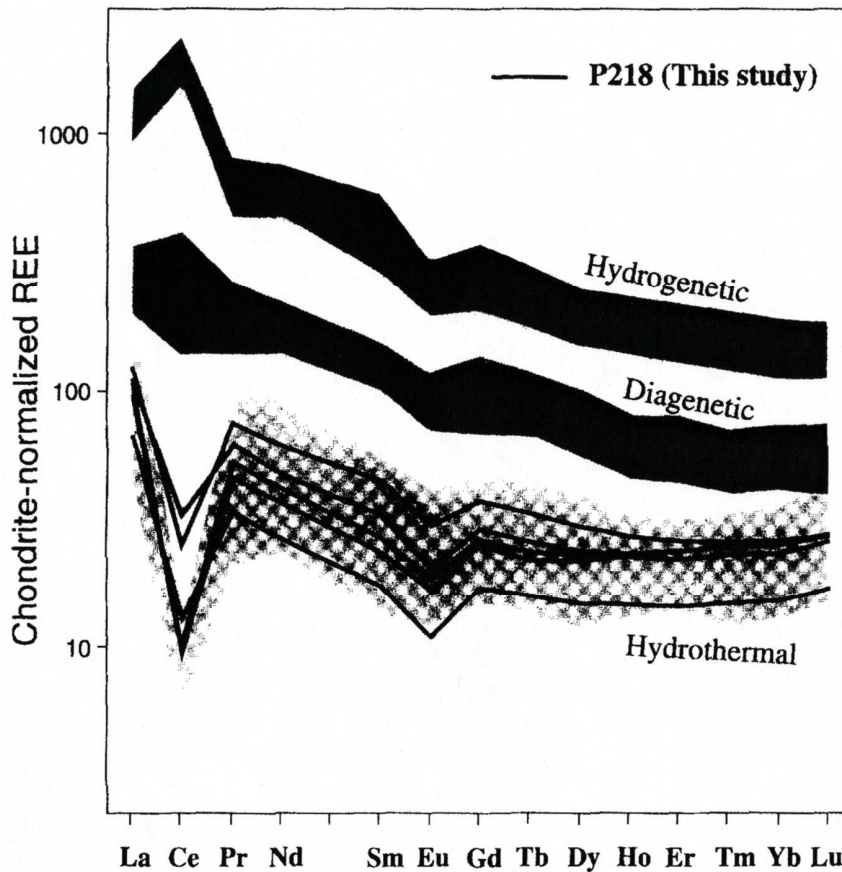


Figure II-6: Spectres des Terres Rares (TR) normalisés par rapport à la chondrite. Les spectres caractéristiques des dépôts hydrogènes, diagénétiques et hydrothermaux sont représentés. Les échantillons P218 correspondent à des dépôts d'oxydes de manganèse d'origine hydrothermale de basse température. (d'après Usui et al., 1997).

- Les spectres des Terres Rares caractéristiques des dépôts hydrogènes présentent de fortes teneurs en TR, un enrichissement des Terres Rares Légères par rapport aux Terres Rares Lourdes, et une forte anomalie positive en Cerium (Ce) (Figure II-6). Ils forment ainsi une image miroir du spectre de l'eau de mer (faibles teneurs globales en TR, enrichissement en HREE, et forte anomalie négative en Ce). Piper (1974) a suggéré que le fractionnement des Terres Rares durant leur incorporation dans les nodules et croûtes hydrogènes serait principalement à l'origine du spectre de l'eau de mer. L'enrichissement global des Terres Rares dans les dépôts hydrogènes expliquerait donc leurs faibles teneurs dans l'eau de mer, plus particulièrement en Ce. Godberg (1961) a expliqué le fractionnement important de cet élément suite à son oxydation en ion  $Ce^{4+}$  dans l'eau de mer, contrairement aux autres Terres Rares qui sont toutes trivalentes. De ce fait, le Ce devient moins soluble dans l'eau de mer que les autres Terres rares et précipite aussitôt dans les dépôts hydrogènes. De la même manière, l'appauvrissement en HREE dans les précipités, compensé par un enrichissement

dans l'eau de mer, peut être expliqué par une solubilité moins importante des Terres Rares Légères (LREE).

- Le fractionnement des Terres Rares dans les dépôts hydrothermaux varie selon l'environnement de dépôt haute température à l'axe des dorsales où basse température sur les flancs de rides. Toutefois, dans les deux types de dépôts, les teneurs en Terres Rares sont beaucoup plus faibles que celles analysées dans les dépôts hydrogènes. En condition hors axe, la faible altération du fluide hydrothermal lors de sa circulation dans la croûte, va engendrer la précipitation, à l'interface sédiment-basalte, de composés présentant un spectre similaire à celui de l'eau de mer. A l'axe, à des températures plus élevées, le fluide hydrothermal présente une composition différente de celle de l'eau de mer, suite à son interaction plus importante avec la croûte. Les spectres des dépôts formés par interaction avec ces fluides de haute température présentent généralement un enrichissement des LREE et une forte anomalie positive en Europium (Eu). En conditions réductrices ( $E_h < -350$  mV, Broohins, 1989), telles que celles rencontrées dans les systèmes magmatiques, l'Europium est sous sa forme divalente ( $Eu^{2+}$ ). Il en résulte une augmentation de son rayon ionique qui lui permet d'être facilement substitué à la place du Sr dans les feldspaths (McLennan, 1989). Klinkhammer et al. (1994) ont montré que, lors de sa circulation, l'eau hydrothermale chaude altère préférentiellement les feldspaths à l'intérieur de la croûte basaltique. Ainsi, la forte anomalie positive en Eu observée dans les dépôts ayant précipité à partir de fluides hydrothermaux de haute-température, serait due à l'enrichissement du fluide en Eu, lors de sa circulation dans la croûte (Michard et Albarède, 1986 ; Michard, 1989).

- Les dépôts d'origine diagénétique présentent des teneurs en Terres Rares intermédiaires entre celles observées pour les dépôts hydrogènes et hydrothermaux, ainsi que de faibles anomalies en Ce et Eu. Cependant, il n'existe pas de spectre des Terres Rares caractéristique de dépôt diagénétique comme pour les deux autres types de dépôts (hydrogènes et hydrothermaux). En effet, celui-ci va dépendre de la distribution des Terres Rares dans les fluides interstitiels de formation, elle-même liée à la composition des sédiments qui peut varier d'une zone à l'autre du plancher océanique.

Ce résumé sur les spectres des TR dans les dépôts Fe-Mn d'origines variées montre que les spectres reflètent tout d'abord des processus géochimiques qui, dans certains cas, sont caractéristiques pour un dépôt Fe-Mn spécifique. Pour cette raison, l'application des TR pour



identifier un dépôt spécifique (« fingerprinting ») doit être effectuée avec beaucoup de précautions, et nécessite confirmation par d'autres approches telles que les analyses isotopiques.

## Chapitre II Article n°1

L'article n°1, accepté dans la revue « Marine Geology », a été écrit pour répondre aux 3 questions suivantes : (1) Parmi les minéraux constituant les sédiments de la carotte GC50, quelles sont les phases authigènes ? (2) Quel est l'impact de la précipitation de ces nouvelles phases minérales sur les variations de composition chimique dans la carotte ? (3) les évolutions chimiques et minéralogiques observées peuvent-elles traduire l'interaction avec un fluide hydrothermal de basse température ou bien de la simple diagenèse, dans ces conditions hors axe ?

Les sédiments de la carotte GC50 sont comparés à ceux des autres carottes prélevées autour du Mont Dorado mais ne présentant pas de dépôts métallifères. Ces sédiments, qui seront nommés par la suite « sédiments de référence », sont considérés comme représentant la composition initiale du sédiment GC50.

La démarche analytique consiste à combiner des observations macroscopiques et microscopiques (MEB, MET) avec des analyses DRX, afin de déterminer la minéralogie des sédiments de référence et des sédiments GC50. Cette approche minéralogique est couplée à une étude chimique (éléments majeurs, traces et Terres Rares) des sédiments. Dans le but de quantifier les variations chimiques, un facteur d'enrichissement ( $E_i$ ) est calculé, à partir de la composition des sédiments de référence, pour chaque élément et dans chaque échantillon de la carotte étudiée. Ces données nous permettent de déterminer à quelles profondeurs les interactions eau/roche ont été les plus importantes. Enfin, l'observation des spectres des Terres Rares permet de discuter l'origine des dépôts métallifères GC50.

## Article n°1

### Characterization of metalliferous sediment from a low temperature hydrothermal environment on the Eastern Flank of the East Pacific Rise.

S. Bodei<sup>a\*</sup>, M. Buatier<sup>a</sup>, M. Steinmann<sup>a</sup>, T. Adatte<sup>b</sup>, C.G. Wheat<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Département Géosciences, EA2642, UFR Sciences et Technique, Université de Franche Comté, 16 Route de Gray, 2503 Besançon, France. ([sabine.bodei@univ-fcomte.fr](mailto:sabine.bodei@univ-fcomte.fr); [martine.buatier@univ-fcomte.fr](mailto:martine.buatier@univ-fcomte.fr), [marc.steinmann@univ-fcomte.fr](mailto:marc.steinmann@univ-fcomte.fr))

<sup>b</sup>University of Neuchâtel, Institute of geology, Emile-Argand 11, CH-2007 Neuchâtel, Switzerland. ([thierry.adatte@unine.ch](mailto:thierry.adatte@unine.ch))

<sup>c</sup>Global Undersea Research Unit, Univ. Of Alaska Fairbanks, P.O Box 757 220 Fairbanks, Alaska 99775, USA. ([wheat@mbari.org](mailto:wheat@mbari.org))

Corresponding author: [sabine.bodei@univ-fcomte.fr](mailto:sabine.bodei@univ-fcomte.fr)

## Abstract

Metalliferous deposits are described from the eastern flank of the East Pacific Rise (EPR) offshore Costa Rica, close to a basaltic seamount called “Dorado high”. Based on heat-flow data and porewater profiles, the site is an area of active low temperature hydrothermal discharge. We focus on the mineralogical and chemical analyses from a 124 cm long gravity core (GC50), located on the north-western slope of the 100 m high Dorado high. In this core, the sediments consist of detrital clay minerals as well as authigenic minerals such as zeolites, apatites, and Fe/Mn-rich oxy-hydroxides. In contrast, the reference sediments from adjacent areas without hydrothermal activity are olive gray hemipelagic muds composed of volcanic glass particles, clay minerals, siliceous microfossils, and some detrital quartz and feldspar.

Bulk sediment chemistry and chemical enrichment factors calculated with respect to the reference sediment indicate that the most important chemical changes occurred at the base of the core from 100 to 124 cm bsf, with strong enrichments in MnO, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These enrichments are correlated with the occurrence of authigenic Fe-oxyhydroxide (goethite) and Mn oxide (todorokite and vernadite, at 100 cm bsf), and hydrothermal apatite (110-124 cm bsf). In the upper section of the core from 12 to 70 cm, the sediment is composed of abundant smectite and authigenic phillipsite, and only minor chemical changes can be observed with respect to the reference sediments.

The ubiquitous presence of phillipsite suggests that the entire sedimentary column of core GC50 was first affected by diagenesis. However, below 70 cm bsf, these phillipsites are partially dissolved and Fe oxides occur from 110 to 124 cm, followed upward by Mn oxides at 100 cm. This transition from Fe to Mn rich sediments can be interpreted in terms of an upward increasing redox potential. PAAS-normalized REE patterns of GC50 sediments present clearly negative Ce and positive Y anomalies inherited from seawater at the base of core GC50. These anomalies decrease upward, which we interpret together with the transition from Fe to Mn-rich sediments by an upward migrating low temperature hydrothermal fluid. Thus, after a first stage of diagenesis, the discharge of a low temperature hydrothermal fluid occurred through the sedimentary column, leading to the precipitation of hydrothermal compounds that are lacking towards the surface.

**KEYWORDS:** East Pacific Rise; ridge flank; hydrothermalism; alteration; metalliferous deposits; Rare Earth Elements.

## 1. Introduction

Oceanic metalliferous deposits consisting of assemblages of Fe-Mn oxyhydroxides, zeolites, and clay minerals are efficient scavengers for trace elements such as Ni, Co, Cu, and rare earth elements and Yttrium (REY; Hein et al., 1997; Kuhn et al., 1998). Such deposits result from the precipitation of dissolved metals from seawater, porewater, or hydrothermal fluids and have been classified into three general categories based on their mechanisms of formation (Boles, 1977; Kastner, 1981). The first category of metalliferous deposits is called hydrogenetic and results from basalt alteration by seawater occurring directly after crust accretion followed by oxide precipitation from seawater (Cann, 1979; Humphris et al., 1980; Honnorez, 1981). The second category forms during early diagenetic processes, typically within volcanoclastic deposits as well as in deep-sea red clays (Karpoff, 1989; Karpoff et al., 1992; Aoki and Kohyama, 1998). These deposits usually form at redox boundaries within the sediment or at the sediment-water interface. The third category of deposits precipitates from discharging hydrothermal fluids close to the ridge-axis, or on ridge flanks with a thin sedimentary cover (Honnorez et al., 1983; Buatier et al., 1995; Buatier et al., 2000). These hydrothermal deposits generally occur in volcanically active areas mainly at plate boundaries (spreading centers, fracture zones), while hydrogenetic and diagenetic deposits are formed in tectonically stable areas on old oceanic crust (Usui et al., 1997). The nature and the chemical composition of newly formed minerals related to fluid-sediment interactions reflect the nature of the fluids from which they precipitated (hydrothermal fluids, seawater or mixtures) and local physicochemical parameters such as redox conditions.

We studied metalliferous hemipelagic sediments that were sampled near a off axis basaltic outcrop, on the eastern flank of the East Pacific Rise (EPR, Fig. 1a). The purpose of this paper is to determine the mineralogical and chemical characteristics of the secondary mineral phases in order to elucidate their mechanism of formation. Special attention will be payed to Fe/Mn ratios, trace metal content, and REY patterns, commonly used to trace the origin of metalliferous deposits (Usui et al., 1997).

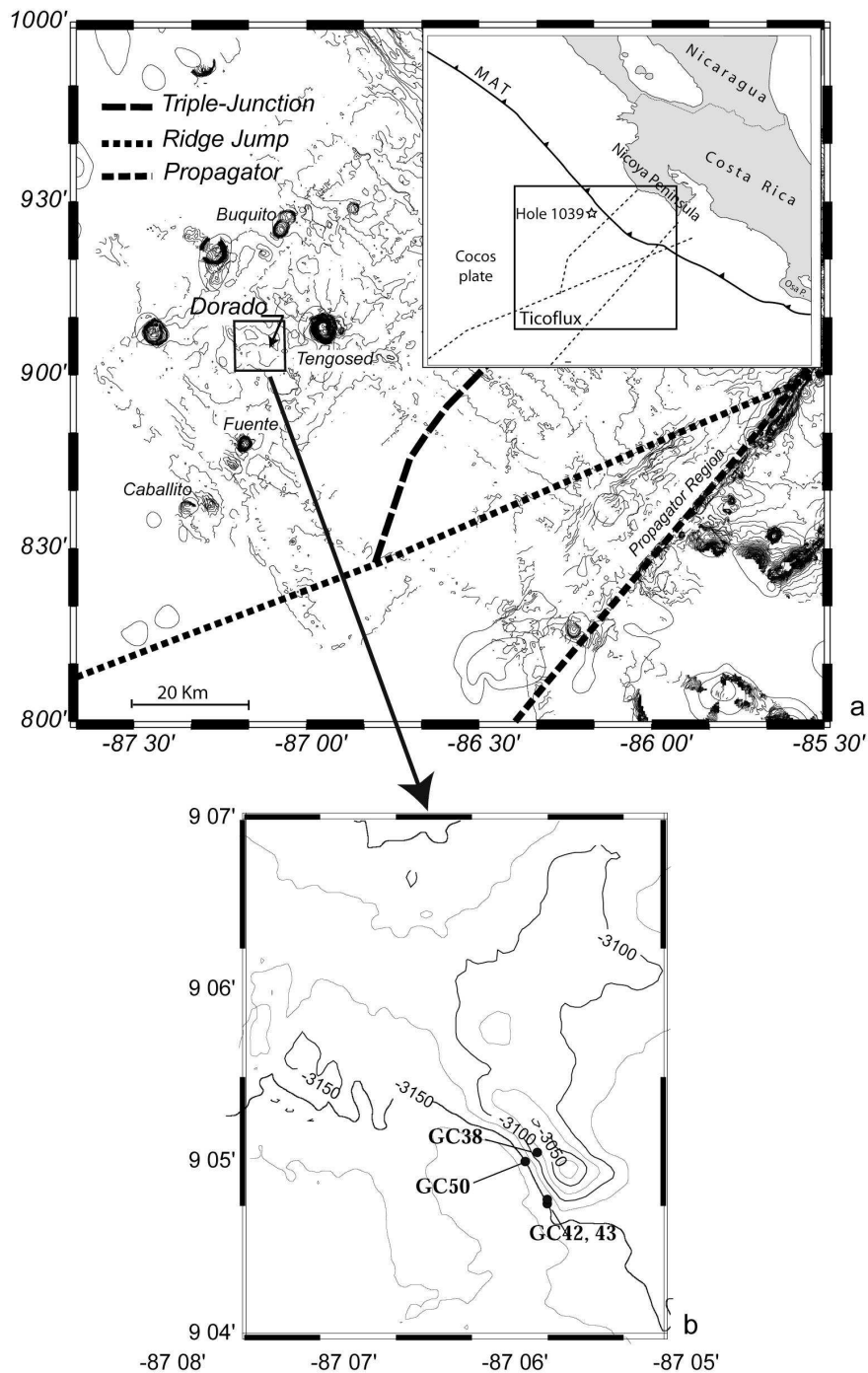


Fig. 1: a) General map of the Ticoflux field area with location of the Dorado outcrop and the ODP hole 1039 (modified from Fisher et al., 2003). b) Location of the studied cores on the southwest side of the outcrop.

## 2. Regional setting

Metalliferous and hemipelagic sediments were collected by gravity coring during the Ticoflux II expedition in 2002, west of the Nicoya Peninsula, Costa Rica (Fig. 1a). The aim of this expedition was to study the impact of low temperature ridge-flank hydrothermal activity on the cooling rate of the Cocos plate consisting of a 18-24 Ma-old crust (Fisher et al., 2003).

The Cocos plate has a complex tectonic history in the Ticoflux II area, comprising basalt crust generated at the EPR (East Pacific Rise) at fast spreading rates and at the CNS (Cocos-Nasca Spreading Center) at intermediate spreading rates. The heat-flow measured on EPR generated crust is typically 90% below theoretical heat-flow predicted by the conductive lithosphere model, suggesting that cooling has been strongly accelerated by the circulation of hydrothermal fluids (Vacquier and Sclater, 1967; Von Herzen and Uyeda, 1963; Fisher et al., 2003). In contrast, the heat flow of CNS generated crust is in good agreement with calculated conductive heat-flow values. The Ticoflux cruises focused on the hydrologic processes that determine heat-flow distribution using heat-flow measurements, coring, and seismic surveys. Plate boundaries, seamounts, and basaltic outcrops were the primary targets for sampling, because they are fundamental structures for fluid circulation (Harris et al., 2004).

The results from ODP Hole 1039, drilled in close vicinity (Fig. 1a), document that the sedimentary cover of the Cocos plate is ~450 m thick. The upper 150 m are composed of Pleistocene to Pliocene hemipelagic muds, followed below by Miocene pelagic nanofossil oozes. The sedimentation rate is ~46 m/m.y. for the Pleistocene and 6 m/m.y. for the Pliocene and late Miocene (Silver et al., 1997). However, in the Ticoflux area the nature and the thickness of the sediments vary laterally with seafloor topography, bottom currents, and distance from the continent. In general, the total sediment thickness does not exceed 200 m and the overlying hemipelagic sediment section is thin or absent on the top of seamounts (Spinelli and Underwood, 2004).

The gravity cores studied are from the Dorado outcrop, a 100 m high basaltic seamount from 3150 m water depth (Fig. 1a). Heat flow along the SW slope reached values up to 389 mW\*m<sup>-2</sup>, which is much higher than the theoretical range of 95 to 120 mW\*m<sup>-2</sup> calculated for a 18-24 Ma old seafloor (Fisher et al., 2002). Fourteen gravity cores were taken on and around the Dorado outcrop (GC 33 to 43 and GC 49 to 51). The sediments of the area consist of hemipelagic mud in core collected at the base of the seamount and on its southwestern slope, whereas highly altered yellowish brown mud (locally zeolitic) and Mn-oxide occur on its northwestern side (Fisher et al., 2002). Phosphate concentrations and alkalinity values of pore water decrease with depth in some of the cores, consistent with upward flowing fluids with low phosphate concentrations and alkalinity values issued from basalt-seawater interaction (Wheat et al., 1996). This suggests, together with the heat-flow data, that the Dorado Outcrop is a site of active discharge of low temperature hydrothermal fluid (< 65°C).

The location for gravity core GC50 on the northwestern slope of the Dorado outcrop,

at 3142 m water depth, was chosen because of the highest heat flow in this area (Fig. 1b, at 9°05.044 °N - 87°05.929 °W). This 138 cm long core consists of a mottled mixture of dark yellowish brown zeolitic clay and yellowish brown mud from 12 to 70 cm below seafloor (bsf), some up to 6 cm thick layers and patches of oxides with phosphates and altered zeolites from 70 to 124 cm bsf. Scattered fragments of glassy basalt at the base of the core indicate the proximity to the basalt-sediment interface (Fig. 2). Our study is focused on core GC50 and for comparison we present data from the adjacent cores GC38, GC42, and GC43 (Fig. 1b). These latter cores are composed of hemipelagic mud with no metalliferous deposits. In the following, we consider that these samples, called “reference sediments”, represent the unmineralized sediment of core GC50.

### 3. Materials and methods

Five samples of bulk sediments from core GC50 (at 2, 30, 52, 100 and 110 cm bsf) representative of each lithologic level, and two bulk reference sediments from neighboring cores (GC42 114 cm bsf and GC38 90 cm bsf) were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and observed by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM).

XRD analyses of bulk sediment samples were conducted at the Geological Institute of the University of Neuchâtel with a Sintag 2000 diffractometer using Cu K $\alpha$  radiation with 2 $\theta$  slit varying between 0 and 60° at a scan speed of 0.5°/min, 45 kV/18 mA, 0.1°-1° slits. Samples were prepared following the procedure of Kübler (1987). About 800 mg of sediment was ground to powder, pressed at 20 MPa in a powder holder, covered with a blotting paper, and analyzed. The relative abundances of minerals were estimated qualitatively, based on peak heights without interferences. A semi-quantitative evaluation of the X-ray diffraction data was not possible because of the abundance of amorphous siliceous fossils and volcanic glass. The clay minerals were identified on oriented samples of <2  $\mu$ m and 2-16  $\mu$ m fractions collected on glass slides, after air-drying, and again after ethylene-glycol treatment. To identify more precisely the diffraction peak positions, XRD patterns were decomposed into elementary Gaussian curves using the McDiff program.

Detailed petrographic observations of freshly broken and carbon-coated sample surfaces were performed using a scanning electron microscope (SEM Jeol 5600 operating at 20 kV) equipped with a X-ray EDX Fondis detector (Centre Commun de Microscopie, Université de Franche Comté, Besançon). EDX analysis provided qualitative chemical compositions. For TEM analyses, sediments were stored at 5 °C immediately after sampling.



Selected samples were then impregnated in a Spurr resin according to the method of Tessier (1984) and Elsass et al. (1998), cut with a diamond knife on an ultramicrotome, and collected on carbon coated Cu grids. We used a Jeol 1260 at 120kV (CCME, Université de Franche Comté, Besançon) and a Philips CM30 at 300kV equipped with a EDAX detector (CCM, Université de Lille 1).

Chemical analyses were performed on 11 bulk samples from core GC50 and four reference sediments (38GC90, 38GC225, 42GC114 and 43GC88-90 cm bsf), at the Centre de Géochimie de la Surface at CNRS Strasbourg (France). The samples were ground in an agate mill, dried at 110 °C, calcinated at 1000 °C, melted with a mixture of lithium tetraborate, and dissolved in a glycolated solvent for analysis (Samuel et al., 1985). Major element contents (in wt.% oxides), and trace and rare-earth element contents (in ppm) were determined with a precision of  $\pm 5\%$  by ICP-AES (Jobin Yvon) and ICP-MS (VG Plasmaquad PG2+).

## 4. Results

### 4.1. Sedimentology and mineralogy

The reference sediments are olive gray hemipelagic muds mainly composed of siliceous microfossils (radiolarians, diatoms, sponge spicules), clay minerals, and volcanic glass particles, according to SEM observations (Fig. 3a). XRD patterns (Fig. 4) show that the clay minerals are smectites, and also reveal the presence of halite, quartz, and feldspar.

At the top of the core GC50 core (2 cm bsf), a nodule of about 5 cm in diameter was collected (Fig. 2). According to SEM observations, it consists of siliceous microfossils encrusted by black oxides (Fig. 3b). Microfossils seem to have served as a framework for cementation by oxides rich in Mn and Fe as confirmed by the chemical data (Table EA-1).

Sediment samples from mid-core (12-70 cm bsf) are composed of yellowish brown mud containing a mottled mixture of zeolites and clay minerals (Fig. 3c). All samples between 12 and 70 cm bsf present similar XRD patterns. A typical example from 52 cm bsf is shown in Fig. 4. The XRD data allowed to identify the zeolites as phillipsite (major reflections at 3.19 Å and 7.17 Å). This is in agreement with qualitative EDX data from individual crystals, yielding peaks for Si, Al, Na, and K. SEM images of bulk sediment show euhedral prismatic crystals with a size of 20 µm to 1 mm (Fig. 3c), often concentrated in

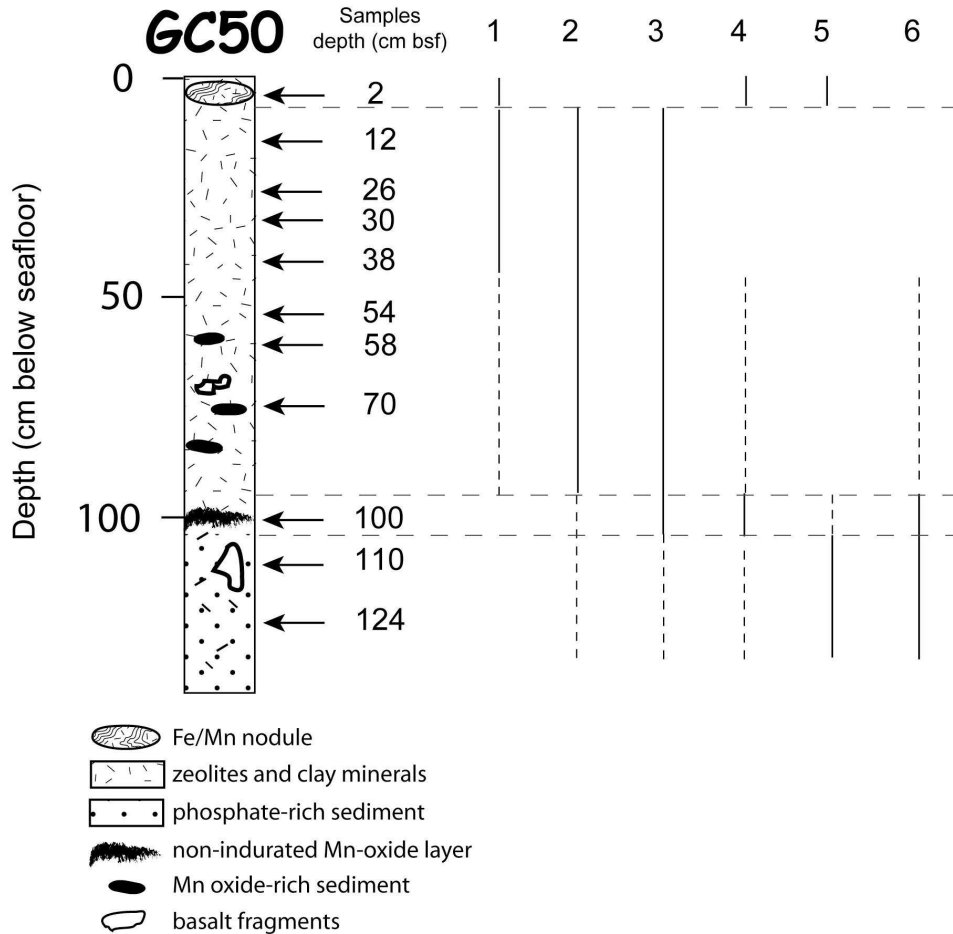


Fig. 2 : Sedimentary sequence of gravity core GC50 and location of the studied samples (depth below sea floor (bsf) are indicated). The relative abundance of various sedimentary components in the core is shown, estimated from smear slides and SEM observations. Continuous line: dominant; dashed line: minor and no line: not detected. 1 = volcanic glass particles and siliceous microfossils; 2 = clay minerals; 3 = phillipsite; 4 = Mn oxides; 5 = Fe oxides; 6 = apatite.

clusters that fill cavities and voids in the sediment. The XRD data furthermore reveal the presence of barite ( $\text{BaSO}_4$ ) (Fig. 4). Phillipsite and barite represent the dominant mineral phases in this part of core GC50 and they are accompanied by minor portions of quartz, halite and clay minerals.

The diffraction pattern of the oriented  $<2 \mu\text{m}$  fraction displays a large and asymmetric peak between  $5$  and  $9^\circ 2\theta$  (Fig. 5b), in the air-dried sample at 52 cm bsf. A simulated XRD pattern reproduces a comparable asymmetric peak by superposition of two gaussian curves at respectively  $7.3^\circ 2\theta$  ( $12.6 \text{ \AA}$ , the most intense) and  $6.4^\circ 2\theta$  ( $13.6 \text{ \AA}$ , Fig. 5b). After glycolation, the observed peaks are shifted towards lower  $2\theta$  angles: the most intense peak is at  $5.2^\circ 2\theta$  ( $16.8 \text{ \AA}$ ) and the second peak at  $5.9^\circ 2\theta$  ( $15 \text{ \AA}$ ). The shift of the 001 reflection from  $12.6 \text{ \AA}$  for air-dried sample to  $16.8 \text{ \AA}$  after glycolation is characteristic for smectite having

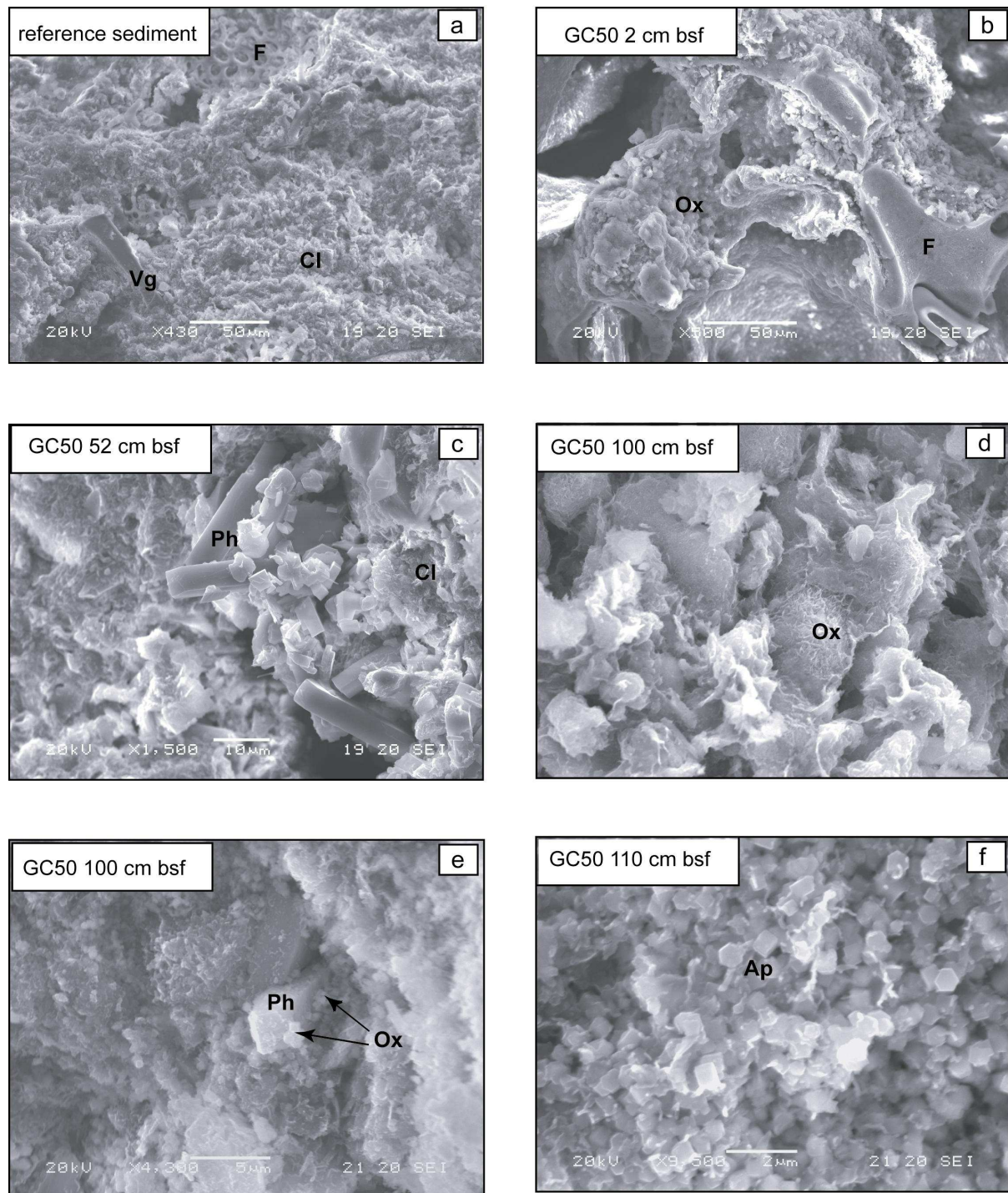


Fig. 3 : SEM images of reference sediment and GC50 samples (a) hemipelagic mud from the reference sediment. (b) Mn-Fe oxides encrusting siliceous fossils in sample GC50 at 2 cm bsf. (c) Void filling by authigenic phillipsite in clay-rich sediment at 52 cm bsf. (d) Mn oxides with honeycomb structure in the non-indurated Mn crust at 100 cm bsf. (e) Mn oxides encrusting authigenic phillipsite (100 cm bsf). (f) Authigenic euhedral crystals of apatite at 120 cm bsf. Abbreviations: Cl = detrital smectite; Ap = apatite; F = siliceous microfossils; Ox = oxides; Ph = phillipsite and Vg = volcanic glass.

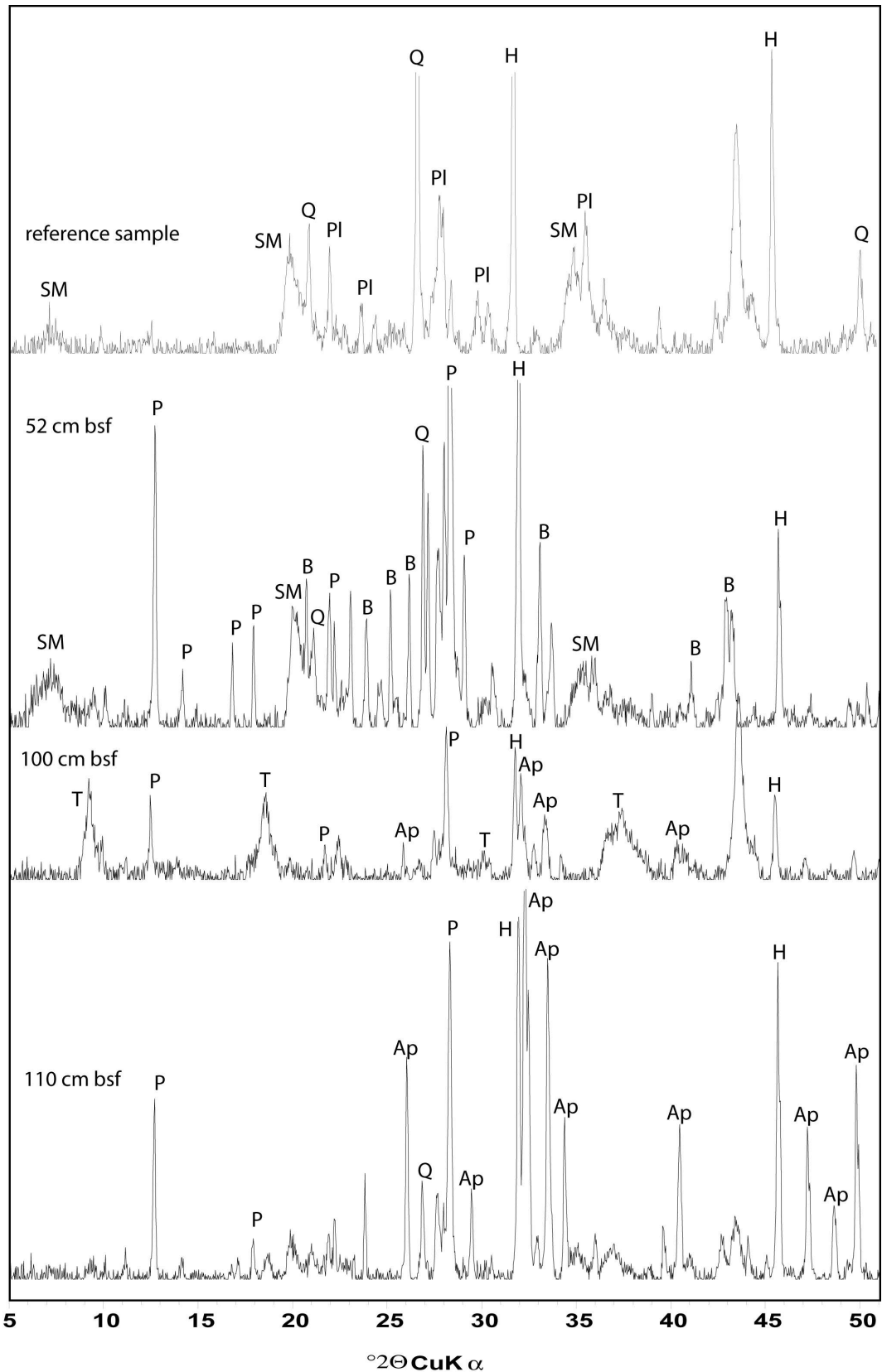


Fig. 4 : XRD patterns of the reference sediment and three GC50 samples showing the mineralogical changes with depth. Peak labels: B = barite, Ap = apatite, H = halite, P = phillipsite, PI = plagioclase, Q = quartz, SM = smectite, T = todorokite.

one water layer in the interlayer position (Deer et al., 1992). The second reflection at 13.6 Å shifted to 15 Å after glycolation corresponds to less expandable clay minerals and can be attributed to irregular mixed-layer chlorite-smectite (Holtzapffel, 1985). The diffraction pattern of the oriented <2 µm fraction of the reference sediment shows a similar asymmetric peak between 5 and 9 °2θ (Fig. 5a). As for the GC50 sediment, this asymmetric peak can be reproduced by superposition of two gaussian curves which are shifted to 16.9 Å and 15 Å when glycolated. The < 2 µm fraction of the reference sediment is thus similar to the upper part of core GC50, mainly composed of smectite and mixed-layer chlorite-smectite.

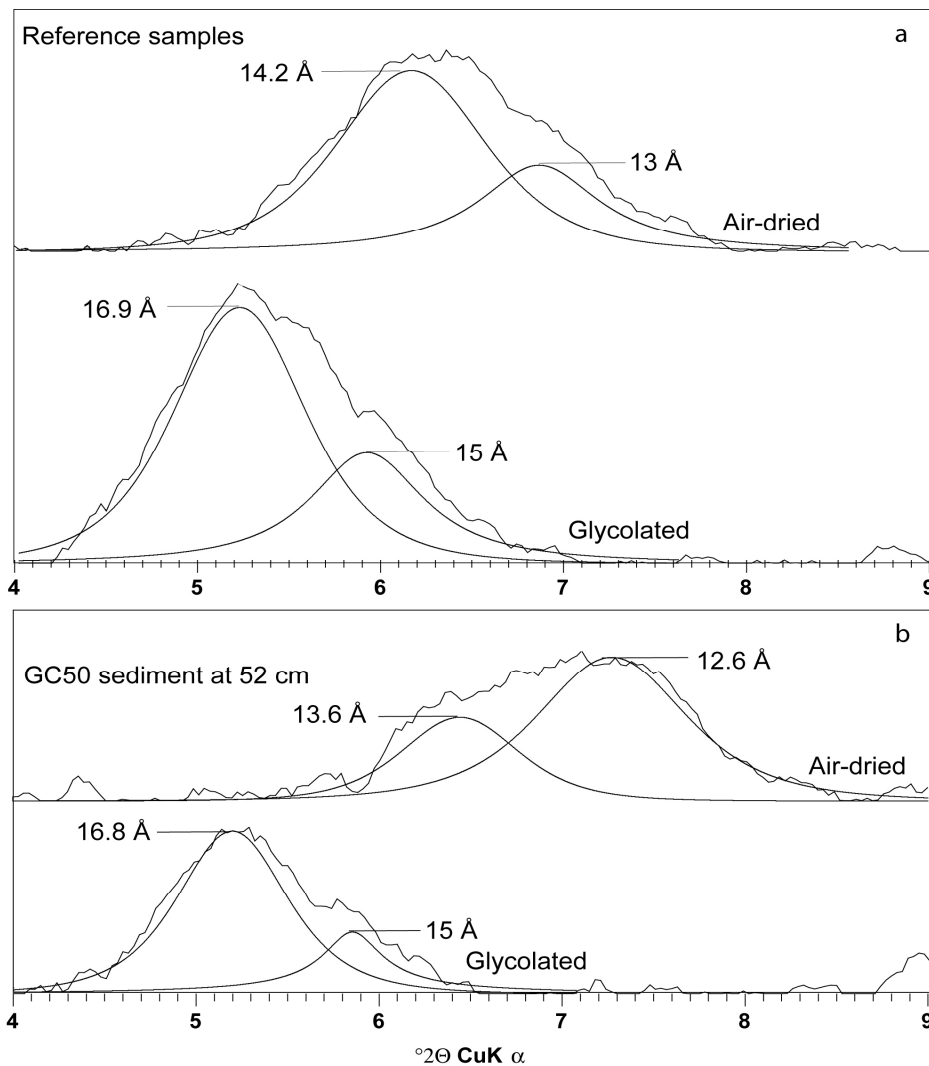


Fig. 5 : Fitting of the 4-9°2θ XRD reflections band of the air-dried and glycolated preparations for the reference sediment (a) and sample at 52 cm bsf (b).

At 100 cm bsf, a black layer is mainly composed of Fe-Mn oxyhydroxide, phosphate and phillipsite (Fig. 4). XRD analyses of this sample (GC50 100 cm) show large peaks at 9.68 Å and 4.80 Å characteristic of todorokite and/or 10Å-vernadite (Fig. 4). Todorokite is a

manganate with a tunneled-structure and an octahedral sheet of about 10 Å with a cross row octahedral chain running along the b axis. 10Å-vernadite is a phyllomanganate with a 10 Å-thick octahedral sheet layer related to the presence of water and cations within the interlayer (Chukhrov et al., 1978, 1985). These oxyhydroxides show micro-hemispheroidal structures or filament textures under the SEM (Fig. 3d). The spheroids are 10 to 30 µm in diameter and have a honeycomb structure formed by the aggregation of flaky particles of about 2 µm in size. These aggregates seem to have grown on zeolite surfaces (Fig. 3e). Under the TEM, the diameter of the spheroids varies from 5 to 25 µm with a systematic mineralogical zonation (Fig. 6a). The size and morphology of the individual oxide particles vary from the center to the edge: the center is composed of poorly crystallized nanometric particles of phyllomanganate embedded within better crystallized flakes of 10Å-vernadite, whereas elongated laths of todorokite occur towards the edge of the microconcretions.

Figure 4 shows the XRD pattern from 110 cm bsf as a typical example of the GC50 sediments below 100 cm bsf. The pattern displays major reflections at 2.80 Å and 2.71 Å corresponding to the major reflections of fluorapatite and hydroxyapatite. Phillipsite is also present in this section as well as quartz and halite. SEM observations confirm the presence of well crystallized authigenic phosphates occurring as aggregates of small euhedral crystals of about 0.7 µm (Fig. 3f). On TEM images, these euhedral crystals display the typical hexagonal morphology of apatite when observed along the 001 zone axis (Fig. 6b). In this part of the core, Fe oxides are also present often on phillipsite surfaces. Their poor crystallinity did not allow their characterization by XRD. However, TEM images show that aggregates of Fe-rich nanoparticles, with common cellular texture, display electron diffraction diagrams with two broad circular reflections at 4.19 Å and 2.44 Å, which could correspond to the (101) and (111) reflections of goethite (Fig. 6b).

Associated to these major phases, XRD diffractograms indicate the presence of quartz and halite in all core GC50 samples (Fig. 4). The occurrence of halite is certainly related to precipitation during sample drying.

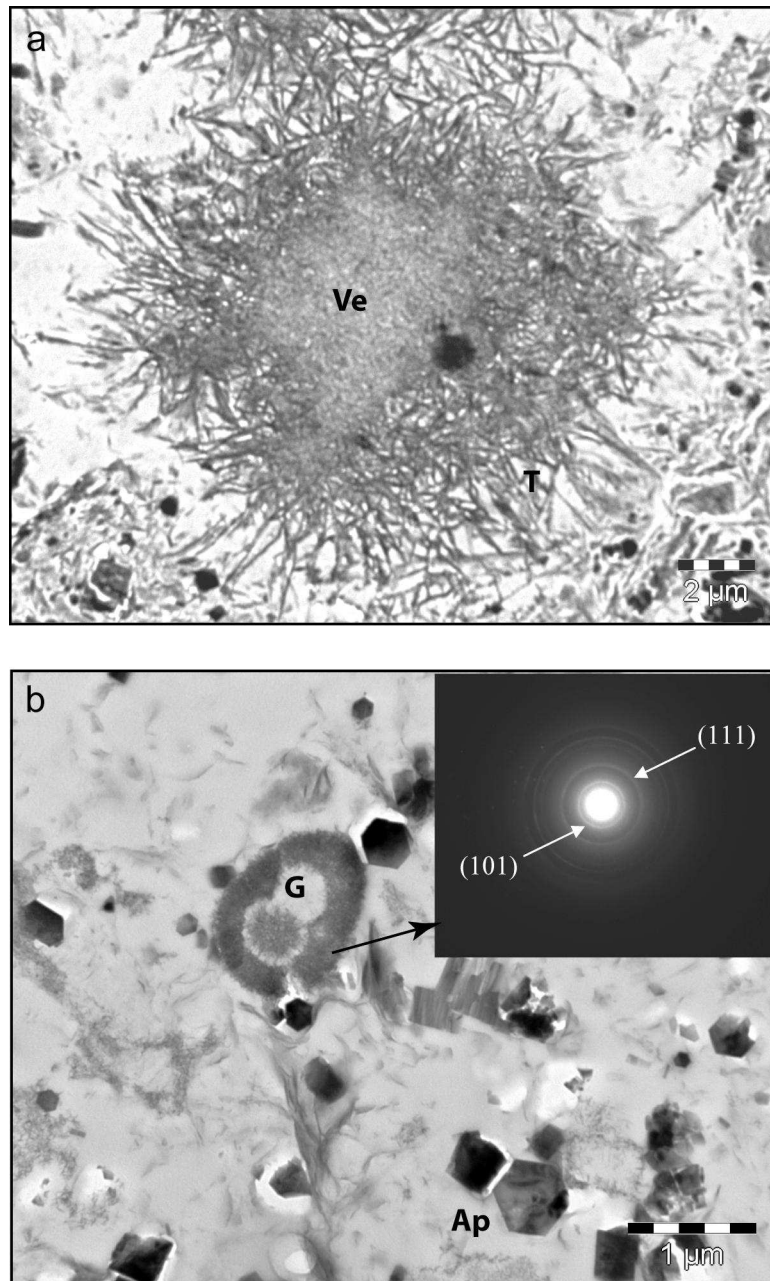


Fig. 6 : TEM images of impregnated samples at 100 cm (a) and 124 cm (b). (a) Mn concretions with concentric zonation, showing vernadite (Ve) in the center and todorokite (T) with lath like morphology on the edge. (b) Apatite (Ap) and Fe oxide (G, goethite) with associated SAED (selected area diffraction electron) pattern.

## 4.2. Chemical data

### 4.2.1. Major and trace elements

The bulk chemistry of the reference sediment (GC38, GC42, and GC43) is characterized by about 55 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and low contents of  $\text{CaO}$  (~ 2%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (~ 0.2%), and  $\text{MnO}$  (~ 0.13%) (Table EA-1). The altered sediments from core GC50 contain

lower  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  concentrations, but relatively high  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ , and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents, especially below 70 cm bsf. Compared with the reference sediment, GC50 samples also present high Ba, Ni, Co and Cu contents. In the non-indurated Mn-rich horizon from 100 cm bsf, the Ni and Cu contents are higher than those in hydrothermal crusts from the Valu Fa ridge and approach concentrations typical for Mean Pacific hydrogenous crusts (Hein et al., 1997). The metalliferous surface nodule from 2 cm bsf presents a relatively high Mn concentration. However, its Mn/Fe ratio (4.30) is lower than in the non-indurated Mn horizon at 100 cm bsf (16.73) (Table EA-1).

In a ternary Al-Fe-Mn diagram (Dymond and Corliss, 1973; Toth, 1980), all reference samples are almost Mn-free with an Al/Fe mass ratio of about 1.32 (Fig. 7). In contrast, samples from core GC50 are shifted towards the Mn apex with increasing depth. Four groups can be distinguished. The first group (I) consists of samples from 12-38 cm bsf and is characterized by weak Mn enrichment. A second group (II) with a slightly greater Mn enrichment consists of samples from 52 to 70 cm bsf. The third group (III) is defined by the samples from 2 and 100 cm bsf, which are characterized by a strong Mn enrichment and low Fe concentrations. Finally, the fourth group (IV) includes the basal sediments from 110 and 124 cm bsf. This latter group does not follow the general trend and has Mn concentrations similar to the second group, but shifted towards the Fe apex (Fig. 7).

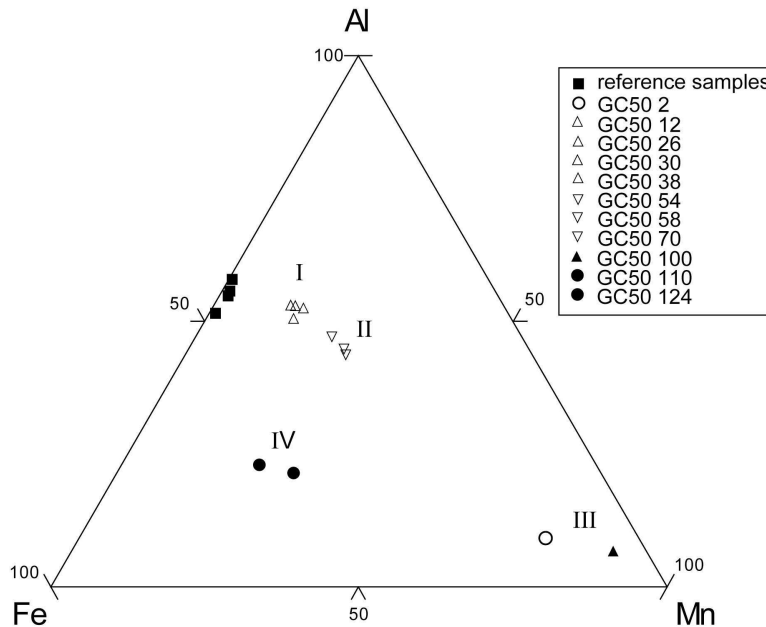


Fig. 7 : Al-Fe-Mn ternary diagram for GC50 sediment samples and reference sediments.



To permit a more direct comparison, we have calculated enrichment factors for all elements in GC50 samples, with respect to the reference sediment.

#### 4.2.2. Enrichment Factors

The enrichment factor  $E_i$ , used to quantify the chemical variations within the GC50 core, is defined as:

$$E_i = (C_i/C_{Al})_{\text{sample}} / (C_i/C_{Al})_{\text{reference sediment}} \text{ (Li, 1982)}$$

whereas  $C_i$  stands for the concentration of an element  $i$  and  $C_{Al}$  to the concentration of Al. The normalization with respect to Al is used because Al is considered to be the most immobile major element. As reference sediment we use as previously the average of the four samples from cores GC38, GC42, and GC43.

$E_i$  is close to 1 for  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{MgO}$ , suggesting that these elements remained almost unchanged during alteration (Fig. 8a). For sediments above 100 cm bsf, the enrichment factor for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is also around 1, whereas the values for  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{MnO}$  are bigger than 1 and increase with depth (Fig. 8b). Trace elements (Ba, Ni, Co and Cu) are also slightly enriched in this section above 100 cm (Fig. 8c). The highest  $E_i$  value of about 1000 is found for  $\text{MnO}$  in the non-indurated Mn layer at 100 cm bsf (Fig. 8b). The  $E_i$  values for Ni and Co have similar depth evolution as  $\text{MnO}$  and reach values of about 100 at 100 cm bsf (Fig. 8c). The  $E_i$  values for  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CaO}$  evolve similarly with depth reaching, in contrast to  $\text{MnO}$ , their maximum values not at 100 cm bsf but in the two deepest samples at 110 and 124 cm bsf.

#### 4.2.3. Rare Earth Elements and Yttrium (REY)

The PAAS-normalized REY patterns of the reference samples are almost flat except for a distinct positive Eu anomaly and a slight enrichment of the heavy Rare Earth Elements (HREE, Gd-Lu) (Fig. 9). Reference sample REY concentrations are distinctly lower than those in GC50 sediments. This is confirmed by the calculated enrichment factor for neodymium, showing a slight increase with depth in the core (Fig. 8c). Except for a positive Eu anomaly, the patterns from core GC50 are very similar to seawater, with negative Ce and positive Y anomalies, and a HREE enrichment (Fig. 9b,c). Negative Ce anomaly values ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}_N/[2\text{La}_N + \text{Nd}_N]$ ) are between 0 and 1, whereas positive Eu anomaly values ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N/[\sqrt{(\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)}]$ ) are above 1 (Table EA-2). In core GC50,  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  and  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  values decrease regularly from the top to bottom achieving almost seawater-like values at the

base of the core (Fig. 10, Table EA-2). In contrast, the surface nodule is characterized by a REY pattern that differs from the other samples by having a positive Ce anomaly, a negative Y anomaly, and lack of a HREE enrichment (Fig. 9a).

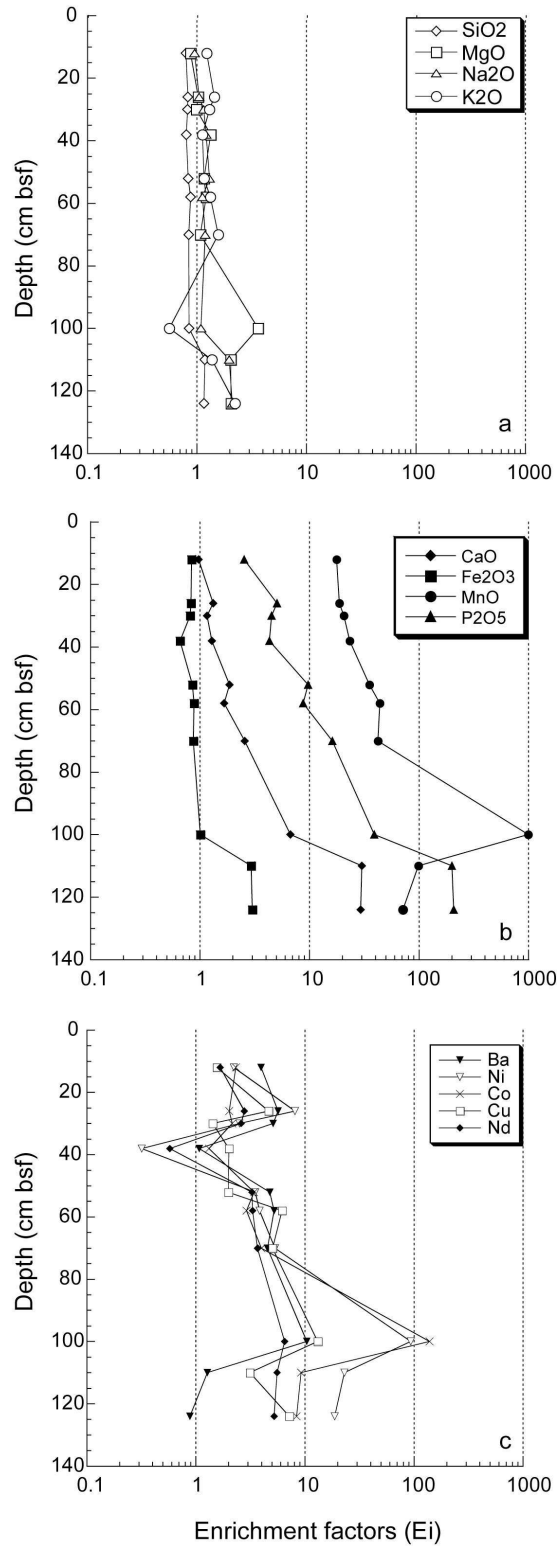


Fig. 8 : Depth plots of elemental enrichment factors (Ei), on a log-scale, for GC50 samples (except for the surface nodule at 2 cm bsf) relative to average reference sediment. For major elements (a and b) and trace elements (c).

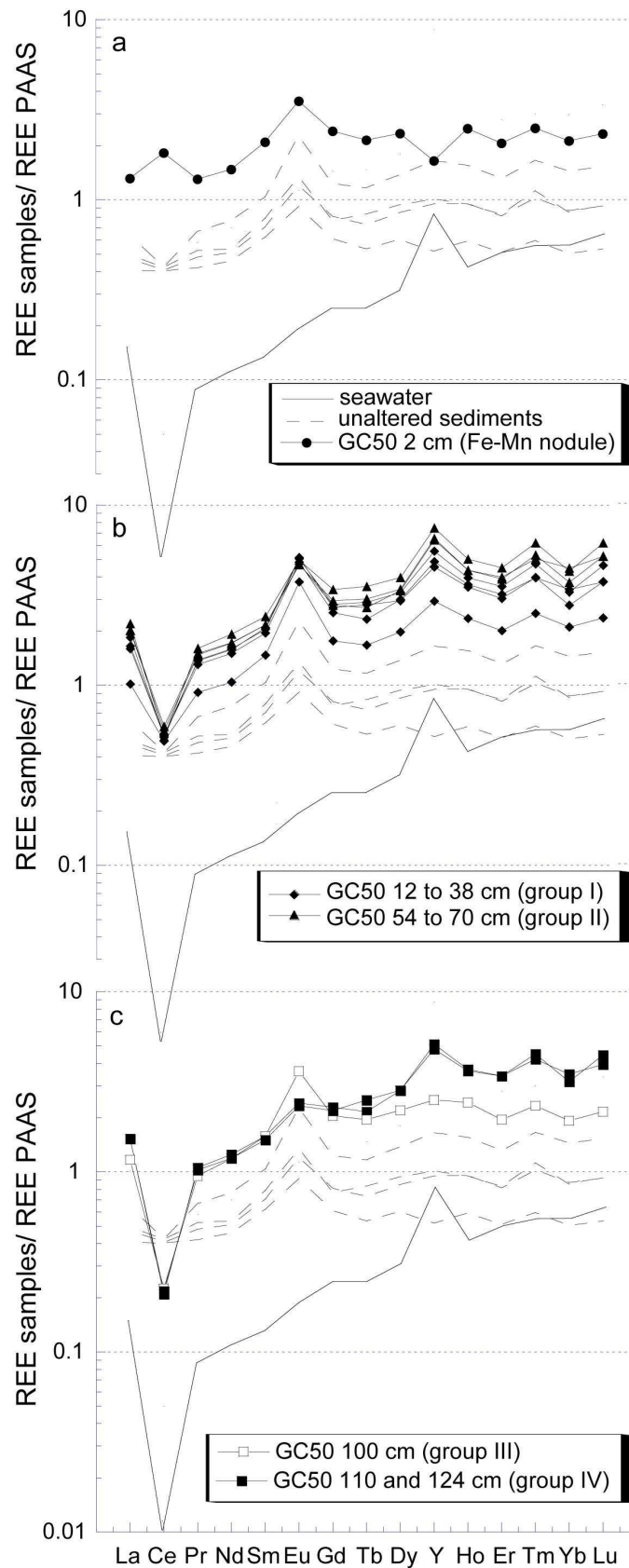


Fig. 9 : REE patterns normalized to PAAS (Post-Archean Australian Shale, Mc Lennan, 1989). For comparison, we included patterns for Pacific seawater from 2576 m depth (Alibo and Nozahi, 1999). Seawater values were multiplied by factor 106 for comparison.

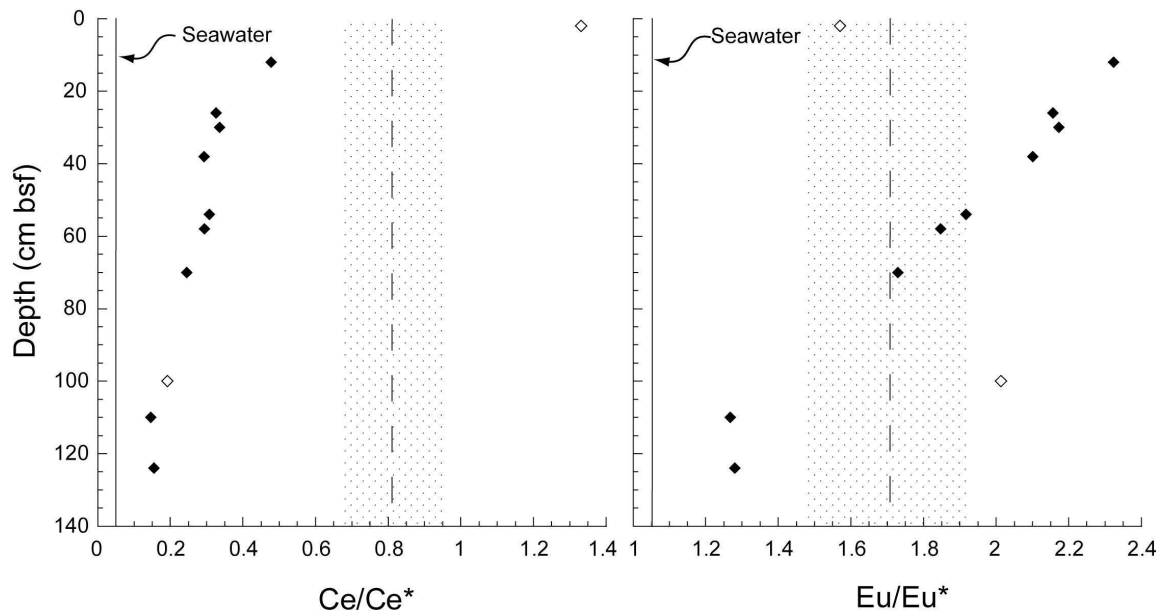


Fig. 10 :  $Ce/Ce^*$  and  $Eu/Eu^*$  changes with depth for all GC50 samples. The solid lines = seawater values; dotted lines = average of the reference samples with the standard deviation. Open filled = surface nodule at 2 cm bsf and nonindurated Mn oxide layer at 100 cm bsf.

## 5. Discussion

### 5.1. Origin of the authigenic components

Mineralogical observations demonstrate the presence of authigenic minerals in core GC50 suggesting that the pristine sediment has been modified by fluid-sediment interaction. The authigenic phases include phillipsite and barite especially from 12 to 70 cm bsf, then apatite, and Mn and/or Fe oxides from 100 to 124 cm bsf.

The surface nodule, composed of a mixture of Mn oxides and fragments of microfossils, is chemically distinct from the underlying sediment. Its PAAS-normalized REY pattern precludes, together with the enrichment in Ni and Cu, a hydrothermal origin (Usui et al., 1997; Dekov et al., 2003). In contrast, in particular the positive Ce anomaly is rather indicative for hydrogenetic Mn nodules (Usui et al., 1997). However, the Co concentration is below values typical for Mean Pacific hydrogenetic crusts (Hein et al., 1997; Table EA-1). Diagenetic nodules formed in oxic sediments usually have high concentrations in Mn, Cu, and Ni, and are particularly enriched in Cu and Ni. Such diagenetic nodules are furthermore characterized by Mn/Fe ratios between 2.5 and 5 (Dymond et al., 1984; Takematsu et al., 1989). The Mn/Fe ratio of our surface nodule of 4.3 falls within this range. However, this surface nodule is exposed to the water column and may therefore also include a weak hydrogenetic component as suggested by its Co and Fe concentrations that are higher than in

typical diagenetic nodules, and by the positive Ce anomaly (Verlaan et al., 2004; Usui et al., 1997).

The sediment from 12 to 70 cm bsf is only slightly different from the reference sediment (Figs. 7). The clay fraction is in both cases composed of smectite associated with some chlorite/smectite mixed layers. Smectite is a common detrital mineral in deep-sea sediments, but it has also been described as an alteration product of volcanic glass (Chamley, 1989). According to Spinelli and Underwood (2004), smectite is ubiquitous in hemipelagic mud and olive brown clay off the Nicoya Peninsula. These authors described a sediment mainly composed of smectite including probably some illite in a disordered mixed-layer structure, and concluded from this a detrital rather than a diagenetic origin from the alteration of volcanic glass. SEM and TEM investigations did not show textural evidence for the presence of authigenic smectite. Furthermore, smectite is present in both reference and GC50 sediments. For all these reasons we conclude that smectite in core GC50 is of detrital origin.

The barite content found in core GC50 is much higher than in the reference samples and also much higher than can be anticipated from regional organic matter fluxes (Dymond and Collier, 1996). Therefore it is unlikely to be of biogenic origin. The barite from 12 to 70 cm in core GC50 may therefore be of hydrothermal origin (Bonatti et al., 1972; Dymond et al., 1992). Immediately below this interval, the highest Ba concentration of core GC50 occurs in the Mn-oxides rich layer at 100 cm. However, no barite could be identified in this sample (Fig. 4 and 8). Beneath this level occur no other enrichments of Ba or barite. In conclusion, the occurrence of hydrothermal barite above the large Ba enrichment of the Mn oxides layer reflects a more complex origin of the GC50 sediment.

The major mineralogical difference between the sediment from the upper part of core GC50 and the reference sediment is the abundance of phillipsite. Phillipsite is a zeolite group mineral that forms in marine sediments mainly by alteration of volcanic glass (Hay, 1964; Sheppard and Fitzpatrick, 1989). On SEM images, phillipsite fills cavities and voids within the sediment, underlining that this mineral is of authigenic origin, and can be interpreted as progressive dissolution and replacement of volcanic glass particles (Burns and Burns, 1978). An additional contribution of silica from siliceous tests is probable. The dissolution of siliceous organisms, leading to a strong Si enrichment, normally promotes the formation of clinoptilolite rather than phillipsite (Stonecipher, 1976; Petzing and Chester, 1979). However, even if SEM observations show that siliceous microfossils present in the reference sediment have disappeared in core GC50, the enrichment factors ( $E_i$ ) for  $\text{SiO}_2$  always remain close to 1

all along the sedimentary column (Fig. 8). Moreover, clinoptilolite is often associated with calcareous sediments and high sedimentation rates, whereas in this study zeolites are formed in volcanic and siliceous sediments with a low sedimentation rate. These environmental factors are generally associated to the formation of phillipsite (Stonecipher, 1976). We can thus suggest that in this particular environmental context the dissolution of volcanic glass particles and probably siliceous microfossils leads to the formation of phillipsite rather than clinoptilolite.

In summary, in the upper part of core GC50 authigenic phillipsite is probably related to early diagenetic processes whereas most of the smectite, also present in the reference samples, is probably of detrital origin.

Below 70 cm bsf, the most important modifications that affected the sediment are strong enrichments in MnO, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 8b), leading to the precipitation of Fe oxide (goethite), Mn oxide (todorokite and 10Å-vernadite), and apatite. SEM observations show that Mn and Fe oxides encrust zeolite crystals suggesting that their precipitation postdates that of phillipsite. Moreover, TEM observations of the Mn oxides at 100 cm bsf revealed the presence of Mn microconcretions with a particular structure suggesting that the phylломanganates of the vernadite family precipitated first on zeolites, followed by todorokite (Fig. 6a). Such a coexistence of todorokite and vernadite is common for marine low temperature hydrothermal deposits (Usui et al., 1986; Hein et al., 1997; Koschinsky and Hein, 2003). The high concentrations of Ni, Co, and Cu in this sample can be explained by scavenging of these elements by the Mn oxides (Marchig et al., 1999). Dissolution of biogenic siliceous components is a possible source of Ni, Co, and Cu (Burns and Burns, 1978).

Apatite has only been detected in the deepest part of the core, where the enrichment factors (E<sub>i</sub>) for CaO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are highest (Fig. 8). However, the strong correlation between the E<sub>i</sub> values of CaO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> over the entire core ( $r^2 = 0.99$ ) suggests that small amounts of apatite, not detected by X-ray diffraction and microscopy, may also be present at smaller depth. The apatite observed in the deepest part of the core occurs as aggregates of idiomorphous euhedral crystals of about 0.7µm (Figs. 3f and 6b) and is thus of authigenic origin. Phosphorous in marine sediments is mainly derived from the decomposition of organic matter, a process that is controlled by biologic activity and the availability of oxygen within the sediment. The released phosphorous can directly precipitate as authigenic P-bearing minerals or be integrated into Fe oxyhydroxides (Froelich et al., 1982; Berner et al., 1993).

Therefore, the phosphorus cycle can be closely related to the stability of Fe oxyhydroxides, which is directly redox controlled (Krom and Berner, 1980). Consequently, dissolved P can be scavenged by Fe oxyhydroxides under oxic conditions, then be remobilized by the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides during burial. The released P may return to the ocean or remain within the sediment and contribute to the formation of authigenic phosphate minerals (Cha et al., 2005). Hydrothermal processes, especially low temperature systems, are considered to be a major sink for P in the oceans (Froehlich et al., 1982; Wheat et al., 1996). In such systems, the relative apatite enrichment can be of organogenic origin (fish bone debris) or result from precipitation of hydrothermal apatite as described by Marchig et al. (1999) for sediments from the Peru basin. These authors found that  $P_2O_5/Y$  ratios were higher in hydrothermal apatite than in adjacent biogenic apatite. They explained this difference by the absence of a complete reequilibration of hydrothermal apatite with seawater. In the samples from the deeper part of core GC50,  $P_2O_5$  reaches 12 %, and Y 130 ppm (Table EA-1 and EA-2), yielding a  $P_2O_5/Y$  ratio that is highly above the regression line of biogenic apatite, whereas the sample from above 100 cm bsf plots together with the reference samples on the regression line (Fig. 11). We thus conclude that apatite observed at the base of core GC50 is likely of hydrothermal origin. The precipitation of authigenic phosphate minerals rather than incorporation of P in iron oxyhydroxides occurs, probably because of the high hydrothermal P flux under the reducing conditions at the base of the core.

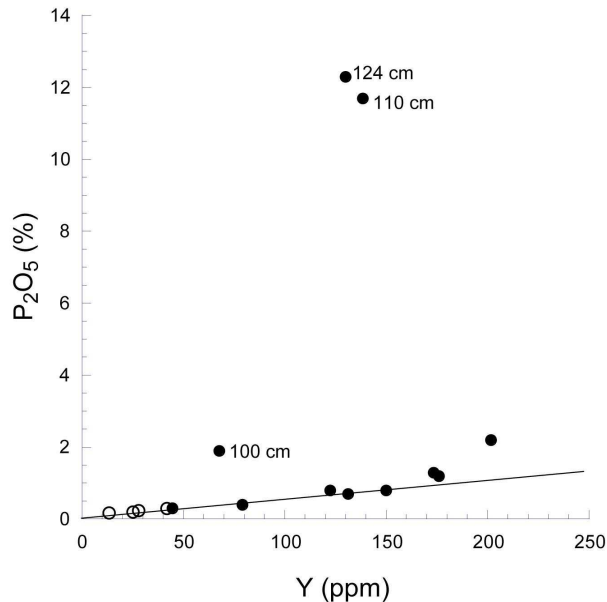


Fig. 11 : Plot of Y vs.  $P_2O_5$  for GC50 and reference samples. The ratio valid for organogenic apatite is shown as a line (Marchig et al, 1999). Filled circles are GC50 samples, and open circles are reference samples.

## 5.2. Indications for an upward fluid flow

The chemical enrichment factors presented in section 4.2.2 show that the highest  $E_i$  values in core GC50 occur below 70 cm with enrichment factor up to 1000 for MnO at 100 cm (Fig. 8). By comparison, the enrichment factors remain close to 1 in the upper part of the core, suggesting that authigenic phillipsite occurring above 70 cm bsf is of early diagenetic origin and derived from volcanic glass particles and possibly biogenic tests.

The enrichment factors for MnO, CaO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are >1 above 70 cm bsf, and continually increase up to their maximum values below 70 cm. The slight enrichment from 12 to 70 cm suggests that small amounts of phosphate and Mn oxides are also present in the upper part of the core. The Nd content follows the same trend in this section (Fig. 8c), and is better correlated with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $r^2 = 0.724$ ) than with MnO ( $r^2 = 0.502$ ), suggesting that the phosphate is the main REY carrier phase above 100 cm bsf.

Apatite, Fe oxides and Mn oxides are the major authigenic phases in the basal part of the sedimentary column. The  $E_i$  values for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are highest for the samples at 110 and 124 cm bsf, whereas MnO reaches its maximum value at 100 cm bsf. This succession between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO can be explained by an upward increasing redox potential where the oxidation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup> occurs at an Eh of about 0 mV and Mn<sup>2+</sup> oxidizes to Mn<sup>4+</sup> above 400 mV. Such an upward increasing redox potential is typical for hydrothermal systems and can be explained by the progressive mixing of a reduced ascending fluid with a more oxygenated porewater towards the sediment-seawater interface (Hein et al., 1994).

To confirm the probable occurrence of an ascending hydrothermal fluid, we focus on REY distribution patterns commonly used to determine the origin of metalliferous deposits (Elderfield and Greaves, 1982). All GC50 samples, excluding the surface nodule, show PAAS-normalized REY patterns characteristic for seawater, except for a strong positive Eu anomaly (Fig. 9b and c). The strong negative Ce anomaly in seawater is due to its quadrivalent oxidation state leading to a preferential removal of Ce from seawater with respect to the other REY which are all trivalent. The pronounced enrichment of the heavy REEs relative to the light REEs is due to the greater stability of HREE complexes in seawater (Elderfield and Greaves, 1982). The REY patterns of low-temperature hydrothermal fluids strongly resemble seawater patterns (Alt, 1988), because they result from the infiltration and the migration of seawater through fractured oceanic basalts with only limited seawater-basalt interaction due to the low temperatures and short residence times (Wheat et al., 1996). The positive Eu anomaly observed in GC50 samples is also present in the reference sediment.



Europium commonly substitutes for Sr in feldspars, notably Ca-plagioclases (McLennan, 1989). The positive Eu anomaly of the reference sediment can thus be explained by the presence of plagioclase identified by XRD (Fig. 4) and commonly associated to volcanic glass (Marchig et al., 1999). However, feldspar is rare or absent in GC50 sediment. Alternatively, zeolites, which are the dominant mineral phase in the upper part of core GC50, could be the Eu carrier since they probably derive from the alteration of volcanic glass particles and the breakdown of plagioclase (Laverne et al., 1996). Consequently, the downward decreasing Eu/Eu\* anomaly in GC50 core could be explained by the progressive alteration of zeolites and/or plagioclase with depth.

The seawater-like REY distribution patterns of the GC50 sediments confirm an exchange with a low-temperature hydrothermal fluid. The upward decreasing negative Ce and positive Eu anomalies demonstrate furthermore that this hydrothermal influence was strongest at the base and decreased upward.

## 6. Summary and conclusions

Mineralogical and chemical data define depth-related trends of sediment alteration in gravity core GC50 recovered from the western edge of a seamount east of the East Pacific Rise, at about 9°N. The sedimentary sequence of the core can be subdivided into three units :

- The surface nodule (GC50 2 cm) is mineralogically and chemically distinct from the sediment of the core. This Mn-Fe oxide nodule shows a REY pattern with a positive Ce anomaly precluding a hydrothermal origin. Its high Ni and Cu contents and a Mn/Fe ratio between 2.5 and 5 suggest a diagenetic origin. However, a weak hydrogenetic contribution from the overlying seawater leads to a low enrichment in Co and Fe.
- In the middle part of the sedimentary column (from 12 to 70 cm bsf), chemical exchanges were limited to the formation of diagenetic phillipsite and barite. However, these sediments show a negative Ce anomaly (weaker than in the basal sediments) and a REY pattern similar to sediments of low temperature hydrothermal origin, suggesting a hydrothermal overprint with a low enrichment in phosphate and Mn oxides.
- In the basal sediments (below 70 cm bsf), the Fe/Mn fractionation and the REYs with a seawater pattern are typical of alteration produced by a reduced ascending fluid of low temperature. The resulting hydrothermal precipitates correspond to authigenic apatite, Fe oxide (goethite), and a mixture of todorokite and 10Å-vernadite enriched in Ni and Cu, probably due to the dissolution of the biogenic siliceous components.

This mineralogical and chemical study of the GC50 core suggests the occurrence of an ascending hydrothermal fluid of low-temperature on “Dorado high”. This discharge started after an early stage of diagenesis that affected the entire sedimentary column, and led to the precipitation of hydrothermal minerals that decrease upcore.

## **Acknowledgements**

The authors thank Nicolas Rouge (CCME, Besançon) who helped with SEM analyses, and René Boutin (Centre de Géochimie de la Surface, CNRS Strasbourg) for ICP-AES and ICP-MS analyses. This research was financially supported by the GDR Transmet (MB) and the NSF grant OCE 98-19454 (GW).

## References

- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare Earth Elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 363-372.
- Alt, J.C., 1988. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.* 81, 227-239.
- Aoki, S., Kohyama, N., 1998. Cenozoic sedimentation and clay mineralogy in the Northern part of the Megallen Trough, Central Pacific basin. *Mar. Geol.* 148, 21-37.
- Berner, R.A., Ruttenberg, K.C., Ingall, E.D., Rao, J.L., 1993. The nature of phosphorus burial in modern marine sediments, in: Wollast, R., Mackenzie, F.T., Chou, L. (Eds.), *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer-Verlag, New York, pp. 365-378.
- Bishop, J.K.B., 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature* 332, 341-343.
- Boles, J.R., 1977. Zeolites in deep-sea sediments. *Mineralogy and Geochemistry of Natural Zeolites*. Mineral. Soc. of Am. Short Course Notes 4, 137-163.
- Bonatti, E., Kraemer, T., Rydell, H.S., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. *Ferromanganese deposits on the Ocean Floor: palisades, N.Y.* (Lamont-Doherty Geol. Observ. Columbia Univ.), 149-166.
- Buatier, M., Früh-Green, G.L., Karpoff, A.M., 1995. Mechanisms of Mg-phylosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca). *Contr. Mineral. Petrol.* 122, 134-151.
- Buatier, M., Monnin, C., Früh-Green, G., Karpoff, A.M., 2000. Fluid-sediment interactions related to hydrothermal circulation in the Eastern Flank of the Juan de Fuca Ridge. *Chem. Geol.* 175, 343-360.
- Burns, V.M., Burns, R.G., 1978. Authigenic todorokite and phillipsite inside deep-sea manganese nodules. *Am. Mineral.* 63, 827-831.
- Cann, J.R., 1979. Metamorphism in the ocean crust, *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Ocean Crust.*, American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Cha, H.J., Lee, C.B., Kim, B.S., Choi, M.S., Ruttenberg, K.C., 2005. Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea). *Mar. Geol.* 216, 127-143.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*, ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 291-329.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., Berezovskaya, V.V., 1978. Structural varieties of todorokite. *Izvestia Akademia Nauk, SSSR, Ser. Geol.* 12, 86-95.
- Chukhrov, F. V., Sakharov, B. A., Gorshkov, A. I., Drits, V. A., Dikov, Y. P., 1985. Crystal structure of birnessite from the Pacific Ocean. *International Geology Review* (translated from *Investiya Akademii Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 8, 66-73) 27, 1082-1088.
- Church, T.M., Wolgemuth, K., 1972. Marine barite saturation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15, 35-44.
- De Carlo, E.H., McMurtry, G.M., Kim, K.H., 1987. Geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago-I. Northern survey areas. *Deep-sea Res.* 34, 441-467.
- Deer, D.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2<sup>nd</sup> edition. Longman Scientific & Technical, London, 696 pp.
- Dehairs, F., Lambert, C.E., Chesselet, R., Risler, N., 1987. The biological production of marine suspended barite and the barium cycle in the Western Mediterranean Sea. *Biogeochem.* 4, 119-139.
- Dekov, V.M., Marchig, V., Rajta, I., Uzonyi, I., 2003. Fe-Mn micronodules born in the metalliferous sediments of two spreading centers: the East Pacific Rise and Mid-Atlantic Ridge. *Mar. Geol.* 199, 101-121.
- Dymond, J., Corliss, J.B., 1973. Origin of metalliferous sediments from the Pacific. *Ocean. Geol. Soc. Am. Bull.* 84, 3355-3372.
- Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Conard, R., Pisias, N., 1984. Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 931-949.
- Dymond, E., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep sea sediments: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163-181.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The Rare Earth Elements in sea water. *Nature* 296, 214-219.
- Elsass, F., Beaumont, A., Pernes, M., Jaunet, A.M., Tessier, D., 1998. Changes in layer organization of Na and Ca exchanged smectite during solvent exchange for embedment in resin. *Can. Mineral.* 36, 1325-1333.
- Fisher, A., Buatier, M., Costa, P., Ellsworth, C., Friedmann, P., Harris, R., Hasterok, D., Hernandez, B., Hutnak, M., Jones, M., MacKnight, B., Moser, C., Parsons, W., Silver, E., Spinelli, G., Stein, C., Underwood, M., Wheat, G., 2002. The thermal state of 20-25 Ma lithosphere subducting at the Costa Rica Margin: implications for hydrogeology, fluxes and seismogenic zone. *Preliminary Cruise Report, Ticoflux 2 Expedition*, 28 pp.

- Fisher, A.T., Stein, C.A., Harris, R.N., Wang, K., Silver, E.A., Pfender, M., Hutnak, M., Cherkaoui, A., Bodzin, R., Villinger, H., 2003. Abrupt thermal transition reveals hydrothermal boundary and role of seamounts within the Cocos Plate. *Geophys. Res. Lett.* 30, 1-4.
- Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., DeVries, T., 1982. The marine phosphorus cycle. *Amer. J. Sci.* 282, 474-511.
- Harris, R.N., Fisher, A.T., Chapman, D., 2004. Fluid flow through seamounts and implications for global mass fluxes. *Geology* 32 (8), 725-728.
- Hay, R.L., 1964. Phillipsite of saline lakes and soils. *Am. Mineral.* 49, 1366-1387.
- Hein, J.R., Schulz, M.S., 1990. Insular and submarine ferromanganese mineralization of the Tonga-Lau region. *Mar. Miner.* 9, 305-354.
- Hein, J.R., Hsueh-Wen, Y., Gunn, S.H., Gibbs, A.E., Chung-Ho, W., 1994. Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamounts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 179-189.
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Kang, J.K., Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: Nicholson, K., Hein, J.R., Böhn, B., Dasgupta, S. (Eds.), *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geol. Soc. London Spec. Publ. 119, 123-138.
- Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Soc. géol. du nord* 12, 67-91.
- Honnorez, J., 1981. The aging of the oceanic crust at low temperature, in: C. Emiliani (Eds), *The oceanic lithosphere*. Wiley and Sons, New York, pp. 525-597.
- Honnorez, J., Karpoff, A.M., Trauth-Badaut, D., 1983. Sedimentology, mineralogy and geochemistry of green clay samples from the Galapagos hydrothermal mounds, Holes 506, 506C and 507D Deep Sea Drilling Project Leg 70. Initial Reports DSDP, US Gov. Print. Office, Washington, D.C., pp. 221-224.
- Humphris, S.E., Thompson, R.N., Marriner, G.F., 1980. The mineralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417A and 418A. Initial Reports DSDP, US Gov. Print. Office, Washington, D.C., pp. 1201-1218.
- Karpoff, A.M., 1989. Les faciès pélagiques condensés des Océans Pacifique et Atlantique: témoins des grandes crises géodynamiques. D.Oc. Es Sci. Thesis, ULP, Strasbourg, France.
- Karpoff, A.M., France-Larnord, C., Lothe, F., Karcher, P., 1992. Miocene tuff from Mariana Basin, Leg 129, Site 802: a first deep-sea occurrence of thaumasite. *Proceeding ODP, Sci. Results*, 129, College Station, Texas, pp. 119-135.
- Kastner, M., 1981. Authigenic silicates in deep-sea sediments: formation and diagenesis, in: W.a. Sons (Eds), *The Oceanic Lithosphere*. The Sea. Wiley F.A. Mumpton, New York, pp. 915-980.
- Koschinsky, A., Hein, J.R., 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Mar. Geol.* 198(3-4), 331-351.
- Krom, M.D., Berner, R.A., 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 25, 327-337.
- Kübler, B., 1987. Cristallinité de l'illite, méthodes normalisées de préparations, méthodes normalisées de mesures. *Cahier de l'institut de Géologie de Neuchâtel, Ser. ADX 1*, pp. 13.
- Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., Halbach, P., 1998. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 163, 208.
- Laverne, C., Belarouchi, A., Honnorez, J., 1996. Alteration mineralogy and chemistry of the upper oceanic crust from Hole 896A, Costa Rica Rift. *Proc. ODP, Sci. Results* 148, 151-170.
- Li, Y.H., 1982. Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1053-1060.
- Marchig, V., Von Stackelberg, U., Wiedicke, M., Durn, G., Milovanovic, D., 1999. Hydrothermal activity associated with off-axis volcanism in Peru Basin. *Mar. Geol.* 159, 179-203.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in sedimentary Rocks: influence of provenance and sedimentary processes, *Geochemistry and mineralogy of Rare Earth Elements*. Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., pp. 169-225.
- Petzing, J., Chester, B., 1979. Authigenic marine zeolites and their relationship to global volcanism. *Mar. Geol.* 29, 253-271.
- Samuel, J., Rouault, R., Besnus, Y., 1985. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma par couplage inductif. *Analisis* 13, 312-317.
- Sheppard, R.A., Fitzpatrick, J.J., 1989. Phillipsite from silicic tuffs in saline, alkaline-lake deposits. *Clays Clay Miner.* 37, 243-247.
- Silver, E., Kimura, G., Blum, P., 1997. Costa Rica Accretionary wedge, Sites 1039-1043. *Proceedings ODP. Preliminary Report*, 170. College station, Texas, pp. 11-16.
- Spinelli, G.A., Underwood, M.B., 2004. Character of sediments entering the Costa Rica subduction zone: Implications for partitioning of water along the plate interface. *The island Arc* 13, 432-451.
- Stonecipher, S.A., 1976. Origin, distribution and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea

- sediments. *Chem. Geol.* 17, 307-318.
- Takematsu, N., Sato, Y., Okabe, S., 1989. Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts. *Mar. Chem.* 26, 41-56.
- Tessier, D., 1984. Hydratation, gonflement et structuration des matériaux argileux au cours de la dessiccation et la réhumectation. Doc. Ès Sci. Thesis, Univ. Paris & INRA Versailles, France.
- Toth, J.R., 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Bull. Geol. Soc. Am.* 91, 44-54.
- Usui, A., Yuasa, M., Yokota, M., Nishimura, A., Murakami, M.F., 1986. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara (Bonin) Arc, off the Japan Islands. *Mar. Geol.* 73, 311-322.
- Usui, A., Bau, M., Yamazaki, T., 1997. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation. *Mar. Geol.* 141, 269-285.
- Vacquier, V., Sclater, J.G., 1967. Studies in the thermal state of the earth, the 21<sup>st</sup> paper: heat flow, Eastern Pacific. *Bull. of the Earthq. Res. Inst.* 45, 375-393.
- Verlaan, P.A., Cronan, D.S., Morgan, C.L., 2004. A comparative analysis of compositional variations in and between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls. *Prog. in Oceanogr.* 63, 125-158.
- Von Herzen, R.P., Uyeda, S., 1963. Heat flow through the Eastern Pacific floor. *J. Geophys. Res.* 68, 4219-4250.
- Wheat, C.G., Feely, R.A., Mottl, M.J., 1996. Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes. An update of the phosphorus budget in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3593-3608.

### Chapitre III Conclusions majeures

- (1) Les études préliminaires effectuées lors de la campagne en mer Ticoflux II (mesures de flux de chaleur et profils des eaux interstitielles) ont permis de mettre en évidence l'existence de zones de décharge de fluides hydrothermaux de basse température et peu altérés (Mg et Ca identiques à l'eau de mer), au niveau du Mont Dorado. La carotte GC50 a été prélevée au niveau d'une de ces zones. Les premières investigations montrent des différences minéralogiques et chimiques du sédiment GC50, comparé aux sédiments pris comme référence. Globalement, les sédiments GC50 présentent de nouvelles phases minérales (essentiellement phillipsite, oxydes Mn et/ou Fe et apatites), alors que les microfossiles siliceux et verres volcaniques abondants dans le sédiment de référence, ont plus ou moins été dissous, en fonction de la profondeur dans la carotte. Ces modifications suggèrent l'altération du sédiment de la carotte GC50 par des fluides.
- (2) Les modifications minéralogiques et chimiques des sédiments ne sont pas homogènes au sein de la carotte GC50, et montrent une évolution en fonction de la profondeur dans la colonne sédimentaire. En effet, les facteurs d'enrichissement calculés présentent des valeurs proches de 1 dans les 70 cm supérieurs de la carotte, mettant en évidence de faibles changements chimiques dans cette zone qui est minéralogiquement très proche des sédiments de référence, mise à part la présence de phillipsites en plus grandes quantités. Les facteurs d'enrichissement calculés pour les sédiments plus profonds (de 70 à 124 cm) sont  $> 1$  pour de nombreux éléments, les valeurs d'Ei les plus élevées étant obtenues pour MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CaO. Ces enrichissements se traduisent minéralogiquement par la précipitation, à ces profondeurs, de nombreux oxydes Fe et/ou Mn, et apatites. Les interactions eau-roche semblent donc avoir été plus intenses en dessous de 70 cm bsf.
- (3) Au sommet de la carotte, à l'interface avec l'eau de mer, les nombreux microfossiles siliceux encore présents ont servi de support à la précipitation d'oxydes Fe/Mn formant, par agrégation, un nodule d'environ 5 centimètres de diamètre. Ce nodule présente une origine mixte hydrogène/diagénétique, d'après sa

composition chimique et son enrichissement en métaux traces. Mise à part cette concrétion de surface, les sédiments de la carotte GC50 au dessus de 100 cm bsf présentent peu de différences minéralogiques comparées aux sédiments de référence. Ils sont essentiellement constitués d'argiles (smectites et interstratifiés illites/smectites), de barytine, et de phillipsite ; ainsi que de restes de microfossiles siliceux et de verres volcaniques partiellement altérés car en moins grande quantité que dans les sédiments de référence. La précipitation de phillipsite dans les vides et creux résulte de la dissolution des microfossiles siliceux et verres volcaniques. Ces observations mettent en évidence une première phase d'altération, dans les sédiments GC50, induite par des réactions diagénétiques entre le sédiment initial et les fluides interstitiels.

- (4) Une deuxième phase d'altération du sédiment est mise en évidence dans les sédiments plus profonds (de 100 à 124 cm bsf). Lors de cette interaction, les nouvelles phases minérales formées sont constituées d'oxydes Mn/Fe souvent présents à la surface des phillipsites altérées ainsi que de nombreuses apatites. Les fortes variations chimiques associées à ces précipitations, suggèrent l'apport d'éléments par un fluide extérieur au système, non diagénétique.
- (5) Quelles sont les évidences d'une éventuelle remontée de fluide hydrothermal, actuelle ou passée, au niveau de la carotte GC50 ? D'un point de vue minéralogique, le fractionnement du fer le long de la carotte (fer à la base, manganèse au-dessus) peut-être expliqué par le mélange d'un fluide ascendant réducteur avec des eaux interstitielles plus oxygénées. Les apatites authigènes présentent des rapports  $P_2O_5/Y$  élevés, dans la gamme des valeurs observées dans le cas d'apatites hydrothermales. Cette composante hydrothermale est confirmée par l'observation des spectres des Terres rares, montrant des spectres identiques à celui de l'eau de mer pour tous les échantillons de la carotte GC50, à l'exception du nodule de surface. Ces spectres sont caractéristiques de ceux observés pour des composés ayant précipité à partir d'un fluide hydrothermal de basse température. D'autre part, les variations chimiques au sein de la carotte GC50 ( $E_i$  calculés) montrent que les enrichissements en certains éléments augmentent régulièrement avec la profondeur, suggérant une diminution de l'interaction fluide-sédiment, en remontant dans la colonne sédimentaire. Il en est de même pour les anomalies en Eu et Ce des spectres des Terres Rares. La diminution avec la profondeur de l'anomalie positive en Eu peut-être expliquée par une augmentation de l'altération



des phases porteuses de cet élément avec la profondeur. De même, l'augmentation continue de l'anomalie négative en Ce, et donc l'observation de spectres de plus en plus semblables à celui de l'eau de mer, en se rapprochant de l'interface sédiment-basalte suggère une interaction croissante du sédiment avec un fluide hydrothermal de basse température vers le bas de la carotte.

- (6) Cette première partie de l'étude a donc permis de mettre en évidence deux phases majeures dans l'évolution des sédiments de la carotte GC50. Une première phase de diagenèse précoce au cours de laquelle les zéolites ont précipité, suite à la dissolution d'une partie des microfossiles siliceux et des verres volcaniques. Au cours d'une deuxième phase, la précipitation d'oxydes Mn/Fe et d'apatites s'effectue à partir d'un fluide ascendant de basse température.

Le chapitre suivant est consacré à l'utilisation d'autres traceurs géochimiques (isotopes Sr et Nd), dans le but de mieux contraindre l'origine des fluides d'altération, et d'estimer les rapports eau/roche ayant affecté les sédiments GC50.





## **TROISIÈME PARTIE**

---

### **ORIGINE DES FLUIDES D'ALTÉRATION**



## Chapitre I Présentation de l'étude

Les isotopes radiogéniques du strontium et du néodyme permettent de déterminer directement, grâce leurs rapports isotopiques, l'origine des différents constituants des sédiments marins. Ils sont ainsi couramment utilisés en tant que traceurs naturels (Ling et al., 1997 ; Butterfield et al., 2001 ; Mills et al., 2001 ; Bayon et al., 2002 ; Chavagnac et al., 2005 ; Gillis et al., 2005 ; Sanchez et al., 2006). Dans le cas des sédiments présents dans la carotte GC50, les compositions isotopiques du Sr et Nd ont été analysées dans le but de déterminer l'origine des fluides, à l'origine de la précipitation des oxydes Mn/Fe et des apatites observés à la base de la colonne sédimentaire.

### I. 1 Les isotopes radiogéniques du strontium et du néodyme

Les isotopes radioactifs (aussi appelés isotopes pères) génèrent, par désintégration radioactive, des isotopes radiogéniques (isotopes fils), formant ainsi des couples de désintégration radioactive (élément père - élément fils), tels que les systèmes Rb-Sr et Sm-Nd. Les signatures isotopiques du strontium et du néodyme, dans les roches et minéraux, sont représentées par les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , les isotopes radiogéniques  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{143}\text{Nd}$  étant les produits de désintégration des éléments radioactifs  $^{87}\text{Rb}$  (émission  $\beta$ ) et  $^{147}\text{Sm}$  (émission  $\alpha$ ), respectivement.

L'abondance des isotopes radiogéniques est très variable. Elle dépend directement des quantités initiales de l'isotope parent dans la roche et de sa constante de désintégration, car contrairement aux isotopes stables légers (O, H, C), les isotopes radiogéniques ne subissent pas de processus de fractionnement. Chaque isotope est animé d'un mouvement de vibration, donc d'une aptitude au déplacement dont la fréquence est fonction inverse de la masse ; par conséquent les molécules lourdes réagissent moins vite que les légères au cours des réactions chimiques. Ainsi, par exemple, l'évaporation, la condensation et la solidification de l'eau peuvent mener au fractionnement des isotopes de l'oxygène ( $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ) et de l'hydrogène ( $\text{H}^2/\text{H}^1$ ). De même, les processus biologiques influencent profondément le fractionnement du carbone ( $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ ) dans l'environnement naturel. Pour les isotopes lourds avec une masse supérieure à environ 80, telles que le Sr et le Nd, la différence de masse relative entre deux

isotopes est plus faible, en raison de leur masse atomique significativement plus élevée. Par conséquent, les différents isotopes d'un élément lourd ne sont pas significativement fractionnés pendant une réaction chimique ou un changement d'état.

Ainsi, si nous prenons l'exemple du Sr, le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un minéral est essentiellement dépendant de son rapport Rb/Sr, de l'âge de sa formation et de son rapport initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , mais n'est pas modifié par les réactions chimiques qu'il a pu subir. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'une phase minérale authigène reflète donc directement la composition isotopique du fluide à partir duquel elle a précipité. La composition du fluide, de son côté, reflète son origine (ex. eau de mer) ainsi que les différentes phases minérales avec lesquels il a été en contact.

L'évolution des rapports isotopiques des éléments radiogéniques fournit donc une signature caractéristique des réservoirs dont ils sont issus. C'est sur ce principe qu'est fondé le concept d'utilisation des isotopes du strontium et du néodyme comme traceur naturel.

## **I. 2 Composition isotopique du Sr et du Nd dans la croûte océanique et dans la croûte continentale**

A partir d'une valeur moyenne, qui est celle des météorites chondritiques considérées comme semblables à la Terre primitive, les rapports isotopiques de la croûte continentale (granite et roches sédimentaires) et de la croûte océanique (basaltes provenant du manteau) sont divergents.

Ceci s'explique par le fait que, au cours de la différenciation entre la croûte continentale et le manteau, la fusion des roches du manteau engendre une répartition différentielle des éléments pères ( $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ) et fils ( $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ) entre les deux phases, en fonction de leur degré de compatibilité/incompatibilité. Les éléments radiogéniques passés dans les magmas sont donc l'objet d'une différenciation. L'élément qui a le plus grand rayon ionique est enrichi dans le liquide de fusion et donc dans la croûte continentale (Rb pour le système Rb-Sr, et Nd pour le système Sm-Nd). Il en résulte des rapports élevés en Rb-Sr mais bas en Sm-Nd, dans la croûte continentale. Par conséquent, depuis la différenciation de la croûte continentale, le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  dans la croûte continentale n'a pas été capable d'augmenter autant que son homologue  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  dans le manteau. Pour le système Rb-Sr, c'est l'opposé qui se passe : comme plus de rubidium est contenu dans la croûte, plus de  $^{87}\text{Sr}$  radiogénique est produit que dans le manteau. De plus, l'augmentation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en

fonction du temps, dans la croûte continentale, est beaucoup plus rapide que dans le manteau. Suite à cette différenciation, les basaltes océaniques présentent les valeurs les plus élevées en  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et les plus faibles en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , tandis que les granites et les sédiments de la croûte continentale ont des valeurs beaucoup plus variables et toutes plus faibles pour le néodyme (Nd) et plus fortes pour le strontium (Sr) (Figure III-1).

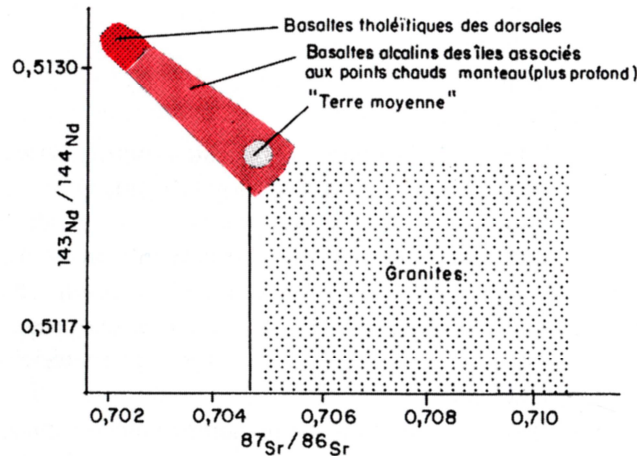


Figure III-1 : Diagramme  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en fonction de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , représentant les compositions isotopiques de la croûte continentale et du manteau, suite à la différenciation crustale (d'après Hamelin et al., 1988).

Ainsi, si l'on compare les valeurs de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des croûtes continentales et océaniques par rapport à celles des chondrites, qui représentent la composition moyenne de la Terre, on constate que celles-ci sont situées de part et d'autre de cette valeur de la Terre moyenne (Figure III-1). Le manteau et donc la croûte océanique sont en fait le résidu de l'extraction continentale, appauvri par le départ des éléments qui se concentrent dans les liquides.

### I. 3 Composition isotopique du Sr et du Nd dans les océans

La composition isotopique de l'eau de mer reflète les apports de deux pôles géochimiques principaux: la croûte continentale et la croûte océanique, présentant des rapports isotopiques en Sr et Nd très contrastés. Les océans présentent donc des compositions très variées en fonction des proportions d'apports provenant de chacune de ces sources. De plus, la différence des concentrations en Sr et Nd, sur l'ensemble des océans, est largement influencée par leur solubilité dans l'eau de mer qui détermine aussi leur temps de résidence.



### I. 3a) Composition isotopique du strontium

Le rapport isotopique du Sr de l'eau de mer a significativement fluctué au cours des temps géologiques, dépendant de la source principale du Sr qui peut varier d'une période à l'autre. Les sources les plus importantes du Sr dissous dans les océans sont 1) les produits de l'érosion continentale apportés par les fleuves et les vents, 2) la dissolution des carbonates marins sur le plancher océanique, et 3) les échanges avec les sources hydrothermales des fonds marins.

Peterman et al. (1970) ont montré, lors d'une étude isotopique sur des fragments fossiles carbonatés, que le rapport isotopique de l'eau de mer a subi de fortes variations durant le Phanérozoïque. Les auteurs ont expliqué ces fluctuations par des apports variables en Sr provenant essentiellement de la croûte continentale. Plus tard, Clauer (1976) a suggéré que l'accrétion du plancher océanique au niveau des rides, à différentes périodes géologiques, a également influencé le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer. La composition isotopique de l'eau de mer évolue donc dans le temps et reflète les proportions relatives des apports de Sr provenant de l'érosion des continents, du magmatisme et de l'hydrothermalisme océanique. Pendant tout le Phanérozoïque, la composition de l'eau de mer reste toujours plus proche de celle de la croûte continentale, montrant que cette dernière est la source principale de Sr dans l'eau de mer.

Burke et al. (1982) ont reconstitué les variations du rapport isotopique du Sr, au cours du Phanérozoïque, suite aux analyses isotopiques effectuées sur 786 carbonates marins (Figure III-2). L'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  montrée par cette étude a ensuite été confirmée par de nombreuses études. Les grandes variations observées ont été expliquées comme suit :

- l'augmentation brutale du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à la limite Archéen-Protérozoïque est attribuée au changement global de la composition de la croûte continentale à cette époque.
- Ces rapports décroissent ensuite au cours du Paléozoïque car 1) la croissance de la Pangée fait diminuer la quantité de Sr continental qui peut rejoindre les océans, et (2) l'activité des dorsales, et donc la circulation hydrothermale favorisant les échanges avec la croûte océanique, augmente.
- Depuis 150 Ma, en revanche, l'inversion des phénomènes (rupture de la Pangée, et donc augmentation de l'interface entre continents et océans) provoque l'augmentation des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Cette augmentation connaît une accélération brutale depuis 45 Ma en raison de la collision himalayenne (Richter et al., 1992).

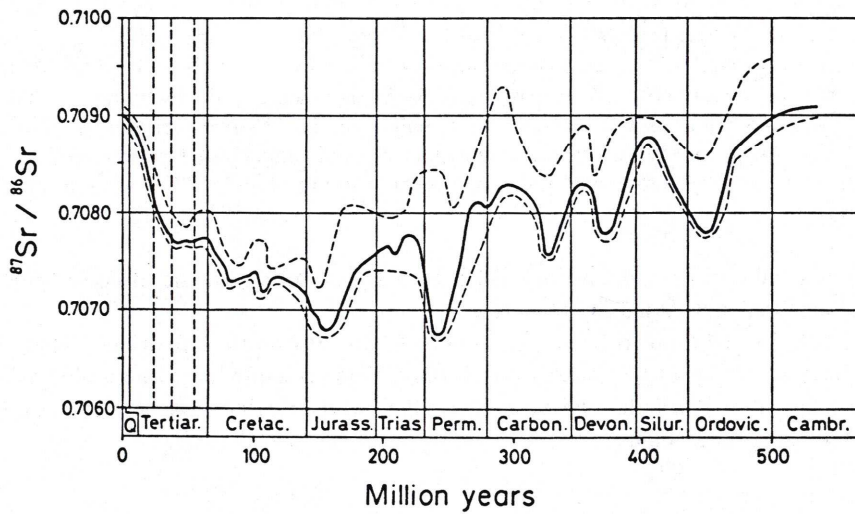


Figure III-2 : Variations temporelles du rapport isotopique en Sr de l'eau de mer, basées sur les analyses isotopiques de 786 carbonates marins. Les lignes pointillées représentent l'étendue des valeurs pour 95% des analyses (d'après Burke et al., 1982).

L'étendue des valeurs du rapport obtenues pour chaque point (Figure III-2) est à priori due à des échanges diagénétiques et à des incertitudes de corrélation stratigraphique. Cependant, pour les périodes plus récentes, où les échantillons sont très peu altérés, la dispersion des données est faible. Ainsi, des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  très précis ont été publiés par

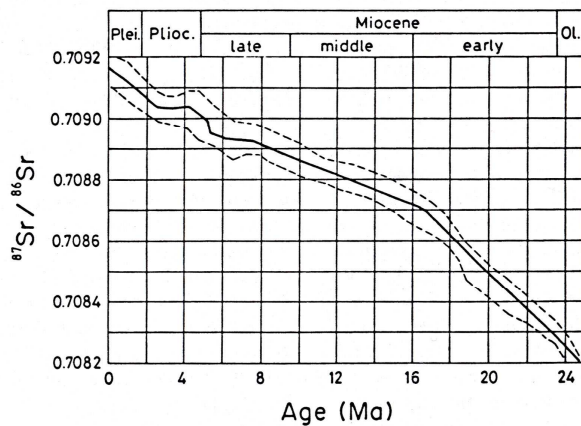


Figure III-3 : Analyses isotopiques du Sr sur 261 foraminifères marins (Hodell et al., 1991) afin de mieux contraindre l'évolution isotopique du Sr dans les océan au Néogène. La tendance régulière obtenue permet d'effectuer de la microstratigraphie isotopique à partir de cette courbe.

DePaolo et Ingram (1985) et Hodell et al. (1991), à partir de carbonates marins (bivalves) et de foraminifères planctoniques stratigraphiquement contraints. De telles études ont permis une reconstitution détaillée de l'évolution du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans l'eau de mer, au Néogène (Figure III-3). L'allure quasi-linéaire de la courbe obtenue permet d'utiliser le rapport isotopique en Sr comme outil stratigraphique.

### I. 3b) Composition isotopique du néodyme

La composition isotopique du Nd dans les océans est, comme pour le Sr, contrôlée par les apports des continents mais également, plus faiblement, par les interactions eau-roche avec les roches volcaniques. Les premières études menées par Piepgras et al. (1979) et Piepgras et Wasserburg (1980), révèlent que les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de l'eau de mer de l'Océan Atlantique sont plus faibles que ceux de l'Océan Pacifique. Cette différence est en accord avec la composition et l'âge des roches constituant les terres qui bordent ces deux océans. La valeur relativement faible de ce rapport dans l'océan Atlantique résulte des blocs continentaux âgés (marge passive) qui bordent cet océan (Brésil, Canada, Afrique de l'Ouest, etc.). Par comparaison, la forte valeur du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  dans l'océan Pacifique peut-être attribuée à l'érosion de la croûte océanique dans les prismes d'accrétions qui bordent le Pacifique (marge active), et aux forts taux de production de roches volcaniques à l'intérieur même de cet océan. Les compositions isotopiques en Nd montrent que 90% du Nd dans l'Atlantique est d'origine continentale, alors que cette source représente seulement 60% du Nd dans le pacifique.

On constate donc que la composition isotopique du Nd de l'eau de mer est, à un moment donné, et contrairement à celle du Sr, non homogène à l'échelle globale des océans. Le paramètre essentiel à prendre en compte pour expliquer cette différence de comportement des isotopes du Sr et du Nd est le temps de résidence ( $\tau$ ) de ces éléments dans l'eau de mer. Le temps de résidence est défini, dans un régime stationnaire (pas toujours atteint en réalité), comme le rapport entre la quantité d'un élément dans un réservoir et son flux d'addition ou de soustraction, tel que :

$$\tau = \text{taille du réservoir} / \text{flux}$$

avec, flux = apport ou perte d'une certaine quantité / temps.

On observe (Figure III-4) une étroite corrélation entre le temps de résidence des éléments dans l'eau de mer et leurs coefficients de partage entre l'océan et la croûte continentale (calculés à partir du rapport de leur abondance dans ces deux réservoirs). Ainsi, les éléments qui ont les plus faibles temps de résidence et coefficients de partage (notamment les TR, dont le Nd) sont globalement, et rapidement, transférés dans les sédiments. Ils enregistrent donc la composition de la croûte qui a été soumise à l'érosion. Par comparaison, le Sr présente un temps de résidence et donc un coefficient de partage beaucoup plus élevés (Figure III-4).

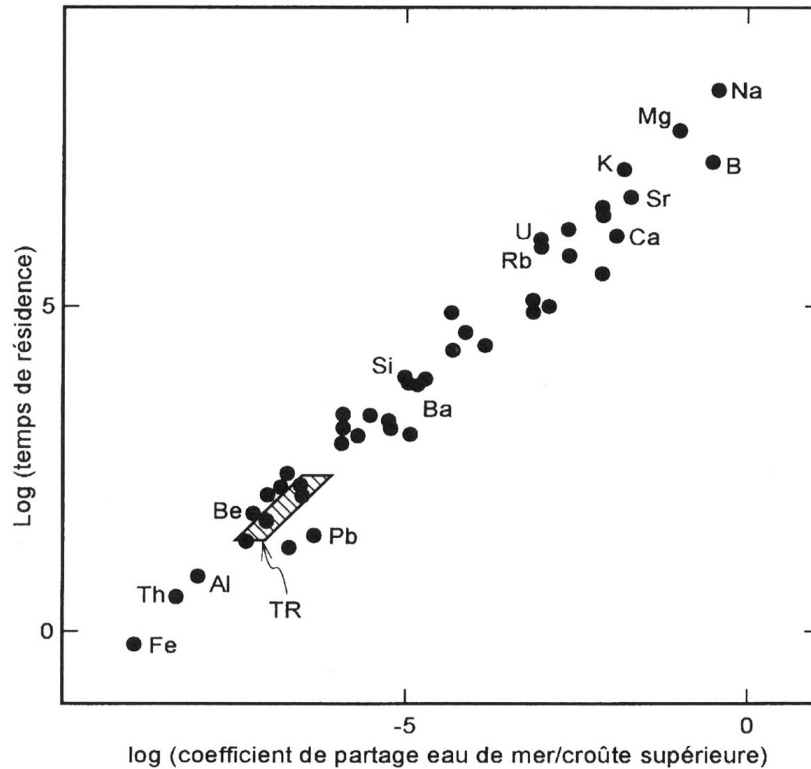


Figure III-4 : Temps de résidence en fonction des coefficients de partage entre eau de mer et croûte continentale supérieure (d'après Taylor et McLennan, 1985).

Le Sr est présent dans l'eau de mer avec une concentration d'environ 8 mg/L. A cause de son long temps de résidence ( $> 3\text{Ma}$ ), par rapport au temps de mélange des océans, sa concentration dans l'eau de mer est homogène. A l'opposé, les TR sont très peu solubles, d'où une concentration du Nd dans l'eau de mer de  $3 \cdot 10^{-6}$  mg/L en moyenne, et un temps de résidence faible (de 100 à 1000 ans), inférieur au temps d'homogénéisation des océans. L'océan mondial n'est donc pas homogène pour ce qui est des isotopes du Nd. Ainsi observe-t-on des variations aussi bien verticales qu'horizontales des concentrations isotopiques en Nd qui sont l'expression des circulations océaniques. On peut donc tirer avantage des isotopes du Nd pour étudier les paléocirculations océaniques. De plus, à cause du faible temps de résidence du Nd dans l'eau de mer, les hétérogénéités isotopiques des apports en Nd dans les différents bassins océaniques sont conservées.

Différents matériaux, tels que les sédiments métallifères, les fossiles carbonatés, les phosphates marins, les argilites authigènes, les fractions argileuses et les glauconites ont été utilisés pour estimer les variations de l'isotope du Nd entre les différents océans (Piegras et al., 1979 ; Hooker et al., 1981 ; Shaw et Wasserburg, 1985 ; Still et Clauer, 1986 ; Stille et al., 1989, 1994 ; Stille et Fisher, 1990). Chacun de ces composants intègre la composition

isotopique en Nd et Sr de l'eau de mer, mais puisqu'ils proviennent de dépôts d'environnement variés, leur composition isotopique en Nd est variable et reflète l'environnement dans lequel ils ont été formés.

Ainsi, grâce à la compilation des concentrations en Nd analysées sur ces différents composants, Stille et al. (1996) ont pu reconstituer les variations de la composition isotopique en Nd de l'eau de mer dans le Pacifique, l'Atlantique et la Téthys, durant les derniers 250 Ma, période au cours de laquelle ont été formés les océans actuels (Figure III-5). Nous pouvons y observer que, durant le Mésozoïque et le Cénozoïque, l'Atlantique et la Téthys ont conservés des signatures isotopiques différentes de celles de l'océan Pacifique.

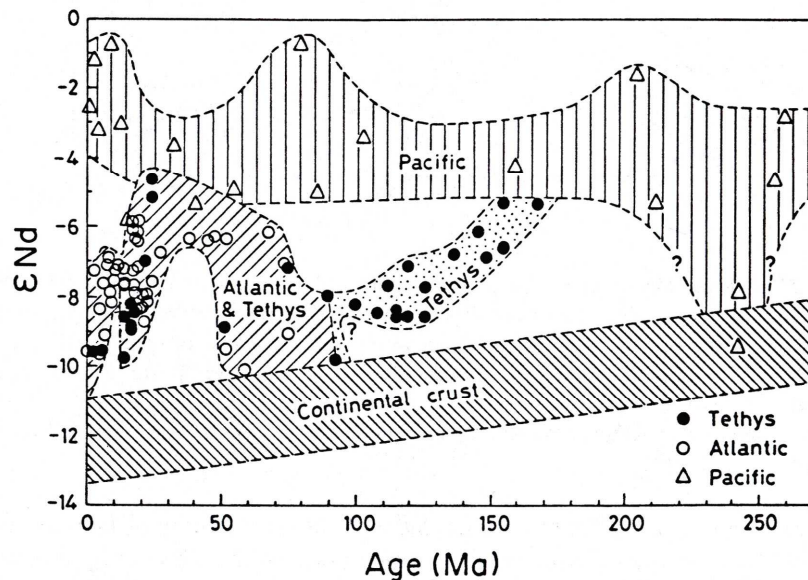


Figure III-5 : Variations des composition isotopiques en Nd des eaux du pacifique, de l'Atlantique et de la Téthys, au cours des derniers 250Ma (D'après Stille et al., 1996).

#### I. 4 Les isotopes du Sr et du Nd de l'eau de mer comme traceurs naturels dans le milieu marin

Les compositions isotopiques et les concentrations en strontium et néodyme des sédiments accumulés dans les océans sont contrôlées par la présence de deux types de composants : (1) les composés authigènes (carbonates, silicates, oxydes, sulfates, phosphates, etc.) qui contiennent des rapports  $^{87}Sr/^{86}Sr$  et  $^{143}Nd/^{144}Nd$  identiques à ceux du fluide à partir duquel ils ont précipité ; et (2) les minéraux allogènes qui ont été transportés dans les océans

sous la forme de particules détritiques puis déposés, associés à des proportions variables de minéraux authigènes.

La composition isotopique en Sr et Nd des particules détritiques, reflète leur origine (Grousset et al., 1988, 1998 ; Nakai et al., 1993 ; Jones et al., 1994 ; Revel et al., 1996 ; Innocent et al., 1997 ; Parra et al., 1997 ; Hemming et al., 1998 ; Asahara et al., 1999). Il existe deux sources principales présentant des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ainsi que des concentrations en Sr et Nd variés : (1) les produits d'altération de roches volcaniques; et (2) les produits d'altération des roches continentale principalement granitiques provenant des zones continentales. Les compositions isotopiques du Sr et du Nd dans les composés détritiques des sédiments marins dépendent donc des proportions relatives de chacune de ces sources.

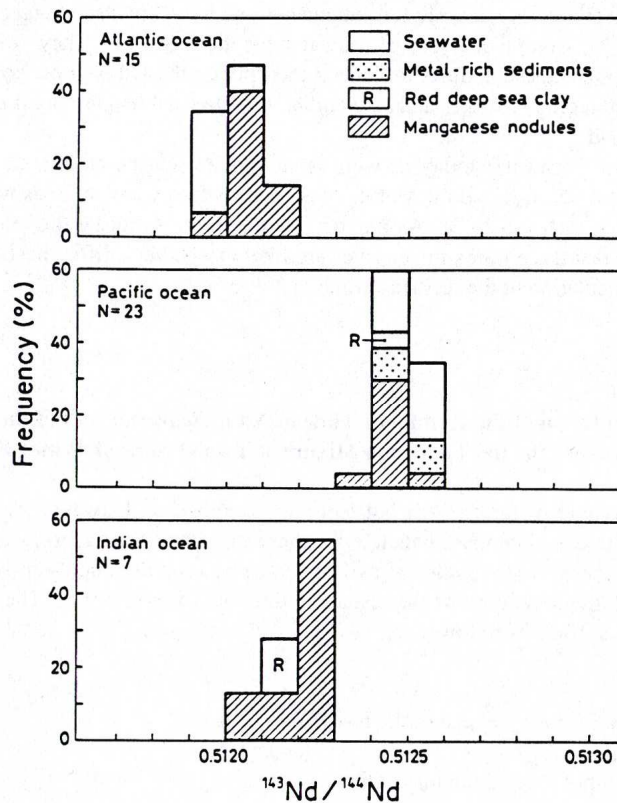


Figure III-6 : Comparaison des rapports isotopiques en Nd dans des nodules de manganèse, des sédiments métallifères et des argiles rouges collectés dans différents océans (Atlantique, Pacifique et Indien). On observe que la composition isotopique de ces composants authigènes est identique à celle de l'eau de mer de l'océan dans lequel ils ont précipité (d'après Stille and Shields, 1997).

La composante authigène présente une composition isotopique en Sr et Nd identique à celle du fluide à partir duquel elle a précipité. Or, nous avons vu dans la section précédente que le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est très homogène dans l'ensemble des océans, contrairement au

rappor<sup>t</sup>  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Par conséquent on trouve, pour des phases authigènes de même âge mais déposées dans différents océans, la même composition isotopique du Sr, tandis que la composition isotopique du Nd est spécifique pour chaque bassin océanique (Figure III-6).

### I. 5 L'interaction eau-roche dans les océans

L'effet de l'échange isotopique complet entre l'eau de mer et la roche dépend du rapport eau/roche et de la concentration de l'élément qui nous intéresse, dans l'eau de mer et dans la roche. Si  $\varepsilon$  est un paramètre exprimant le rapport isotopique de l'élément X, et W et R sont les poids de l'eau de mer et de la roche ayant participé à l'échange isotopique, on peut alors établir l'équation suivante (Faure, 1986) :

$$\varepsilon_r^f (X_r R + X_w W) = \varepsilon_r^i X_r R + \varepsilon_w^i X_w W \quad (3.1)$$

où  $X_r$  et  $X_w$  sont les concentrations de l'élément X dans la roche ( $r$ ) et dans l'eau ( $w$ ) respectivement, et les indices  $i$  et  $f$  identifient les valeurs initiale ( $i$ ) et finale ( $f$ ) du paramètre  $\varepsilon$ . En résolvant cette équation, on obtient pour le rapport eau/roche :

$$\frac{W}{R} = \left( \frac{\varepsilon_r^f - \varepsilon_r^i}{\varepsilon_w^i - \varepsilon_r^f} \right) \left( \frac{X_r}{X_w} \right) \quad (3.2)$$

Afin de donner un exemple concret, l'équation (3.2) est écrite ci-dessous à partir des analyses de la composition isotopique en Nd effectuées sur les sédiments GC50. Avec ref = échantillons de référence et SW = eau de mer.

$$\frac{W}{R} = \left( \frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{GC50} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{ref}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{SW} - ^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{GC50}} \right) \left( \frac{X_{ref}}{X_{SW}} \right)$$

Sinon, on peut résoudre l'équation (3.2) pour obtenir la valeur du paramètre  $\varepsilon$  de la roche après que les échanges aient eu lieu :

$$\varepsilon_r^f = \frac{\varepsilon_r^i X_r + \varepsilon_w^i X_w \left( \frac{W}{R} \right)}{X_r + X_w \left( \frac{W}{R} \right)} \quad (3.3)$$

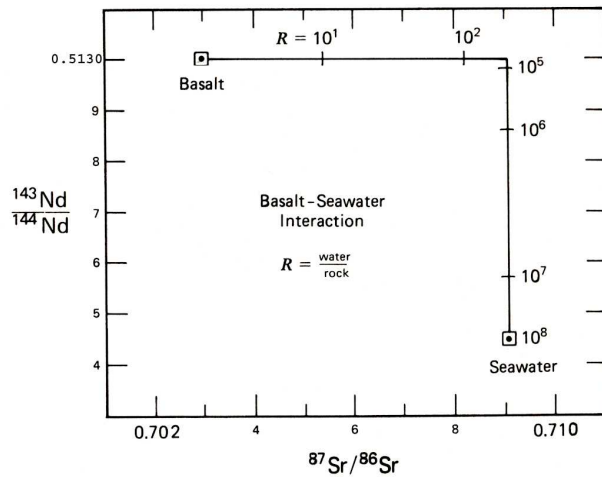


Figure III-7 : Évidence de l'altération du basalte par l'eau de mer. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est plus fortement modifié que le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  jusqu'à ce que le rapport eau/roche (noté R) soit supérieur à  $10^5$ . Les roches basaltiques altérées présentent des rapports isotopiques en Sr et Nd identiques à ceux de l'eau de mer pour des rapports eau/roche  $>10^8$ .

Ce diagramme permet d'observer que l'interaction de l'eau de mer avec les roches volcaniques, sur le plancher océanique, altère plus efficacement leurs rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  que leurs rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Ceci est dû à la concentration relativement élevée en Sr (environ 8 mg/L) comparé au Nd (seulement  $2.6 \times 10^{-6}$  mg/L), dans l'eau de mer. Il en résulte qu'un large volume d'eau de mer, correspondant à un rapport eau/roche d'environ  $10^5$ , est nécessaire avant que le rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des roches volcaniques soit significativement affecté. Dans ces conditions, les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des roches sont complètement ramenés à celui de l'eau de mer.

## I. 6 Intérêt des processus de lixiviation dans l'étude géochimique de sédiments marins

### I. 6a) Généralités

Depuis les premiers travaux de Dasch (1969) et Faure (1986), la géochimie des isotopes du Strontium et du Néodyme est un outil couramment utilisé dans le domaine des sédiments marins. Cette approche est basée sur l'hypothèse décrite précédemment, selon laquelle les phases détritiques retiennent la signature isotopique des roches dont elles



proviennent, alors que les phases authigènes incorporent du Nd et du Sr avec une composition isotopique identique à celle du fluide à partir duquel elles ont précipité.

Dans la plupart des études, seule la composition chimique totale des sédiments marins est présentée. Or, la majorité des sédiments marins sont composés d'un mélange de phases détritiques et authigènes, et la chimie de la roche totale donne donc la composition de ce mélange. Ainsi, dans des sédiments avec une forte composante détritique, la composition chimique de la roche totale est dominée par la phase détritique et celle de la phase authigène reste entièrement masquée. Cependant, dans la plupart des cas, on a constaté que la phase détritique est moins lixiviable par des acides que la phase authigène (Sholkovitz et al., 1994), même si une certaine continuité existe entre ces deux fractions (Clauer et al., 1993 ; Stille et Clauer, 1994 ; Steinmann et Stille, 1997). Le principe consiste donc à effectuer des lixiviations expérimentales par attaque du sédiment avec un ou plusieurs acides, afin d'en extraire les phases les plus solubles (Bayon et al., 2002 ; Koschinsky et Halbach, 1995).

Les analyses chimiques sur les fractions extraites et résiduelles ainsi obtenues permettent de déterminer: (1) quelles phases ont été lessivées (majeurs et traces), puis (2) leur origine (composition isotopique et TR).

#### I. 6b) Méthode d'extraction

Dans le cadre de ce travail, des expériences de lixiviation ont été effectuées dans le but de séparer les phases authigènes nouvellement formées du reste du sédiment GC50. Afin d'accéder à la composition isotopique des minéraux authigènes les plus « purs » possible, nous avons choisi une procédure connue pour extraire les phases authigènes que partiellement, de telle sorte que quelques minéraux authigènes sont encore présents, dans la fraction détritique restante (Innocent et al., 1999). Ainsi, on est relativement sûr que le lixiviat représente la phase authigène pure, et nous assumons que le résidu correspond à un mélange entre phase détritique et des restes de phases authigènes.

La méthode de lixiviation adoptée suit la procédure décrite par Innocent et al. (1999) pour les argiles de fonds marins, elle même basée sur les travaux de Clauer et al. (1993) et Stille et Clauer (1994). Les différentes étapes du processus sont présentées dans la Figure III-8.

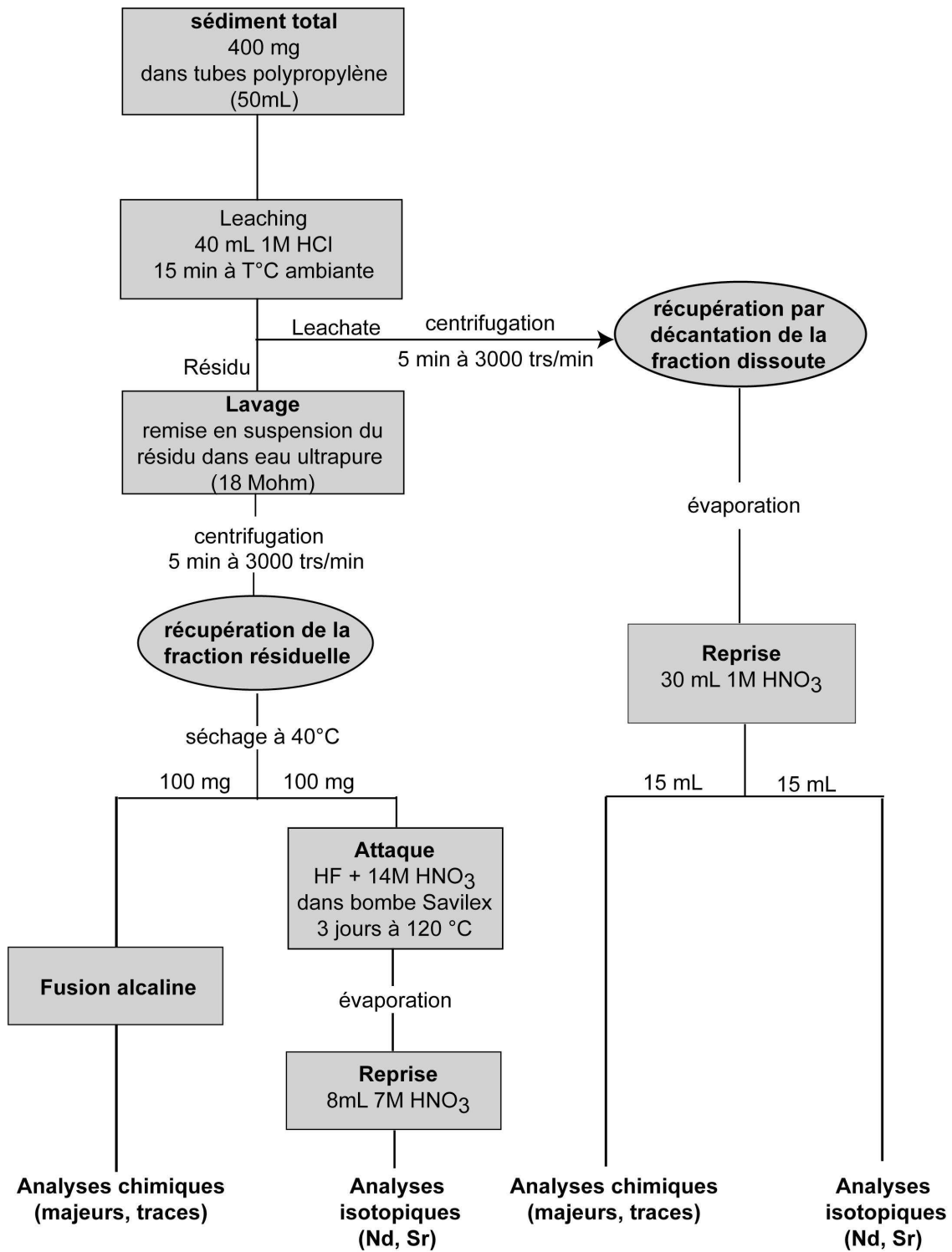


Figure III-8 : Procédure de lixiviation employée sur les sédiments de référence et les échantillons GC50, afin d'en extraire une partie des phases authigènes.

## Chapitre II Article n°2

L'article n°2, en préparation pour être soumis dans la revue « Chemical Geology », a été construit pour répondre aux questions suivantes : (1) Quelle est la nature (composition isotopique) du fluide à l'origine de la précipitation des nouvelles phases minérales identifiées dans la carotte GC50, (2) Peut-on tracer le cheminement des fluides à partir des données isotopiques?

Le principe a consisté à utiliser les isotopes du Strontium et du Néodyme, ainsi que les Terres Rares, comme traceurs géochimiques de l'origine des différents constituants du sédiment GC50. Les analyses ont également été effectuées sur les sédiments de référence collectés dans la même zone d'étude, et considérés comme représentant le sédiment initial de la carotte GC50 (voir Partie I). Les différences de composition chimique (isotopes et TR) entre le sédiment GC50 et les sédiments de référence, traduisent les modifications engendrées dans le sédiment, suite à l'interaction sédiment/fluide.

Pour chaque échantillon, la procédure de lixiviation permet d'obtenir la composition chimique (isotopes et TR) : (1) de la fraction détritique comme traceur de la provenance des différents constituants du sédiment initial de la carotte, et (2) des constituants authigènes du sédiment comme un enregistrement direct de la nature du fluide à l'origine de leur précipitation. Une fois la nature du fluide d'altération déterminée, les variations de la composition isotopique et du comportement des TR le long de la carotte sédimentaire, permettent de mettre en évidence un gradient d'altération.

L'intensité de l'altération, en fonction de la profondeur du sédiment dans la carotte, a pu être estimée grâce aux calculs de rapports eau/sédiment pour chaque échantillon, à partir des compositions en Sr et/ou Nd du sédiment GC50, des sédiments de référence et de l'eau de mer. Les valeurs du rapport eau/sédiment calculées pour les différentes profondeurs de la carotte GC50 et corrélées aux gradients chimiques, permettent ainsi de tracer le cheminement des fluides à l'origine des phases néoformées.

Article n°2

Nd-Sr isotope and REY geochemistry of metalliferous sediments in a low-temperature off-axis hydrothermal environment (Costa Rica margin)

S. Bodei <sup>a\*</sup>, M. Steinmann <sup>a</sup>, M. Buatier <sup>a</sup>

<sup>a</sup>EA2642 Géosciences, UFR Sciences et Technique, Université de Franche Comté, 16 Route de Gray, 2503 Besançon, France. ([sabine.bodei@univ-fcomte.fr](mailto:sabine.bodei@univ-fcomte.fr); [martine.buatier@univ-fcomte.fr](mailto:martine.buatier@univ-fcomte.fr), [marc.steinmann@univ-fcomte.fr](mailto:marc.steinmann@univ-fcomte.fr))

Corresponding author: [sabine.bodei@univ-fcomte.fr](mailto:sabine.bodei@univ-fcomte.fr)

## Abstract

Our study treats metalliferous sediments from the direct vicinity of a basaltic outcrop called « Dorado », located on the oceanic Cocos plate, west of Nicoya Peninsula (Costa Rica). Based on measured heat flow and porewater profiles, this site is an area of active low temperature hydrothermal discharge. Our samples from gravity core GC50 are characterized by the presence of numerous authigenic mineral phases such as Mn/Fe oxides and apatites. In order to determine the origin of the fluids, which interacted with the sediment and lead to the precipitation of newly formed minerals, we use, in addition to major and trace elements (including the Rare Earth Elements and Yttrium - REY) also Sr and Nd isotopes, because they are useful tracers to determine the origin of the fluids and to quantify fluid-rock interaction.

Leaching experiments with 1M HCl have been carried out on eight samples from core GC50 and on three samples from adjacent areas without hydrothermal activity. The results suggest that leaching removed mainly authigenic phases. The Sr-Nd isotopic compositions and the REY patterns of the leachates from core 50GC show that the sediments have interacted with a fluid of seawater composition and that this seawater interaction has been strongest at the base of the core. Towards the surface, the isotopic compositions and the REY patterns become comparable with unaltered sediment. These data thus suggest that the GC50 sediments have been altered by an upflowing low temperature hydrothermal fluid, carrying the isotopic signature of modern Pacific seawater.

This geochemical study coupled with mineralogical observations show the presence of an ascending low-temperature hydrothermal fluid circulation which previously has not significantly exchanged with oceanic crust, but conserved its initial seawater composition. This fluid led to the precipitation of newly formed mineral phases, especially apatites and Mn/Fe oxides, at the base of the core where the higher water-rock interactions are calculated (yielding W/R ratios of  $10^6$  to  $10^7$ ). The two precipitated authigenic phases control the REY behavior and the isotopic composition of the whole rock GC50 sample, recording the strong chemical changes occurring in the volcanogenic initial sediment during its low temperature hydrothermal alteration.

## 1. Introduction

Hydrothermal circulation of seawater through oceanic crust begins at the spreading axis, leading to the formation of hot springs with water temperatures up to 400 °C. Such high temperature hydrothermal waters have interacted with basaltic oceanic crust and are therefore strongly mineralized. Injection of these waters into the deep sea leads to the precipitation of sulfides and other mineral deposits around hot springs that serve as nutrient source for exotic biological communities along the mid-ocean ridges. Hydrothermal circulation may persist for tens of millions of years through the ridge flanks, but, as distance from the ridge axis increases, temperatures will progressively decrease. Low temperature hydrothermalism is in contrast to high temperature activity more diffuse and less spectacular, and therefore much less known (Wheat and Mottl, 1994). However, the lower intensity of low temperature hydrothermal activity is largely compensated by its larger spatial extension, and there is evidence that it accelerates cooling of oceanic lithosphere and that its impact on seawater chemistry is even greater than for high temperature hydrothermalism (Jacobsen, 1992; Mottl and Wheat, 1994; Wheat and McDuff, 1994; Schultz and Elderfield, 1997; Wheat et al., 2002).

Low temperature hydrothermal activity is facilitated by basaltic crust outcropping directly on the sea floor, allowing rapid water transfer between ocean and crust (Fisher et al., 2003). Seawater enters the basaltic seafloor through faulted basalt or may alternatively infiltrate through the sediment cover. Within the basaltic crust, seawater is transported laterally through fractures, driven by lithospheric cooling, and chemically modified by basalt-seawater interaction and diffusional fluxes from the overlying sediment (Wheat et al., 2002; Wheat and McDuff, 1995). All these processes transform the original seawater into hydrothermal water, which finally reaches zones of focused upflow where it is expelled back to the ocean across the overlying sediment. The interaction with the hydrothermal fluids strongly modifies the chemical and mineralogical composition of the sediment and leads to the precipitation of authigenic hydrothermal minerals, especially ferromanganese deposits (Honnorez et al., 1983; Buatier et al., 1995; Usui et al., 1997; Buatier et al., 2000).

The origin of the elements incorporated into metalliferous deposits varies according to their mechanism of formation (hydrogenous, diagenetic or hydrothermal) and the geographical location. Even within a single deposit, the provenances of the different major, minor and trace elements may not be the same (Goldstein and O'Nions, 1981), showing that through time the initial sediment was in contact with fluids of various origins. The REY

distribution patterns of the rare earth elements and Yttrium (REY) are commonly used to distinguish whether the metalliferous deposits have been precipitated from seawater (hydrogenous), or whether they are of diagenetic or hydrothermal origin (Elderfield and Greaves, 1982; Takematsu, 1989; Mills and Elderfield, 1995; Usui et al., 1997; Usui and Glasby, 1998; Dekov et al., 2003; Chavagnac et al., 2005; Ziegler et al., 2007). However, the REY patterns of diagenetic, hydrogenous or hydrothermal mineral phases do not only reflect the REY source, but also processes that occurred during mobilization of the REY from parent material and subsequent integration into the secondary phase. Therefore, we use in addition to REY distribution patterns also Sr and Nd isotopes, because Sr-Nd isotopic compositions of authigenic deposits furnish direct information on the element source and are not influenced by precipitation or dissolution processes (Faure, 1986; Bayon et al., 2002).

The scope of the present study is to determine the origin of low temperature (~ 10 °C) hydrothermal fluids, which interacted with the sedimentary cover leading to the precipitation of newly formed mineral phases, using major and trace elements including the REY, as well as Sr and Nd isotopic compositions. This paper is complementary to an earlier paper discussing in detail the mineralogical transformations in the same samples (Bodeř and al., in press).

## **2. Setting and methods**

### **2.1 Geological setting and sample description**

The samples were collected by gravity coring during the Ticoflux II cruise (2001) on the eastern flank of the East Pacific Rise (EPR) offshore Costa Rica (Fig. 1). The aim of this expedition was to study the impact of low-temperature ridge-flank hydrothermal activity on the cooling speed of 18-24 Ma-old EPR generated crust (Fisher et al., 2002, 2003). Plate boundaries, seamounts, and basaltic outcrops were the primary targets for sampling because gravity cores studied here are from the Dorado Outcrop, a 100-meter-high basaltic seamount from 3 150 m water depth (Fig. 1). Heat flow along its SW slope reached values up to 389 mWm<sup>-2</sup>, which is much higher than the theoretical range of 95 to 120 mWm<sup>-2</sup>, for a 18-24 Ma old seafloor (Fisher et al., 2003; Hutnak et al., 2003). Fourteen gravity cores were retrieved on

and around this outcrop (GC 33 to 43 and GC 49 to 51). Phosphate concentrations and alkalinity values of pore-water decrease with depth in most of the cores, consistent with upward flowing fluids with low phosphate concentrations and alkalinity values issued from basalt-seawater interaction (Wheat and McDuff, 1995). This suggests together with the heat flow data that the Dorado Outcrop is a site of active discharge of low temperature hydrothermal fluid ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ; G.C. Wheat, pers. comm., 2007)

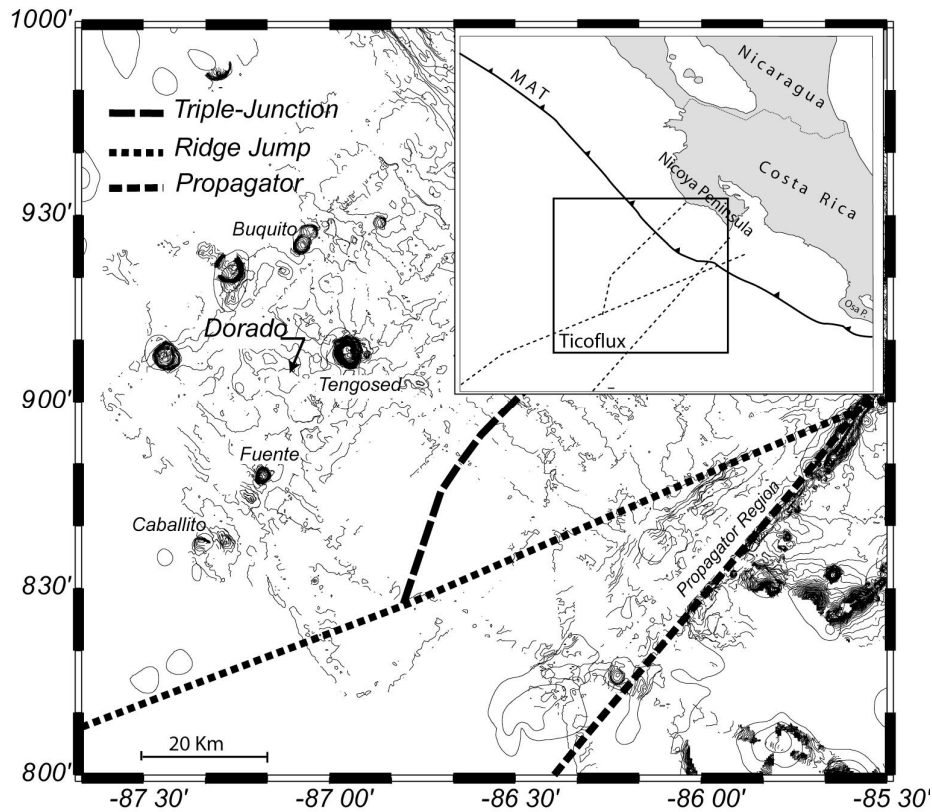


Fig. 1: Location of the Dorado outcrop, on the eastern flank of the East Pacific Rise. Dotted lines represent tectonic boundaries, with the triple junction defining a plate “suture” between crust generated at the EPR and that formed at the CNS.

The highest heat flow was found around core GC50 located at  $9^{\circ}05.044^{\circ}\text{N}$  -  $87^{\circ}05.929^{\circ}\text{W}$ , at a water depth of 3 142 m, on the northwestern slope of the outcrop. This demonstrates that core GC 50 is located within a zone of the Dorado area where hydrothermal activity is particularly high. The total length of core GC50 is 138 cm. In general, the sediments of the study area are relatively homogeneous hemipelagic muds composed of quartz, feldspar, mica, volcanic glass grains of various size, clays minerals, and more or less well-preserved siliceous microfossils (radiolarians, diatoms, and sponge spicules). In contrast, our earlier mineralogical study demonstrates that the mineralogical composition of core GC50 is clearly different from the adjacent sites (Bodeï et al, in press). At the top of the core, at 2 cm below sea floor (bsf), a Mn/Fe rich nodule occurs. Below, from 12 to 70 cm bsf, the



sediment is comparable with the adjacent areas, except for the occurrence of larger quantities of phillipsites and the partial dissolution of siliceous microfossils and volcanic glass particles. The largest mineralogical modifications occur in the deepest part of the core. At 100 cm bsf, we observe a black layer composed of non-indurated Mn oxides, whereas from 100 to 124 cm bsf, authigenic apatites and Fe oxides are the major phases (Fig. 2). The observed textural relations between primary and secondary minerals suggest two stages of alteration: a first probably diagenetic stage affects the entire sedimentary column and leads to the precipitation of authigenic phillipsites. This first stage is followed by the precipitation of Mn/Fe oxides and apatites in the deeper part of the core (Bodei et al., in press).

We will in the present study not only present data from core 50GC but we will also compare the data with samples from the adjacent cores GC38, GC42, and GC43 where indications for active hydrothermal activity are absent (Fisher et al., 2002). In the following, we will call these samples "reference sediments", because we consider that they represent the initial unaltered sediment of the GC50 core.

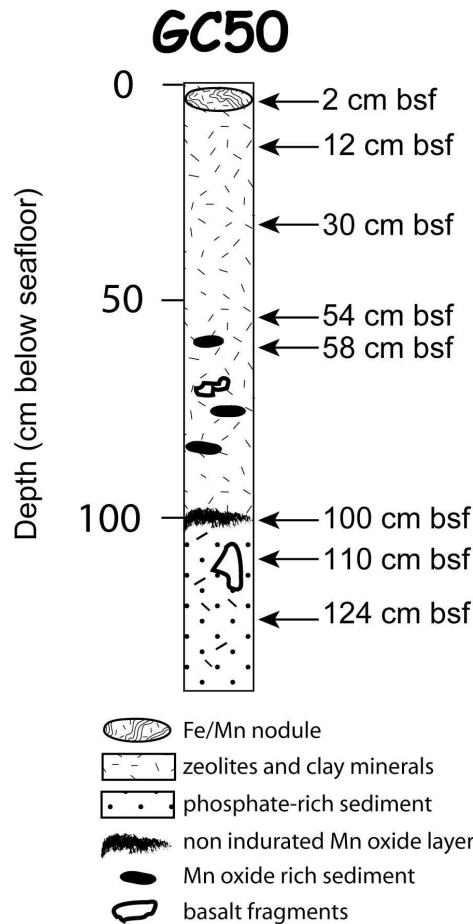


Fig. 2 : Lithology of gravity core GC50 and location of the studied samples (depth below sea floor (bsf) are indicated).

## 2.2 Analytical methods

Our geochemical data are based on whole rock samples, completed with data from leaching experiments. Some earlier studies have suggested that leaching of marine sediments may separate newly formed minerals from particles of detrital origin, because newly formed minerals are more soluble in dilute acid such as 1M HCl (Clauer and al., 1993; Stille and Clauer, 1994; Innocent and al., 1999). Our earlier study on the mineralogy of the Dorado samples has shown that the bulk sediment is composed of a detrital fraction and a secondary fraction formed during diagenesis and/or hydrothermal activity (Bodeï et al, in press). The leaching experiments presented here have been initiated in order to separate these two fractions. Of course, the distinction between leachable and unleachable pool is operationally defined, because there is always a continuum between leachable and residual phases (Stille and Clauer, 1994; Steinmann and Stille, 1997). In order to access to chemical and isotopic composition of the authigenic phases and to limit contamination by detrital minerals, we have chosen a rather “weak” leaching procedure known to extract not completely the authigenic phases and leaving behind the detrital pool together with some authigenic minerals.

The leaching procedure adopted follows the procedure described by Innocent et al. (1999) for deep-sea clays, which is in turn based on the works of Clauer and al., (1993) and Stille and Clauer (1994). Leaching was conducted in 50 mL polypropylene centrifuge tubes. No decalcification step was introduced prior to leaching because the whole rock data show that the samples are almost carbonate-free. Bulk sample weight was 400 mg, the 1 M HCl volume 40 mL, and leaching time was 15 min at room temperature. After leaching, the samples were centrifuged at 3000 rpm during 5 minutes, then the supernatant was decanted and evaporated.

The residue was washed with 18 M $\Omega$  water from a Millipore Elix-Simplicity chain in order to remove acid derived ionic radicals, and dried. One half of the residue fraction was digested during 3 days in a HF and 14M HNO<sub>3</sub> mixture in closed Savillex vessels at 120 °C, dried, and then redissolved in 8 mL of 7M HNO<sub>3</sub>, followed by the chromatographic separation procedure for Sr and Nd isotope analysis described below. The second half of the residue fraction was reserved for major and trace element analysis.

The leachates were evaporated and redissolved in 30 mL of 1M HNO<sub>3</sub>, then separated into 2 aliquots: 15 mL were preserved for concentration analysis, and 15 mL for the isotope analysis.

Chemical analyses were performed on all bulk samples, residues and leachate fractions, at the Centre de Géochimie de la Surface at CNRS Strasbourg (France). The samples were ground in an agate mill, dried at 110 °C, calcinated at 1 000 °C, melted with a mixture of lithium tetraborate, and dissolved in a glycolated solvent for analysis (Samuel et al., 1985). Major element contents (in wt.% oxides), and trace and REY contents (in ppm) were determined with a precision of  $\pm 5\%$  by ICP-AES (Jobin Yvon) and ICP-MS (VG Plasmaquad PG2+), respectively.

For isotope analysis, Sr and Nd was separated using Sr Spec, TRU Spec, and Ln Spec resins from Eichrom technologies (Pin et al., 1994). Nd and Sr isotope analysis were performed on a Nu-Plasma multi-collector ICP-MS at the laboratory for isotope geology at the University of Bern (Switzerland). The Nd in house standard yielded  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511053 \pm 7$  ( $\pm$  stdev., n=9) corresponding to a value for the La Jolla standard of  $0.511843 \pm 7$ -. The NBS 987 Sr standard was measured at  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710250 \pm 22$  ( $\pm$  stdev., n=10). Pore water Sr isotope measurements, detailed in Table 3, were realized at the Centre de Géochimie de la Surface at CNRS Strasbourg (France) with a VG Sector thermal ionisation mass spectrometer (TIMS) with a 5-cup multicollector. On the VG TIMS in Strasbourg the NBS 987 Sr standard yielded  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710259 \pm 8$  ( $\pm$  stdev., n=12).

### 2.3 Normalization of leachate concentrations

The element concentrations of the leachates can be normalized relative to the weight of the untreated bulk sample before leaching or relative to the sample weight leached away during the extraction step. The first normalization is useful to make quantitative comparisons between leachate and whole rock, because the ratio “leachate concentration/ whole rock concentration” directly yields the relative proportion of an element removed by leaching. In contrast, leachate concentrations normalized to leachate weight yield the effective element concentrations in the leached sample fraction. Leachate concentrations normalized to leachate weight are less precise than leachate concentrations relative to bulk sample weight, because the weight difference of the sample before and after leaching is delicate to determine.

We present our leachate data in Tables 2 and 3 as bulk sample normalized concentrations in order to give a picture of the absolute amounts extracted. However, the REY patterns shown in the figures as well as the Sr and Nd concentrations used in conjunction with isotope ratios for mixing calculations are based on leached sample weight normalized

concentrations. To get these numbers the data have to be renormalized using the weights given in Table 1.

Samples	Depth (cm bsf)	Bulk sample (g)	HCl extract (g)	Residue (g)
50GC samples				
50GC 2	2	0,27366	0,03531	0,23835
50GC 12	12	0,28045	0,03734	0,24311
50GC 30	30	0,37954	0,05972	0,31982
50GC 54	54	0,38168	0,07233	0,30935
50GC 58	58	0,37874	0,06591	0,31283
50GC 100	100	0,28572	0,03776	0,24796
50GC 110	110	0,43747	0,22159	0,21588
50GC 124	124	0,43119	0,21328	0,21791
reference samples				
38GC 225	211	0,38945	0,02810	0,36135
42GC 114	90	0,38323	0,04253	0,34070
38GC 90	76	0,38211	0,04049	0,34162

Table 1 : General characterization of the reference and GC50 samples. The weights of the extract fractions are the weight differences of the sample before and after leaching. The residue weights are the weights after the extraction with HCl.

### 3. Results

#### 3.1 Major and trace elements

##### 3.1.1 whole rock data

Chemical variations within the GC50 whole rock samples are represented in the form of enrichment factors ( $E_i$ ) with respect to the reference sediments, at each depth of the core (Appendix A; Bodeř et al., in press), according to the equation:

$$E_i = (C_i/C_{Al})_{\text{sample}} / (C_i/C_{Al})_{\text{reference sediment}} \quad (\text{Li, 1982})$$

where  $C_i$  stands for the concentration of an element  $i$  and  $C_{Al}$  to the concentration of Al.

Whereas the  $E_i$  values for  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$  remain almost unchanged, enrichments can be observed for  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ , and  $\text{Cu}$  that increase with depth in the core, reaching maximum values below 70 cm bsf for most elements.  $\text{MnO}$  is most enriched in the non-indurated Mn layer at 100 cm bsf, whereas  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and to a lesser extent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , achieve maximum  $E_i$  values in the two deepest samples at 110 and 124 cm bsf. The  $E_i$  values for  $\text{Ni}$  and  $\text{Co}$  present similar depth evolutions as  $\text{MnO}$ .

3.1.2 Leachates and residues

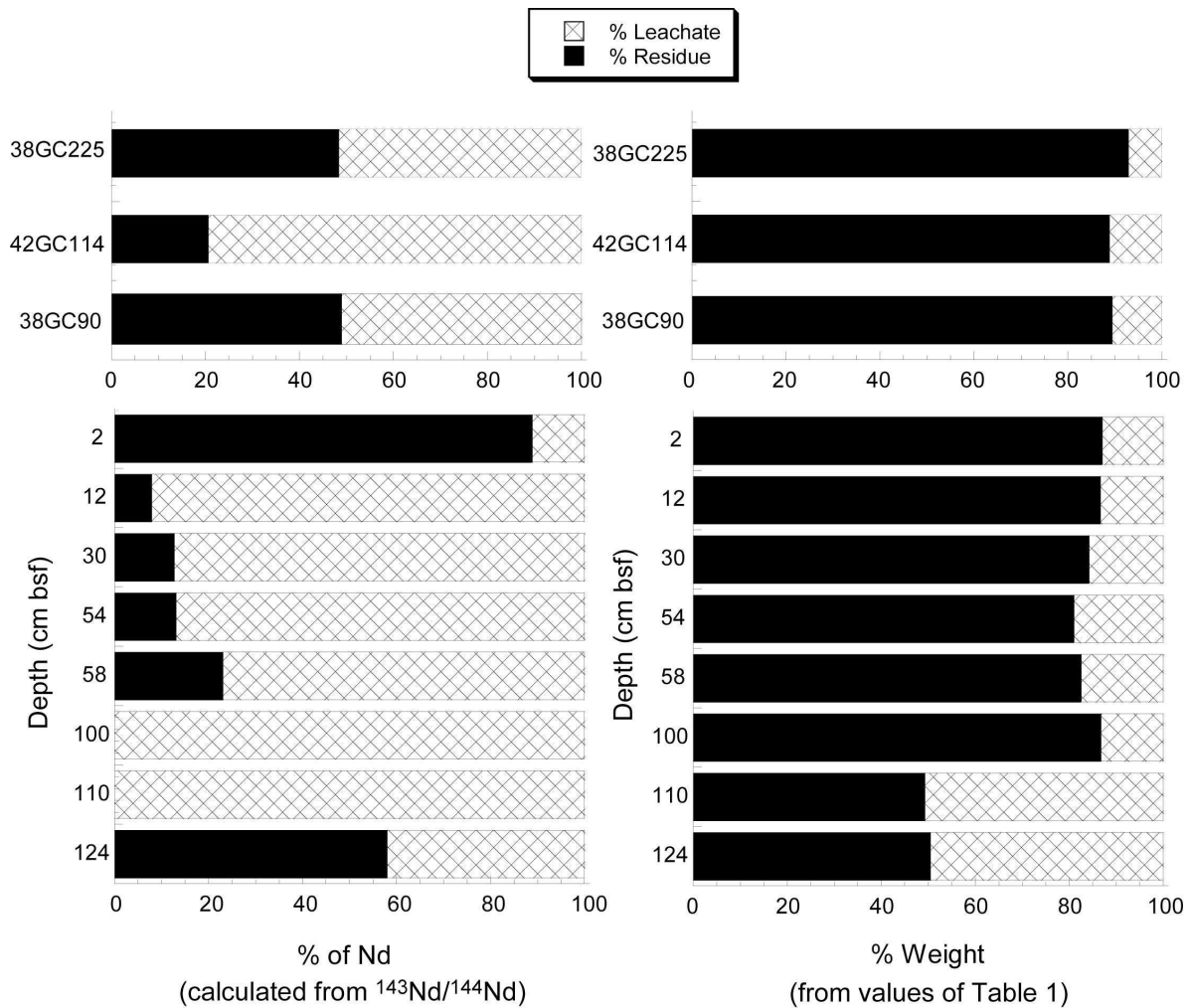


Fig. 3 : Graphs representing the proportion of Nd located in the leachate and the residue fraction respectively (a) and the weight fraction dissolved by leaching (b).

The leached fraction represents about 50% of the bulk sediment weight in the two deepest samples of the GC50 core (at 110 and 124 cm bsf), but only 10 to 20 % in the samples above 110 cm and in the reference samples (Fig. 3). In the reference samples, leaching removed mainly Na (more than 60% of the whole rock content); whereas in the GC50 core, in addition to Na, important quantities of P and Ca are mobilized with proportions that increase with depth (Table 2).

The residue fraction is the most important fraction of the bulk sediment, representing on average 87 % of the bulk sediment weight, excepted for the two deepest samples of the

Origine des fluides d'altération

Whole rocks	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
38GC90	53,00	15,20	3,32	1,94	8,90	0,11	0,84	5,02	1,94	0,15
38GC225	63,40	10,10	2,44	1,98	7,00	0,07	0,71	3,22	1,47	0,09
42GC114	54,80	17,10	3,81	1,90	9,40	0,12	0,94	4,61	1,87	0,15
50GC 2	20,60	7,10	3,55	1,69	9,30	36,10	0,57	2,27	0,84	0,32
50GC 12	48,60	16,10	3,21	1,98	8,00	2,57	0,79	4,63	2,41	0,41
50GC 30	46,60	15,00	3,37	2,20	7,20	2,79	0,73	5,21	2,38	0,68
50GC 54	43,20	13,70	3,61	3,24	6,90	4,37	0,65	5,38	1,94	1,34
50GC 58	44,30	13,40	3,70	2,81	7,00	5,32	0,67	4,54	2,17	1,18
50GC 100	15,10	4,70	3,87	3,98	2,80	42,30	0,20	1,54	0,32	1,85
50GC 110	26,00	5,80	2,69	22,15	10,10	5,19	0,27	3,45	0,97	11,67
50GC 124	25,90	5,90	2,76	21,88	10,50	3,80	0,29	3,73	1,60	12,31
HCl residue	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
38gc90	50,19	13,66	2,72	1,08	8,35	0,06	0,81	1,13	1,04	0,04
38gc225	60,57	7,66	1,62	1,19	5,77	0,05	0,58	0,94	0,73	0,03
42gc114	43,35	12,62	2,48	1,05	7,03	0,07	0,77	0,81	0,93	0,02
50gc 2	16,55	5,50	2,20	0,72	6,32	47,20	0,44	0,58	0,59	0,22
50gc 12	41,14	12,47	2,43	1,01	6,63	2,52	0,70	0,72	0,82	0,05
50gc 30	43,13	12,13	2,48	0,76	6,13	2,12	0,61	0,61	0,82	0,05
50gc 54	41,72	11,98	2,69	0,83	6,16	4,62	0,61	0,62	0,81	0,06
50gc 58	39,58	11,64	2,69	0,78	5,97	5,39	0,59	0,58	0,82	0,07
50gc 100	7,21	2,18	2,62	0,44	1,96	58,48	0,14	3,86	0,75	0,15
50gc 110	21,26	3,63	1,78	0,44	9,85	4,31	0,24	0,25	0,63	0,30
50gc 124	22,66	3,82	1,87	0,47	10,04	3,54	0,25	0,25	0,69	0,35
HCl leachate	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
38gc90	0,03	0,87	0,72	0,43	0,23	0,00	0,01	3,77	0,50	0,05
38gc225	0,05	0,73	0,50	0,25	0,16	0,01	0,04	2,04	0,51	0,01
42gc114	0,12	0,79	0,76	0,40	0,23	0,01	0,01	3,76	0,52	0,04
50gc 2	0,13	0,47	0,80	0,55	1,06	0,84	0,05	1,14	0,36	0,02
50gc 12	0,02	1,42	0,79	0,76	0,33	0,17	0,03	3,86	1,28	0,26
50gc 30	0,02	1,19	1,03	1,33	0,31	0,20	0,01	7,82	1,66	0,65
50gc 54	0,16	0,85	1,00	2,04	0,22	0,30	0,02	6,64	1,02	1,30
50gc 58	0,06	1,05	0,97	1,83	0,30	0,29	0,01	5,24	1,01	1,09
50gc 100	0,03	0,88	1,12	3,69	0,24	1,46	0,03	4,17	1,29	2,15
50gc 110	0,04	1,53	1,07	19,93	0,76	0,22	0,02	7,24	0,96	14,39
50gc 124	0,06	1,11	0,69	12,91	0,52	0,12	0,01	3,62	0,61	9,73

Table 2 : Chemical composition of the whole rocks, leachates and residues in reference and GC50 samples. All leachate and residue concentrations are normalized relative to bulk sample weight before leaching, given Table 1. Ba, Ni, Co and Cu concentrations are in ppm, whereas major elements concentrations are in %. Co and Cu in leachates and residues were analysed by ICP-MS, all other elements by ICP-AES.

core (Fig. 3). By comparison with the bulk sediment, this fraction contains up to 95 % of total Al and Si, up to 95 % of total Fe, Mn and Ti, 80% of Mg and 50% of K, in both reference and GC50 samples. The most important chemical differences between the whole rocks and the residues fractions of core GC50 occur for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO and Na<sub>2</sub>O, which is in agreement with their high concentrations in the leachate fractions.

### 3.2 Sr and Nd isotopic compositions

To identify the origin of the fluids, which interacted with the sediment, leading to the precipitation of the newly formed minerals, Sr and Nd isotopic compositions have been analyzed for the whole rock, the leachate and the residue samples of core 50GC and the reference samples (Table 3, Table 4).

#### 3.2.1 Sr isotopes

The whole rock data (Table 3) show that the GC50 samples have higher Sr isotopic compositions ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7084\text{-}0,7089$ ) than the reference samples ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7049\text{-}0,7068$ ), whereas their  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ratios are lower and show strong variations with depth. The Sr concentrations and isotopic compositions are clearly higher for the leachates than for the whole rocks and residues, for both reference and GC50 sediments (Fig. 4). All leachate compositions are close to the present day seawater value (0.709165) and, in the case of the GC50 surface nodule ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709162(13)$ ), even within error limits identical. Similar Sr isotopic compositions have also been found for present day pore waters from core GC50 and the reference sediments, with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between 0.709175(12) and 0.709221(11) (Table 3).

The whole rock Sr isotopic compositions remain for all samples always intermediate between leachate and residue as requested by mass balance (Fig. 4). Compared with the reference samples, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of the GC50 whole rocks and residues are strongly shifted away from basalt towards seawater composition.

Origine des fluides d'altération

	Rb [ppm]	Sr [ppm]	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
<i>Whole rock</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	15,0	607	0,0714	0,708588(20)
12	62,5	921	0,1964	0,708508(12)
30	15,0	880	0,0493	0,708527(14)
54	38,2	807	0,1368	0,708464(17)
58	27,2	789	0,0999	0,708369(12)
100	57,4	973	0,1708	0,708957(15)
110	62,5	665	0,2720	0,708778(15)
124	2,7	652	0,0122	0,708855(14)
38GC225	41,2	238	0,5004	0,705247(14)
42GC114	36,5	286	0,3687	0,706848(20)
38GC90	26,3	258	0,2948	0,70486(18)
<i>HCl leachates</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	11,66	1785,1	0,0178	0,709162(13)
12	48,16	1168,6	0,1150	0,709087(16)
30	50,36	1004,7	0,1360	0,709124(14)
54	23,21	888,2	0,0739	0,709291(18)
58	24,85	910,3	0,0744	0,70909(18)
100	46,29	3113,8	0,0419	0,709118(16)
110	8,02	1176,1	0,0193	0,709958(17)
124	5,71	784,3	0,0207	0,70895(16)
38GC225	44,77	647,0	0,1952	0,709049(19)
42GC114	20,56	669,8	0,0832	0,709025(15)
38GC90	23,19	643,6	0,0980	0,709032(12)
<i>HCl residues</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	16,3	237,7	0,1985	0,707708(13)
12	36,7	669,5	0,1588	0,708296(15)
30	36,3	660,5	0,1591	0,708401(25)
54	36,4	689,5	0,1527	0,708309(22)
58	33,8	626,5	0,1561	0,708213(14)
100	10,7	677,5	0,0457	0,70886(15)
110	49,3	148,8	0,9580	0,707743(20)
124	58,5	115,8	1,4626	0,708171(14)
38GC225	28,1	143,8	0,5652	0,704239(13)
42GC114	39,6	157,7	0,7262	0,705864(13)
38GC90	40,7	159,7	0,7371	0,705425(14)
<i>Pore waters</i>				
50GC (depth cm bsf)				
11		7,3		0,709221(11)
37		7,4		0,709184(13)
68		7,2		0,709209(11)
131		6,9		0,709192(13)
42GC125		7,6		0,709195(12)
38GC61		7,6		0,709175(12)

Table 3 : Rb-Sr isotope data for whole rocks, leachates and residues of reference and GC50 samples. The errors given for the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios are 2 sigma mean values and refer to the last digits. Sediments were analyzed at the laboratory for isotope geology at the University of Bern (Switzerland), and pore waters at the Centre de Géochimie de la Surface at Strasbourg (France).



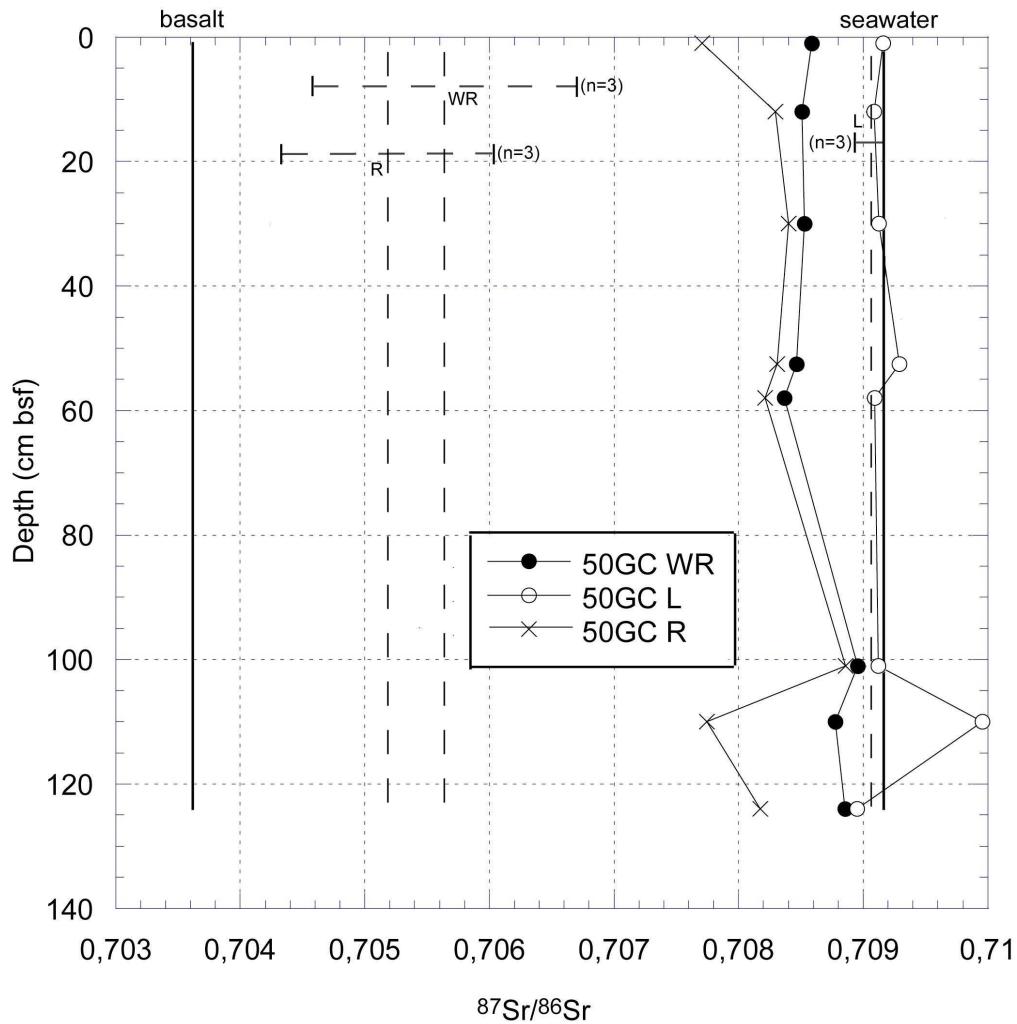


Fig. 4 : Depth evolution of Sr isotopic compositions for the GC50 whole rocks, leachates, and residues. Average values for the three reference samples as well as the composition of basaltic oceanic crust and present day seawater (Palmer and Elderfield, 1985) are shown for comparison. Analytical errors are smaller than symbol widths. Dotted lines represent the average compositions of the reference samples, and the brackets the corresponding standard deviations. Pore waters Sr isotopic compositions, of GC50 and reference sediments, are not shown, because they are similar to seawater values (Table 3).

### 3.2.2 Nd isotopes

The Nd isotopic compositions of the leachates, the residues and the whole rocks of reference and GC50 samples are shown in Fig. 5 and given in Table 4.

The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotope ratios of all fractions are significantly higher for the reference sediment than for the GC50 samples (Table 4, Fig. 5). The reference samples have a whole rock Nd isotopic composition ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51283 \pm 9$ ) close to the oceanic basalt value ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51300$ ). The values of the whole rock samples are, like for Sr isotopes, always intermediate between the leachate and residue fraction. The residue fraction of the

reference sediments has an average  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  value almost identical to that of the oceanic basalt ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51297 \pm 10$ ), whereas the leachate fractions are shifted towards lower values ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51275 \pm 8$ ). By comparison, the Nd isotopic compositions of the three GC50 fractions show  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  values shifted towards a seawater isotopic composition, with ratios values for the leachates which are always lower than those of the corresponding residues and whole rock. Moreover, the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  values decrease regularly with depth, and reach seawater-like values ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51245$ ) at the base of the core (Fig. 5). In contrast, the 50GC surface nodule (at 2 cm bsf) presents an isotopic composition close to that of the reference sediment ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51277 \pm 25$  for the whole rock).

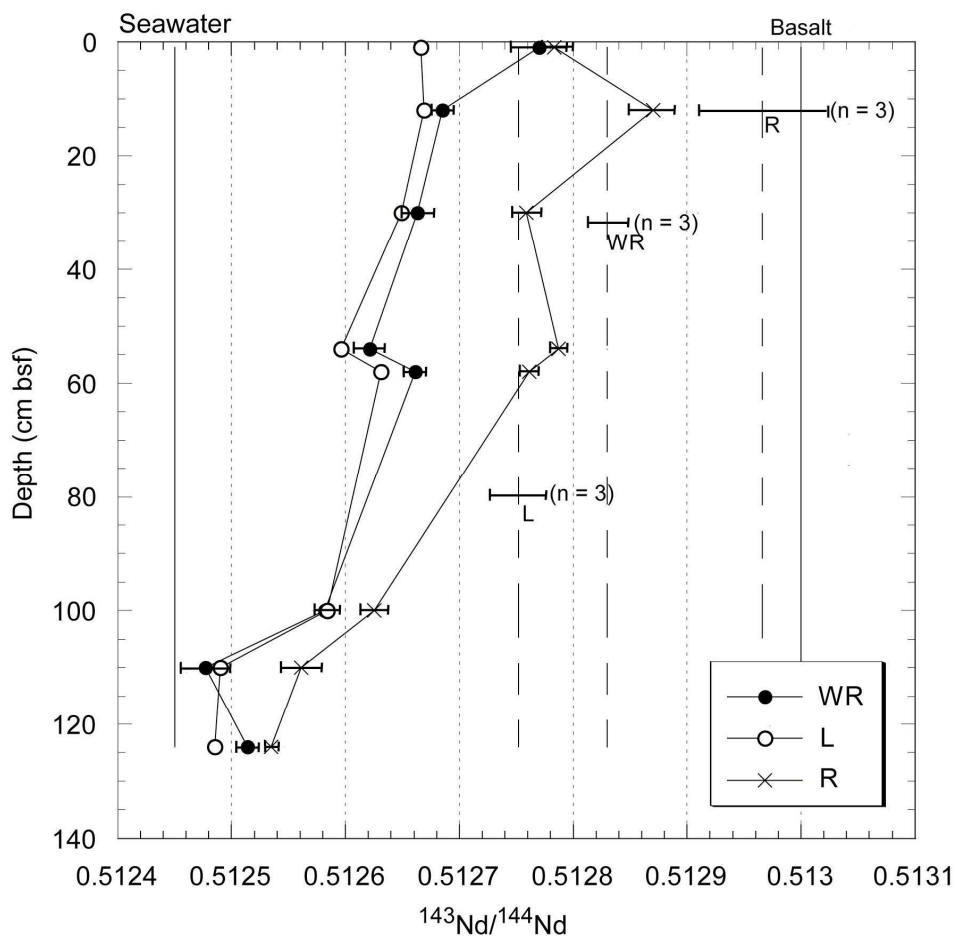


Fig. 5 : Nd isotopic compositions of the GC50 whole rocks, leachates, and residues. Average values for the three reference samples as well as the composition of basaltic oceanic crust and present day Pacific deep water (2000 m; Van de Fliert et al., 2004) are shown for comparison. The error bars shown represent sigma mean values for individual sample points and standard deviations for average values. The sigma mean values of the leachates are smaller than symbol width.

Origine des fluides d'altération

	Sm [ppm]	Nd [ppm]	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
<i>Whole rock (ppm)</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	11,6	50,1	0,1407	0,512770(25)
12	8,2	35,2	0,1401	0,512685(10)
30	10,8	51,1	0,1282	0,512663(15)
54	12,0	58,5	0,1242	0,512621(14)
58	12,1	58,0	0,1258	0,512661(10)
100	8,7	40,0	0,1322	0,512582(11)
110	8,7	42,3	0,1252	0,512477(21)
124	8,4	40,3	0,1256	0,512514(10)
38GC225	3,4	15,5	0,1338	0,512831(10)
42GC114	4,4	18,0	0,1467	0,512811(07)
38GC90	3,9	17,2	0,1374	0,512848(11)
<i>HCl leachates (ppb)</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	43,9	197,5	0,1345	0,512666(8)
12	53,4	253,0	0,1277	0,512669(6)
30	72,8	345,4	0,1275	0,512649(8)
54	54,5	273,2	0,1208	0,512596(6)
58	58,6	292,9	0,1211	0,512631(8)
100	68,5	329,8	0,1256	0,512584(8)
110	18,1	90,9	0,1202	0,51249(8)
124	10,7	54,2	0,1193	0,512485(6)
38GC225	29,0	126,0	0,1390	0,512725(6)
42GC114	24,3	108,5	0,1353	0,512754(6)
38GC90	24,5	105,2	0,1409	0,512775(12)
<i>HCl residues (ppm)</i>				
50GC (depth cm bsf)				
1	3,01	12,73	0,1428	0,512783(15)
12	1,37	6,09	0,1360	0,512870(19)
30	1,38	6,55	0,1278	0,512759(13)
54	1,96	8,84	0,1339	0,512787(8)
58	1,89	9,13	0,1253	0,512761(8)
100	1,09	4,10	0,1613	0,512625(13)
110	1,41	7,30	0,1171	0,512561(18)
124	0,89	4,78	0,1131	0,512535(12)
38GC225	1,61	7,50	0,1301	0,512944(8)
42GC114	1,43	6,22	0,1390	0,51303(13)
38GC90	1,44	6,50	0,1337	0,512924(9)

Table 4 : Sm-Nd isotope data for whole rocks, leachates and residues of reference and GC50 samples. The errors given for the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios are 2 sigma mean values and refer to last digits.

In the Nd mixing diagram (not shown), the Nd isotopic compositions of the GC50 whole rocks and leachates describe a two-point mixing trend, between a first end member represented by the reference samples and a second end member with lower  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios and higher Nd concentrations. This second end member is probably not the final one, but we suggest a dominant seawater contribution in this phase, according to the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios values (Fig. 4). The same mixing trend is shown in the Sm-Nd isochron diagram, which allows in contrast to the Nd mixing diagram to represent solid and liquid samples together (Fig. 6). The reference samples form a point cluster, followed by a linear decrease of the GC50 samples from 1 to 124 cm bsf. The surface samples present Sm-Nd isotopic compositions close to reference sediments then, with increasing depth, there is a continuous shift towards seawater composition. These linear trends suggest the presence of a 2 point mixing system, between the isotopic composition of the reference samples and a fluid of seawater isotopic composition. As in the Nd mixing diagram, this trend is less marked for the residue fractions than for the leachates and whole rocks samples.

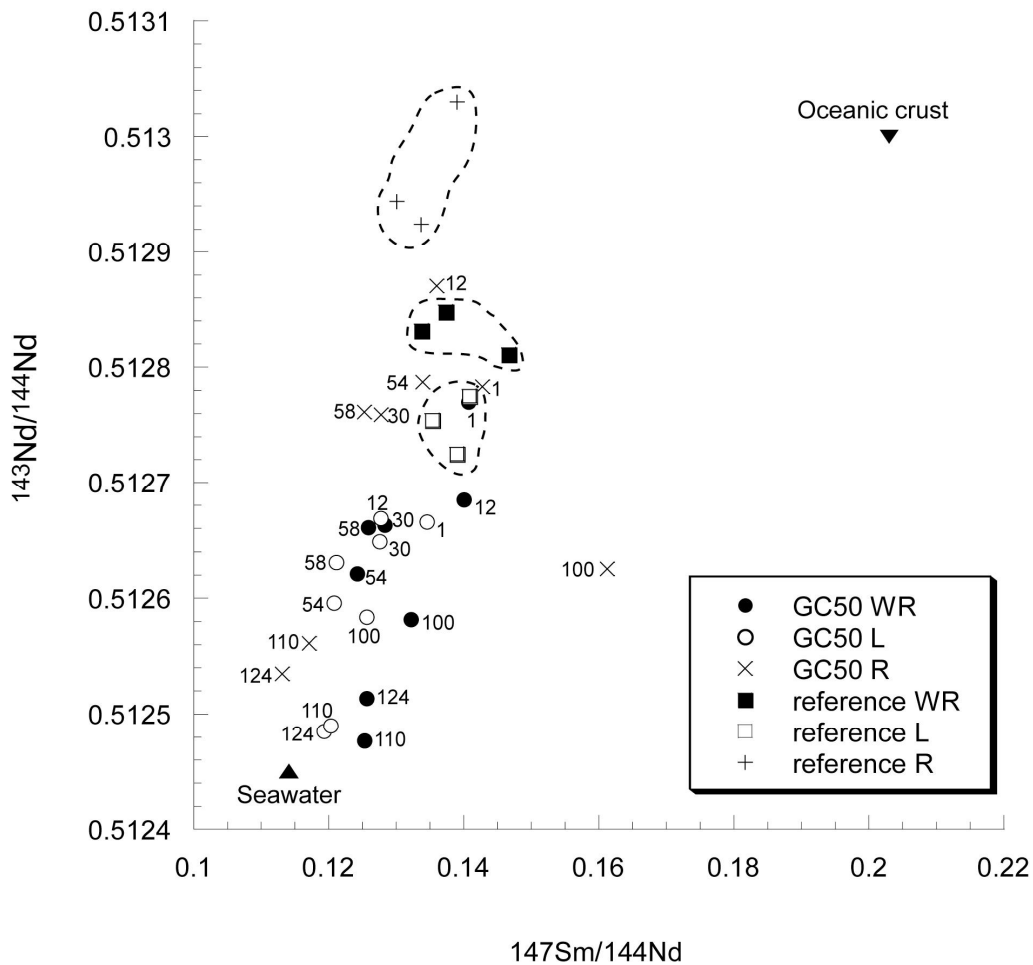


Fig. 6 : Sm-Nd isochron diagram showing the linear alignment of the GC50 samples between reference samples and seawater isotopic compositions. The numbers next to the plot symbols stand for sample depth in cm bsf.

### 3.3. Rare Earth Elements and Yttrium (REY)

#### 3.3.1 REYs in the bulk sediment

The Post Archean Australian Shales (PAAS; Taylor and Mc Lennan, 1985) normalized REY patterns of the reference samples are almost flat except for a distinct positive Eu anomaly and a slight enrichment of the heavy REY (HREY, Gd-Lu), and their absolute REY concentrations are lower than in core GC50 (Fig. 7a, Table 5). By comparison, if we except the surface nodule at 2 cm bsf, all GC50 REY patterns present a negative Ce anomaly, positive Eu and Y anomalies, and a HREY enrichment. The negative Ce and positive Eu anomalies are similar to those described for the TAG metalliferous sediments (Mills et al., 1993; Mills and Elderfield, 1995) and the deposits from hydrothermal plumes at Rainbow (German et al., 1997; Edmonds and German, 2004; Chavagnac et al., 2005) and at 9-11°N East Pacific Rise (Sherrell et al., 1999). However, the deposits of these sites are, in contrast to the GC50 site, issued from mixing of high temperature black smoker fluids ( $T > 300^{\circ}\text{C}$ ) with seawater; moreover, their REY concentrations are lower and the HREY enrichment less pronounced than in the GC50 sediments. In contrast, the surface nodule from GC50 is characterized by a REY pattern that differs from the other samples by a positive Ce anomaly, a negative Y anomaly, and the lack of a HREY enrichment.

The PAAS normalized Ce and Eu anomalies of GC 50 describe regular evolutions with depth shown in Fig. 8. The Ce anomalies are always negative (i.e. the  $\text{Ce/Ce}^* = 3\text{Ce}_N/[2\text{La}_N + \text{Nd}_N]$  values are  $< 1$ ) and become even more negative with increasing depth, whereas the positive Eu anomaly values (i.e.  $\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_N/[\sqrt{(\text{Sm}_N * \text{Gd}_N)}] > 1$ ) are most positive close to the surface followed by a decrease with depth (Fig. 8, Table 5). In the deepest sample, the  $\text{Eu/Eu}^*$  (1.280) and  $\text{Ce/Ce}^*$  (0.154) values achieve almost seawater-like values (1.05 and 0.05, respectively).

By comparison, the positive Y anomaly of the GC50 sediments presents at a first look no systematic depth trend, but the Y/Ho ratios are correlated with Mn/Fe (Fig. 9).

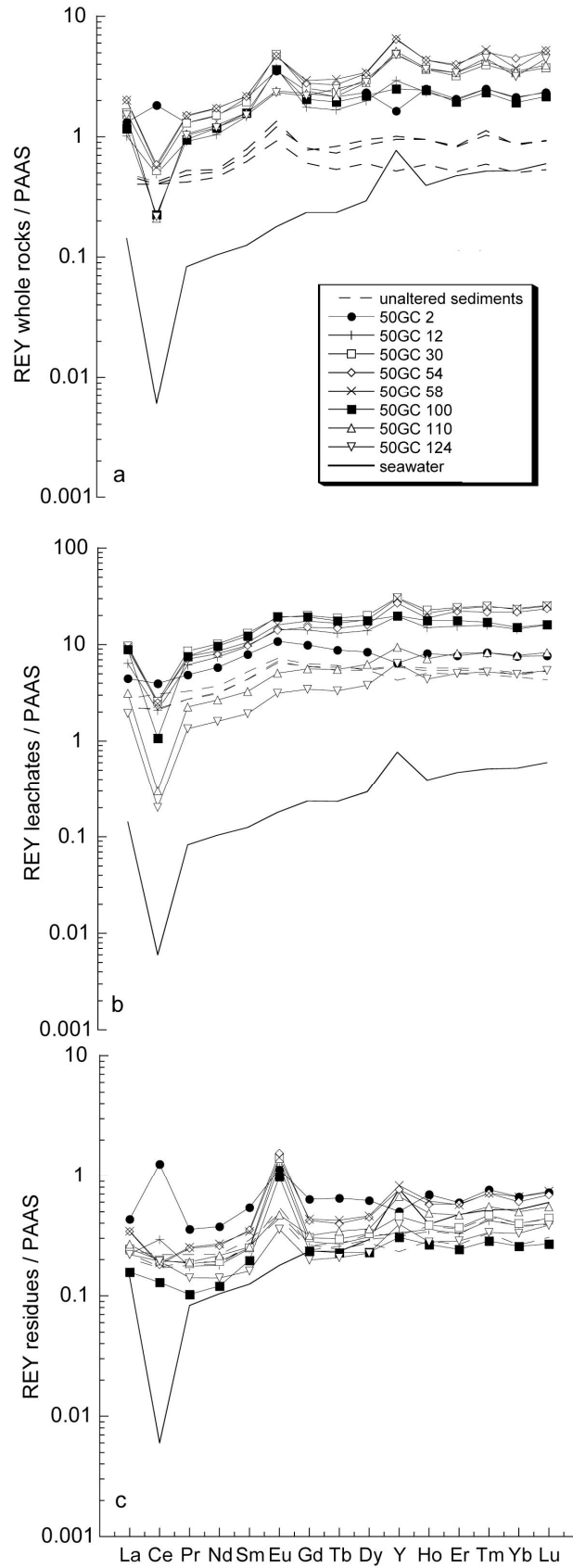


Fig. 7 : The PAAS (Post Archean Australian Shales; Taylor and Mc Lennan, 1985) normalized REY patterns of the GC50 and reference sediments, together with Pacific deep water (2500 m depth; Alibo and Nozaki, 1999), for whole rocks (a), leachates (b) and residues (c). The REY concentrations of seawater have been multiplied by a factor of 1 000.

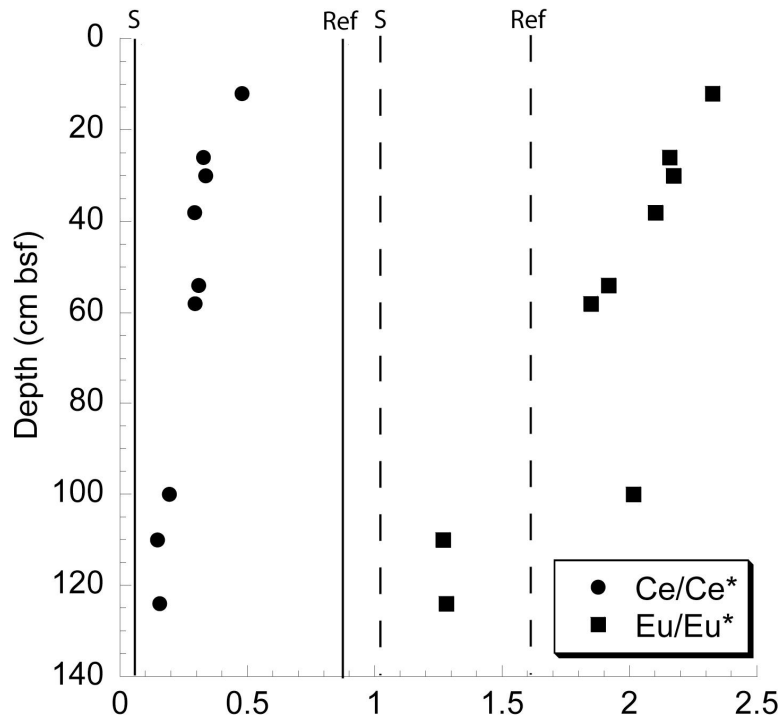


Fig. 8: Variations of  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  and  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  values down-core for GC50 whole rocks. Dotted lines represent  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  values and solid lines represent  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  values, for the average of the reference samples (Ref,  $n=3$ ) and seawater (S).

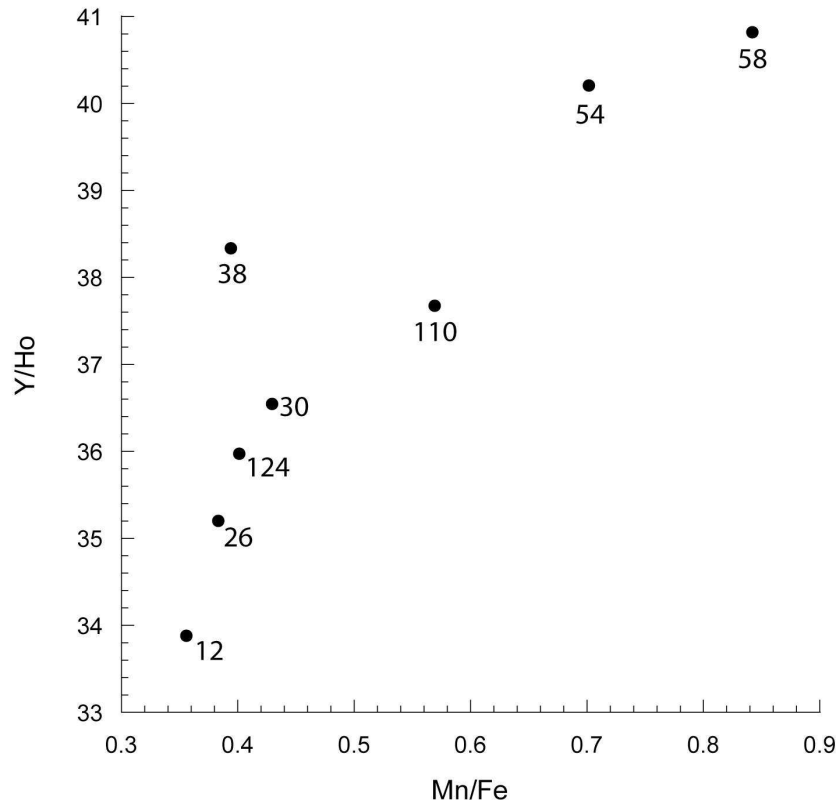


Fig. 9:  $\text{Y}/\text{Ho}$  vs  $\text{Mn}/\text{Fe}$  ratios of the GC50 whole rocks sediments, except the two Mn oxides rich samples (at 2 and 100 cm bsf) Depth of each sample is indicated in cm below sea floor.

Origine des fluides d'altération

Whole rocks	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	sum REY	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Eu/Eu*ref samples
38GC90	25,70	17,98	32,32	4,24	17,21	3,91	1,30	3,77	0,56	3,98	0,94	2,33	0,41	2,46	0,40	117,53	0,95	1,50	
38GC225	14,00	15,45	32,07	3,71	15,54	3,44	0,99	2,83	0,41	2,81	0,59	1,46	0,24	1,42	0,23	95,19	0,83	1,73	
42GC114	27,30	18,91	33,58	4,62	18,00	4,36	1,45	3,58	0,64	4,41	0,94	2,37	0,46	2,40	0,40	123,44	0,84	1,59	
50GC 2	44,40	50,31	145,29	11,51	50,09	11,65	3,81	11,24	1,66	10,93	2,47	5,89	1,01	6,00	1,01	357,27	1,33	1,57	0,97
50GC 12	79,00	38,79	38,88	8,09	35,25	8,16	4,04	8,22	1,29	9,27	2,33	5,73	1,01	5,92	1,02	247,00	0,48	2,32	1,44
50GC 30	131,10	60,81	41,81	11,52	51,08	10,83	5,21	11,76	1,80	13,95	3,59	9,12	1,60	9,58	1,62	365,37	0,34	2,17	1,35
50GC 54	173,30	77,18	47,02	13,27	58,47	12,00	5,07	12,94	2,09	15,71	4,31	11,36	2,05	12,59	2,25	449,62	0,31	1,92	1,19
50GC 58	175,90	76,64	44,59	13,02	57,97	12,06	5,04	13,71	2,33	15,99	4,31	11,06	2,14	10,50	2,26	447,52	0,29	1,85	1,15
50GC 100	67,60	44,60	17,92	8,37	40,02	8,75	3,91	9,56	1,51	10,31	2,41	5,56	0,94	5,43	0,93	227,82	0,19	2,01	1,25
50GC 110	138,40	58,36	16,69	9,33	42,25	8,75	2,59	10,62	1,67	13,22	3,67	9,67	1,71	9,82	1,71	328,45	0,15	1,27	0,79
50GC 124	129,80	58,18	17,34	9,06	40,28	8,36	2,51	10,20	1,93	13,30	3,61	9,69	1,83	8,91	1,93	316,93	0,15	1,28	0,79
HCl residues	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	sum REY	Ce/Ce*	Eu/Eu*	
38gc90	8,41	8,52	13,80	1,70	6,50	1,44	0,48	1,12	0,20	1,38	0,34	0,92	0,18	1,06	0,17	46,23	0,81	1,77	
38gc225	6,28	9,15	17,52	1,94	7,50	1,61	0,52	1,23	0,19	1,28	0,28	0,76	0,13	0,74	0,13	49,26	0,94	1,74	
42gc114	8,62	7,81	13,52	1,59	6,22	1,43	0,59	1,23	0,21	1,52	0,38	1,02	0,18	1,14	0,19	45,62	0,86	2,10	
50gc 2	13,56	16,55	100,09	3,15	12,73	3,01	1,22	2,95	0,50	2,91	0,69	1,70	0,31	1,88	0,31	161,56	3,04	1,93	
50gc 12	9,05	8,50	23,40	1,55	6,09	1,37	1,31	1,30	0,21	1,45	0,35	0,94	0,17	1,08	0,17	56,95	1,41	4,62	
50gc 30	12,35	9,36	15,77	1,64	6,55	1,38	1,52	1,42	0,23	1,54	0,38	1,05	0,19	1,12	0,19	54,71	0,87	5,13	
50gc 54	20,53	13,08	14,48	2,19	8,84	1,96	1,68	1,97	0,31	2,10	0,57	1,65	0,29	1,70	0,30	71,64	0,58	4,04	
50gc 58	22,28	13,19	14,91	2,24	9,13	1,89	1,55	2,01	0,33	2,16	0,61	1,63	0,29	1,87	0,32	74,42	0,59	3,74	
50gc 100	8,25	6,04	10,28	0,91	4,10	1,09	1,06	1,10	0,18	1,08	0,26	0,69	0,12	0,73	0,12	35,99	0,89	4,56	
50gc 110	18,11	10,24	15,55	1,69	7,30	1,41	0,51	1,47	0,27	1,68	0,48	1,33	0,22	1,40	0,24	61,90	0,78	1,66	
50gc 124	10,60	8,41	15,49	1,25	4,78	0,89	0,39	0,92	0,16	1,06	0,28	0,81	0,14	0,93	0,17	46,28	1,00	2,00	
HCl leachates	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	sum REY	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Ce/Ce* <sub>sw</sub>
38gc90	17,22	8,90	18,48	2,54	11,15	2,60	0,77	2,92	0,48	2,79	0,60	1,73	0,24	1,53	0,25	72,19	0,88	1,32	17,37
38gc225	8,34	7,63	17,70	2,10	9,09	2,09	0,56	2,14	0,34	1,84	0,36	1,03	0,14	0,94	0,14	54,45	1,00	1,25	19,90
42gc114	17,56	9,69	18,61	2,68	12,04	2,69	0,77	3,13	0,47	2,82	0,60	1,72	0,25	1,52	0,26	74,82	0,81	1,25	16,13
50gc 2	22,41	22,01	40,57	5,57	25,48	5,66	1,52	5,97	0,88	5,08	1,04	2,83	0,43	2,75	0,43	142,64	0,80	1,23	16,02
50gc 12	71,01	32,44	22,18	7,29	33,68	7,11	2,08	8,83	1,35	8,75	1,99	5,91	0,86	5,43	0,92	209,84	0,31	1,24	6,24
50gc 30	130,07	58,10	32,60	11,94	54,35	11,46	3,24	14,65	2,30	14,76	3,56	10,92	1,60	10,33	1,71	361,57	0,26	1,18	5,36
50gc 54	138,16	64,25	37,79	11,86	51,77	10,34	2,90	13,45	2,18	14,18	3,55	12,01	1,68	11,65	1,93	377,68	0,29	1,16	5,97
50gc 58	141,94	62,91	33,96	11,62	50,98	10,20	3,02	14,18	2,25	14,71	3,66	11,72	1,74	11,67	1,93	376,49	0,27	1,18	5,47
50gc 100	71,09	45,17	11,34	8,86	43,59	9,05	2,80	11,92	1,81	11,03	2,34	6,70	0,92	5,67	0,93	233,21	0,12	1,27	2,37
50gc 110	128,01	60,96	12,07	10,13	46,06	9,15	2,78	13,35	2,17	14,81	3,60	11,73	1,69	11,10	1,81	329,42	0,10	1,18	2,06
50gc 124	85,52	36,69	8,00	5,87	26,82	5,29	1,67	7,94	1,27	8,78	2,16	7,11	1,04	6,89	1,16	206,20	0,11	1,22	2,29

Table 5: REY concentrations of the reference and GC50 whole rocks, leachates and residues. Leachate concentrations are normalized relative to bulk sample weight before leaching, given Table 1. All elements were analysed by ICP-MS, and their concentrations given in ppm. Eu/Eu\*ref samples are the positive Eu anomalies obtained when whole rocks REY are normalized by the reference samples. Ce/Ce\*<sub>sw</sub> are the positive Ce anomalies obtained when leachates are normalized by seawater composition.



### 3.3.2 REYs in the leachates

The REY concentrations of the leachates are generally higher than for the bulk samples. The PAAS normalized REY patterns of the leachates are plotted together with Pacific bottom water in Fig. 7b. Except for the surface nodule pattern, all GC50 samples present similar REY patterns with strong negative Ce ( $Ce/Ce^*=0,10-0,31$ ) and positive Y anomalies, a very weak positive Eu anomaly ( $Eu/Eu^*=1,15-1,27$ ), and a HREY enrichment. Compared with the bulk samples, the patterns are less scattered and the positive Eu anomaly of the bulk samples has almost completely disappeared, making that the general shape of the leachate patterns is almost identical to that of seawater. In contrast, the REY patterns of the GC50 surface nodule and the reference samples are very flat with a slight enrichment of the HEY. An evolution from the top to the base of the core is observable, showing a diminution of the REY concentrations and an increase of the negative Ce anomaly, achieving almost seawater-like values at the base of the core (Table 5).

### 3.3.3 REYs in the residues

The REY concentrations of the residues are lower than for the bulk sediments and the leachates. The PAAS-normalized REY patterns for the residues are presented and compared with deep seawater in Fig. 7c. The surface nodule and the reference samples almost show the same variations as their respective whole rocks. This suggests that the REY budget of these samples is dominated by the residue fraction, whereas Fig. 3 shows that at least 50% of the Nd is contained in the leachate fractions for the reference samples. The REY patterns of the GC50 residues are, with respect to the whole rock, generally more scattered and characterized by weaker Ce anomalies ( $Ce/Ce^*=0,58-1,41$ ), stronger positive Eu anomalies ( $Eu/Eu^*=1,66-6,04$ ) and a less pronounced HREY enrichment than in the whole rock samples, but the same decrease of the positive Eu anomaly with depth is observed.

## 4. Discussion

### 4.1. Mineralogy of leachates and residues

The high Na contents in the leachate fractions are probably related to the dissolution of halite, precipitated from saline porewaters during sample drying and whose the abundance

was confirmed by XRD analyses (Bodeï et al., in press). The amounts of P and Ca, leached in the GC50 sediments, show the same regular increase with depth as in the whole rock (Table 2). This enrichment is correlated with the occurrence of authigenic apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ ; Bodeï et al., in press). Furthermore, Ca and P are highly correlated in the leachates ( $r^2 = 0,999$ ) indicating that leaching with HCl mainly dissolved authigenic apatite. This hypothesis is confirmed by another strong positive correlation between the relative leachates weight shown in Fig. 3a and the sum ( $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Ca}$ ) in GC50 whole rocks ( $r^2 = 0,982$ ).

The residue fractions contain all components that cannot be dissolved with 1M HCl and they are characterized by elevated  $\text{SiO}_2$  concentrations. According to the previous microscopic observations and XRD analyses (Bodeï et al., in press), we suggest that the high Si contents is due to the presence of siliceous microfossils and volcanic glass particles, in higher quantities in reference samples than in GC50 samples.

Based on the major element composition, we can thus conclude that the two principal phases extracted by leaching from the GC50 sediments are halite and apatite. In our earlier study, we shown that apatite in the two deepest GC50 samples has high  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Y}$  ratios ( $\text{P}_2\text{O}_5$  reaches 12% and Y 130 ppm), with values in the range of those of hydrothermal origin (Bodeï et al., in press). Similar ratios are observed in GC50 leachates ( $\text{P}_2\text{O}_5$  reaches 14% and Y 128 ppm, in the sample at 110 cm bsf). The comparison of the REYs data and isotopic compositions between the reference and GC50 samples should enable us to confirm the probable alteration of the GC50 sediment by a low temperature hydrothermal fluid.

#### 4.2. Sediment alteration, mineral authigenesis and origin of fluids

Authigenic compounds formed by direct precipitation from sea or porewater, contain Nd and Sr with an isotopic composition identical to that of the water from which they were precipitated (Faure, 1986), whereas the detrital fraction of the sediment reflects the isotopic composition of the detritus source (Grousset et al., 1988, 1998; Nakai et al., 1993; Jones et al., 1994; Revel et al., 1996; Innocent et al., 1997; Parra et al., 1997; Hemming et al., 1998; Asahara et al., 1999).

The Sr and Nd isotopic compositions of the GC50 whole rocks and residues are with respect to the reference sediment systematically shifted toward seawater values (Fig. 4, Fig. 5). Furthermore, the Nd isotope data show that this seawater influence is strongest at the base of the core, implying that the seawater did not penetrate the sediment column from above, but

from below. This hypothesis is confirmed by the data plotted in the Sm-Nd isochron diagram (Fig. 6), which shows that the isotopic composition of the 50GC sediments is intermediate between the reference sediment and seawater, with a stronger seawater contribution in deepest samples. These isotopic changes with respect to reference sediments suggest that the initial GC50 sediment has been altered by an upflowing fluid presenting a seawater-like isotopic composition. According to previous heat flow measurements and porewater data, showing the evidence of fluids discharge in the studied zone, this fluid flow is probably driven by a ridge flank hydrothermal circulation. During its circulation in the crust, the low temperature hydrothermal fluid would not significantly have exchanged with oceanic basalt, conserving its seawater composition.

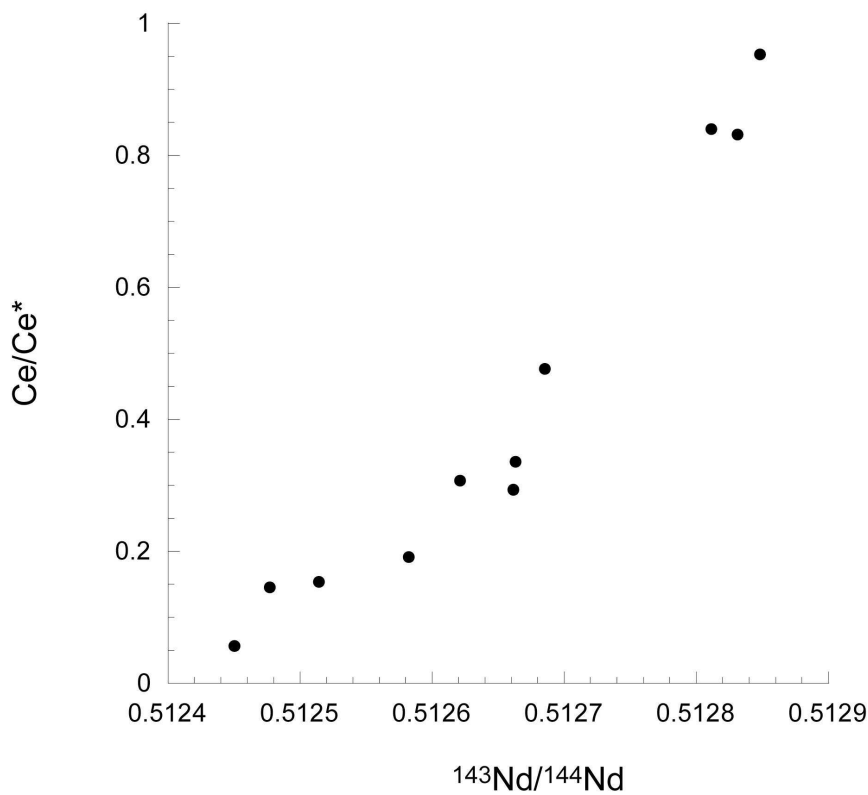


Fig. 11 : Positive correlation between the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios and the negative Ce anomalies, in the GC50 whole rock samples.

The alteration of the GC50 sediment by a low temperature hydrothermal fluid is confirmed by its REY composition. Except the lack of positive Eu anomalies, leachate REY patterns mimics exactly the REY variations of the bulk sediment, showing that the leached phases control the REY budget of the bulk sediments whereas they represent less than 50% of the sediment weight. All GC50 sediments present leachate REY patterns similar to that of seawater (Fig. 7b). These patterns demonstrate the hydrothermal alteration of the GC50 sediments, REY patterns of deposits precipitated from a fluid of low temperature

hydrothermal origin strongly resembling seawater pattern (Alt, 1988). Moreover, the linear increase of the negative Ce anomaly with depth (Fig. 8) shows the regular increase of the alteration by a fluid of seawater composition, down the sedimentary column. In a diagram with the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios versus Ce anomalies for whole rocks (Fig. 11), we observe that the deepest sediments, which present the strongest negative Ce anomalies, display  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  values close to that of seawater. The negative Ce anomaly can thus be used, like Nd isotopes, to trace the hydrothermal alteration of oceanic deposits by fluids of seawater-like composition.

#### 4.3. Composition of the initial GC50 sediment

The Sr and Nd isotopic compositions of the reference sediment, considered as representing the initial GC50 sediment, approach the composition of the basaltic oceanic crust (Fig. 6), probably related to the numerous volcanic glasses particles identified by electron microscopy in these samples (Bodeï et al., in press). Ziegler et al. (2007) examined the distribution of the residual component in the eastern equatorial Pacific sediments (ODP site 1256) and identified two major non-biogenic sediments sources in this area: (1) volcanogenic material (for  $68\pm 10$  wt% of the residual component) from the large Central American arc volcanic system to the east and (2) lithogenic material from two possible origins: marine residual components and/or bulk American loess. REY patterns for the residual component of these sediments mimics exactly those observed for the residue fraction of our reference samples, exhibiting an ash-like signature with LREY depletions and a positive Eu anomaly (with a Eu/Sm ratio of  $\sim 0,35$ , Fig. 7c). The isotopic composition and REY distribution in reference samples thus suggest that the initial GC50 sediment was mainly composed of volcanogenic particles.

If all authigenic phases were extracted by leaching, reference and GC50 sediments should display similar Sr-Nd compositions and REY distributions. However, GC50 residues present a systematic shift towards a seawater isotopic composition (Fig. 4; Fig. 5), suggesting the integration of seawater derived Sr and Nd into secondary minerals insoluble in 1M HCl. Moreover, their REY patterns display stronger positive Eu and Y anomalies, a weak negative Ce anomaly, and a strong HREE enrichment, compared with those of reference sediments. Except the positive Eu anomaly, this REY distribution can come from remainders of hydrothermal precipitates not extracted during the leaching. These observations are in

agreement with chemical data showing that residues are, with respect to reference sediments, still enriched in Mn and Fe, suggesting the only partial leaching of the Fe/Mn oxydes.

Europium commonly substitutes for Sr in feldspars, notably Ca plagioclases (McLennan, 1989). The positive Eu anomaly is generally described in high temperature hydrothermal fluids, due to the alteration of numerous feldspars in the basaltic crust during fluid circulations (Klinkhammer et al., 1994). However, GC50 sediments were altered by a low temperature hydrothermal fluid which has not efficiently interacted with the basalt during its circulation in the crust, suggesting an other origin of the positive Eu anomaly. In reference samples, the positive Eu anomaly can be explained by the presence of plagioclase identified by XRD (Bodei et al., in press) and commonly associated to volcanic glass (Marchig et al., 1999). Feldspars are rare or absent in GC50 sediments; but numerous phillipsites were observed, formed by the diagenetic alteration of volcanic glass particles and the breakdown of plagioclase (Laverne et al., 1996), suggesting their probable Eu enrichment. The decrease of the positive Eu anomaly with depth, in core GC50, can thus announce the stronger alteration of the phillipsite at the base of the sedimentary column. This assumption is confirmed by the normalization of GC50 whole rocks REY patterns by the reference samples, showing a decrease of  $Eu/Eu^*$  with depth in the core, such as anomalies are very weak at the top, then achieve negative values in the deeper sediments (Table 5). We can thus assume that the decrease of the positive Eu anomaly with depth, in whole rock and residue GC50 samples, is due to the alteration of the phillipsite by an hydrothermal fluid whose the influence decrease during its upward migration.

A positive Y anomaly is observed in REY patterns of the leachates and residues fractions. We can thus suggest that the Y carrier phase was not entirely dissolved during extraction processes. The main Y carrier phases are probably the Fe/Mn oxides. It is well known that Y and REE can be strongly fractionated in marine environments due to the reactivity of Y on Fe-Mn oxihydroxides (Bau and al., 1996; Bau and al., 1997; Bau and Dulski, 1999; Bau, 1999). In the diagram presenting the Y/Ho versus Mn/Fe values for all GC50 samples, we observe a positive correlation between these two ratios (Fig. 9). This confirms that Ho is, with respect to Y, preferentially integrated into precipitating Fe-rich Fe/Mn oxihydroxides. However, the Y/Ho ratio presents positive values all along the core showing that, in spite of the preferential scavenging of Ho in Fe-rich Fe/Mn oxides, the Y content remains higher. This can be explained by the strong fractionation of Y and Ho in Pacific seawater (Y/Ho between 85 and 120; Zhang et al., 1994; Bau et al., 1995; Nozaki and

Zhang, 1995), bringing higher quantities of Y than Ho during the alteration of the sedimentary column.

#### 4.4. The water-rock interaction

In order to estimate the amount of hydrothermal fluid of seawater isotopic composition having altered the GC50 sediment, water/rock ratios were calculated at each depth in the core, from Sr or Nd isotopic compositions, using the following equation (Guy et al., 1992):

$$\frac{W}{R} = \left[ \frac{\epsilon_{GC50} - \epsilon_{ref}}{\epsilon_{sw} - \epsilon_{GC50}} \right] \frac{C_{ref}}{C_{sw}} \quad (1.1)$$

Where  $R$  = mass of sediment dissolved in a mass  $W$  of seawater;  $\epsilon_{GC50}$  = GC50 samples  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  or  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios;  $\epsilon_{ref}$  = reference sediments  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $0.705652 \pm 17$ ) or  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ( $0.512830 \pm 9$ ) ratios ( $n=3$ );  $\epsilon_{sw}$  = seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $0.70916$ ) or  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ( $0.51245$ ) ratios;  $C_{ref}$  = Sr and Nd contents of reference samples (260.67 ppm and 16.92 ppm, respectively); and  $C_{sw}$  = Sr and Nd contents of seawater (8 ppm and  $2.6\text{E}^{-6}$  ppm, respectively).

Depth [cm]	W/R <sub>Sr</sub>	W/R <sub>Nd</sub>
1	167	1,2 E+06
12	143	4,0 E+06
30	148	5,1 E+06
54	132	8,0 E+06
58	112	5,2 E+06
100	531	1,2 E+07
110	267	8,5 E+07
124	342	3,2 E+07

Table 6: Water/Rock ratios calculated from  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (W/R<sub>Sr</sub>) and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (W/R<sub>Nd</sub>). In L/Kg.

In both cases, the high calculated W/R values increase with depth (Table 6). However, the calculated W/R ratios are strongly higher and vary within a larger range of values (from  $1,2 \cdot 10^6$  to  $8,5 \cdot 10^7$ ) when calculated from Nd rather than Sr isotopic compositions. Moreover, W/R ratio increases more regularly with depth, reaching the highest values in the two deepest samples, at 110 and 124 cm bsf (with W/R

ratios of  $8,5 \cdot 10^7$  and  $3,2 \cdot 10^7$  L/kg, respectively). The reason is that seawater has a relatively high Sr concentration of about 8 ppm whereas its Nd concentration is only  $2,6 \times 10^{-6}$  ppm. Consequently, a very large volume of seawater is required during fluid/rock interaction in order to significantly change the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio of the initial sediment (Faure, 1986). Under these conditions the Sr in the sediment has been completely reset to the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of seawater. In the following, we calculated W/R ratios from the Nd isotopic composition,

considering that these values are more representative of the interaction than those obtained with the Sr isotopic composition.

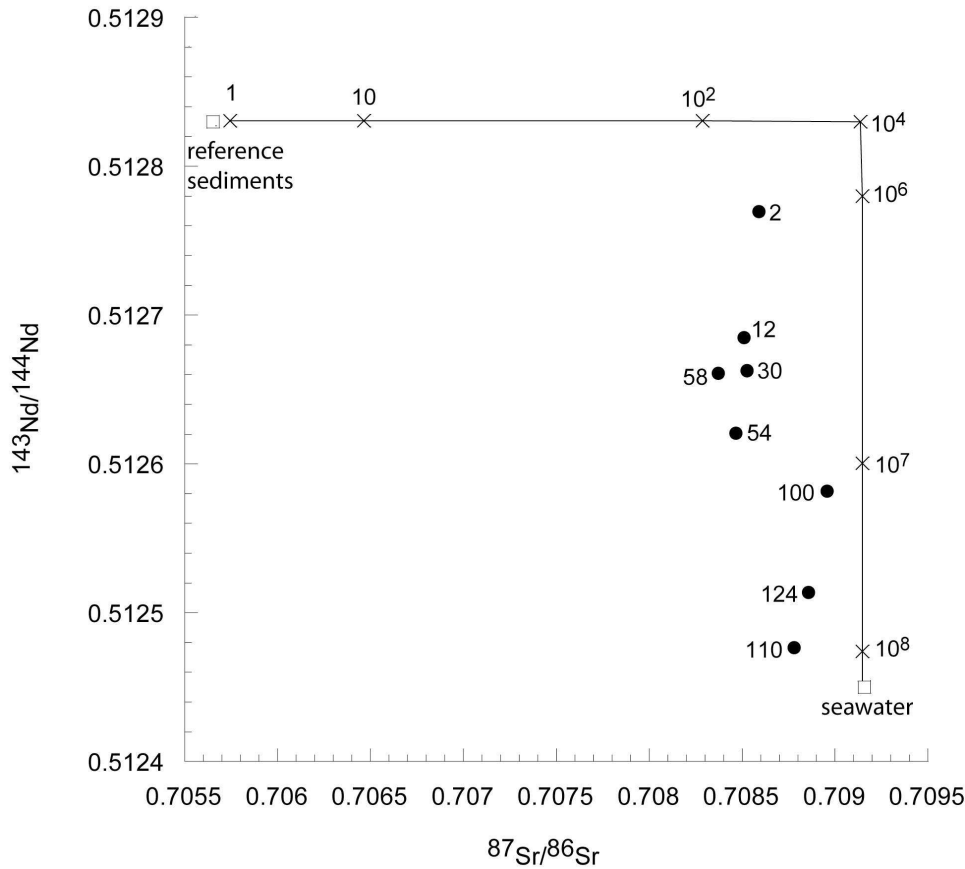


Fig. 12 :  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition of the GC50 whole rock samples (solid circles). Depth of each sample is indicated in cm below sea floor. The solid line represent the theoretical Sr and Nd isotopic compositions of the sediment for different values of the W/R ratio in L/Kg (the values next to the cross symbols).

The alteration of the GC50 sediments by an upward hydrothermal fluid of seawater composition can be represented in a diagram comparing the Nd and Sr isotopic compositions of the whole rock sediments (Fig. 12). In this diagram, the intensity of isotopic exchanges between seawater and sediment depends on their Sr and Nd concentrations, and on the water/sediment ratio. When we calculate the theoretical Sr and Nd isotopic compositions of the sediment for different values of the W/R ratio, we obtain a hyperbola between reference sediments and seawater (Fig. 12), with a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio of the sediment which begins to change only when the W/R ratio is  $\geq 10^5$ . The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio of the sediment finally approaches that of seawater when the water/sediment ratio reaches  $10^8$ . If we compare these theoretical data with the plot of the GC50 samples (Fig. 10), we also observe that measured values can be plotted on a hyperbola between reference samples and a composition close to that of seawater. The calculated water/sediment ratios increase with depth, correlated with the

decrease of the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios (from  $0.512770 \pm 25$  to  $0.512514 \pm 10$ ). In the entire GC50 core, this W/R ratio is high enough (from  $1.22 \times 10^6$  to  $8.51 \times 10^7$ ) to have completely reset to the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of seawater. However, we observe a weak shift towards lower values than seawater (Fig. 12), due to the residue fraction of the GC50 samples presenting a lower  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio (Fig. 4).

The high amount of low-temperature hydrothermal fluids having interacted with the sediment explains, despite the very low seawater REY concentrations, the strong REY enrichment in GC50 sediments compared with the reference sediment. However, the higher REY enrichment in the upcore sediments suppose, in addition, the direct infiltration of seawater in the first meters of the sedimentary column. We can thus suggest that the REY enrichment below 100 cm in the core has an hydrothermal origin, whereas a mixed hydrothermal/seawater origin lead to their high contents in the upper part of the core (from 12 to 58 cm bsf).



## 5. Conclusion

In this study, a detailed geochemical approach has been used to determine the origin of the fluid interacted with the GC50 sediment, leading to the precipitation of authigenic phases (mainly apatites and Fe/Mn oxides).

The chemical data from core GC50 suggest that leaching with 1 M HCl mainly removed authigenic apatites, and that this phase contained more than 75% of the whole rock REY. The Sr-Nd isotopes compositions and REY patterns of the leachates demonstrate that the extracted authigenic minerals precipitated from a fluid of seawater composition, which penetrated the sedimentary column from below. This upflowing fluid flow is concurrently reflected by upward increasing Nd isotopic compositions and the upward disappearing negative Ce anomaly inherited from seawater. According to previous heat flow measurements and porewater data, showing the evidence of active fluids discharge in the studied area, this upward migrating fluid flow is probably driven by ridge flank hydrothermal circulation. During its circulation in the crust, the low-temperature hydrothermal fluid would not significantly have exchanged with oceanic basalt, conserving its seawater composition.

The calculated W/R ratios show that the Nd-Sr isotopic composition of GC50 sediments can be obtained only by its interaction with large quantities of upward migrating low temperature hydrothermal fluid of seawater composition. These high fluid flow lead to a strong REY enrichment of the leachate fraction, despite of the low seawater REY concentrations, furthermore accompanied by a Y/Ho fractionation.

These Sr-Nd isotopes and REY data on GC50 sediments demonstrate that authigenic minerals (apatites and Mn-Fe oxides) recorded the discharge of an upward hydrothermal fluid which has not significantly exchanged with oceanic crust but conserved its initial seawater composition.

## References

- Alt, J.C. (1988) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.* **81**, 227-239.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A., and Yamazaki, T. (1999) Provenance of the north Pacific sediments and process of source-material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics. *Chemical Geology* **158**, 271-291.
- Bau, M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitation iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(1), 67-77.
- Bau, M. and Dulski, P. (1999) Comparing Yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology* **155**, 77-90.
- Bau, M., Dulski, P., and Möller, P. (1995) Yttrium and holmium in South Pacific seawater: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms. *Chem. Erde* **55**, 1-15.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., and Hein, J.R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of Yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1709-1725.
- Bau, M., Möller, P., and Dulski, P. (1997) Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine chemistry* **56**, 123-131.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., and Nesbitt, R.W. (2002) An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* **187**, 179-199.
- Bodei, S., Buatier, M., Steinmann, M., Adatte, T., and Wheat, C.G. (2007) Characterization of the metalliferous sediment from a low temperature hydrothermal environment, on the eastern Flank of the East Pacific Rise. *Marine Geology*, in press.
- Buatier, M., Früh-Green, G.L., and Karpoff, A.M. (1995) Mechanisms of Mg-phylosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **122**, 134-151.
- Buatier, M., Monnin, C., Früh-Green, G., and Karpoff, A.M. (2000) Fluid-sediment interactions related to hydrothermal circulation in the Eastern Flank of the Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology* **175**, 343-360.
- Chavagnac, V., German, C.R., Milton, J.A., and Palmer, M.R. (2005) Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Chemical geology* **216**, 329-352.
- Clauer, N., Chaudhuri, S., Kralik, M., and Bonnot-Courtois, C. (1993) Effects of experimental leaching on Rb--Sr and K--Ar isotopic systems and REE contents of diagenetic illite. *Chem. Geol.* **103**, 1-16.
- Dekov, V.M., Marchig, V., Rajta, I., and Uzonyi, I. (2003) Fe-Mn micronodules born in the metalliferous sediments of two spreading centres: the East Pacific Rise and Mid-atlantic Ridge. *Marine Geology* **199**, 101-121.
- Edmonds, H.N. and German, C.R. (2004) Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 759-772.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J. (1982) The rare earth elements in sea water. *Nature* **296**, 214-219.
- Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*.
- Fisher, A., Silver, E., Wheat, G., Harris, R., Stein, C., Underwood, M., Buatier, M., Costa, P., Spinelli, G., and Moser, C. (2002) The thermal state of 20-25 Ma lithosphere subducting at the Costa Rica Margin: implications for hydrogeology, fluxes and seismogenic zone. Preliminary Cruise Report, Ticoflux 2 Expedition.
- Fisher, A., Stein, C.A., Harris, R.N., Wang, K., Silver, E.A., Pfender, M., Hutnak, M., Cherkaoui, A., Bodzin, R., and Villinger, H. (2003b) Abrupt thermal transition reveals hydrothermal boundary and role of seamounts within the Cocos Plate. *Geophysical Research Letters* **30**(11), 1-4.
- German, C.R., Ludford, E.M., Palmer, M.R., O'Brien, J.D., Patching, J.W., Floch'lay, G., Appriou, P., Barriga, F., Miranda, M., Fouquet, Y., and Bougault, H. (1997) Hydrothermal plumes on the Mid-Atlantic Ridge (Azores): Particle geochemistry and mineralogy\_MARFLUX/ATJ. *Terra Nova* **9**, 539.
- Goldstein, S.L. and O'Nions, R.K. (1981) Nd and Sr isotope relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature (London)* **292**, 324-327.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., Zindler, A., Prospero, J., and Chester, R. (1988) Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* **87**, 367-378.

- Grousset, F.E., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G., and Ellam, R., M. (1998) Saharian Nd regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: last glacial maximum vs today. *Quaternary Science Reviews* **17**, 395-409.
- Guy, C., Schott, J., Destrienneville, C., and Chiappini, R. (1992) Low-temperature alteration of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim.* **56**, 4169-4189.
- Hemming, S.R., Biscaye, P.E., Broecker, W.S., Hemming, N.G., Klas, M., and Hajdas, I. (1998) provenance change coupled with increased clay flux during deglacial times in the western equatorial Atlantic. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* **142**, 217-230.
- Honnorez, J., Karpoff, A.M., and Trauth-Badaut, D. (1983) Sedimentology, mineralogy and geochemistry of green clay samples from the Galapagos hydrothermal mounds, Holes 506, 506C and 507D Deep Sea Drilling Project Leg 70. In *Initial Reports DSDP*, Vol. 70, pp. 221-224.
- Hutnak, M., Fisher, A.T., Stein, C., Harris, R., Wang, K., Silver, E., Spinelli, G., Pfender, M., Villenger, H., ManKnight, R., Pisani, P.C., DeShon, H., and Ellsworth, C. (2003) The thermal state of 18-24 Ma upper lithosphere subducting below the Nicoya Peninsula, northern Costa Rica margin. In *in interplate subduction zone seismogenesis*.
- Innocent, C., Fagel, N., and Stevenson, R.K. (1999) Do leaching experiments in deep-sea clays isolate a seawater component? *Can. J. Earth Sci.* **79**, 707-713.
- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R.K., and Hillaire-Marcel, C. (1997) Sm-Nd signature of modern and late quaternary sediment from the northwest north Atlantic: implications for deep current changes since the last glacial maximum. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 607-625.
- Jacobson, R.S. (1992) Impact of crustal evolution on changes of the seismic properties of the uppermost oceanic crust. *Rev. Geophys.* **30**, 23-42.
- Jones, C.E., Halliday, A.N., Rea, D.K., and Owen, R.M. (1994) Neodymium isotopic variations in North Pacific modern silicate sediment and the insignificance of detrital REE contributions to seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **127**, 55-66.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., and Mitra, A. (1994) Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(23), 5105-5113.
- Laverne, C., Belarouchi, A., and Honnorez, J. (1996) Alteration mineralogy and chemistry of the upper oceanic crust from Hole 896A, Costa Rica rift. *Proc. Ocean Drill. Program, Sci. Results* **148**, 151-170.
- McLennan, S.M. (1989) Rare Earth Elements in sedimentary Rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, Vol. 21, pp. 169-225.
- Mills, R.A. and Elderfield, H. (1995) Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(17), 3511-3524.
- Mills, R.A., Elderfield, H., and Thomson, J. (1993) A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.* **98**, 9671-9681.
- Mottl, M.J. and Wheat, C.G. (1994) Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks: fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2225-2237.
- Nakai, S., Halliday, A.N., and Rea, D.K. (1993) Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific ocean: evidence for increased productivity during glacial periods. *Paleoceanography* **8**, 651-670.
- Nozaki, Y. and Zhang, J. (1995) The rare earth elements and yttrium in the coastal / offshore mixing zone of Tokyo Bay waters and the Kuroshio. In *Biogeochemical Processes and Ocean flux in the Western Pacific* (ed. H. s. a. Y. Nozaki), pp. 171-184. Terra Publ.
- Palmer, M.R. and Elderfield, H. (1985) The Sr isotopic composition of seawater over the past 75 million years. *Nature* **314**, 526-528.
- Parra, M., Faugères, J.C., Grousset, F.E., and Pujol, C. (1997) Sr-Nd isotopes as tracers of fine-grained detrital sediments: the Sout-Barbados accretionary prism during the last 150 kyr. *Mar. Geol.* **136**, 225-243.
- Revel, M., Cremer, M., Grousset, F.E., and Labeyrie, L. (1996) Grain-size and Sr-Nd isotopes as tracer of paleo-bottom current strength, Northeast Atlantic ocean. *Mar. Geol.* **131**, 233-249.
- Schultz, A. and Elderfield, H. (1997) Controls on the physics and chemistry of seafloor hydrothermal circulation. *Oceanographic Literature Review* **44**, 1470.
- Sherrell, R.M., Field, M.P., and Ravizza, G. (1999) Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9°45'N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1709-1722.
- Steinmann, M. and Stille, P. (1997) Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry* **12**, 607-623.
- Stille, P. and Clauer, N. (1994) The process of Glauconitization. Chemical and isotopic evidence. *Contr. Mineral. Petrol.* **117**, 253-262.
- Takematsu, N., Sato, Y., and Okabe, S. (1989) Mechanisms of incorporation of rare earth elements into ferromanganese concretions. *La mer* **27**, 41-52.

- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scient. Publ.
- Usui, A., Bau, M., and Yamazaki, T. (1997) Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation. *Marine Geology* **141**, 269-285.
- Usui, A. and Glasby, G.P. (1998) Submarine hydrothermal manganese deposits in the Izu-Bonin-Mariana arc: An overview. *The Island Arc* **7**, 422-431.
- Wheat, C.G. and McDuff, R.E. (1994) Hydrothermal flow through the Mariana Mounds: Dissolution of amorphous silica and degradation of organic matter on a mid-ocean ridge flank. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2461-2475.
- Wheat, C.G. and McDuff, R.E. (1995) Mapping the fluid flow of the Mariana Mounds off-axis hydrothermal system: Pore water chemical tracers. *J. Geophys. Res.* **100**, 8115-8131.
- Wheat, C.G., Mottl, J., and Rudricki, M. (2002) Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3693-3705.
- Wheat, C.G. and Mottl, M.J. (1994) Hydrothermal circulation, Juan de Fuca eastern flank: Factors controlling basementwater composition. *J. Geophys. Res.* **99**, 3067-3080.
- Zhang, J., Amakawa, H., and Nozaki, Y. (1994) The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the north Pacific. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2677-2680.
- Ziegler, C.L., Murray, R.W., Hovan, S.A., and Rea, D.K. (2007) Resolving eolian, volcanogenic, and authigenic components in pelagic sediment from the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **254**, 416-432.

### Chapitre III Conclusions majeures

Dans la première partie de cette étude, de larges variations minéralogiques et chimiques, engendrées par la précipitation de phases authigènes (zéolites, apatites et Fe/Mn oxydes), ont été mises en évidence dans la carotte GC50. Les variations au sein de la colonne sédimentaire, comparées au sédiment de référence considéré comme représentant le sédiment initial, ont montré une augmentation de ces modifications avec la profondeur dans la carotte. Cette évolution ainsi que les assemblages minéralogiques décrits suggèrent, suite à une première phase de diagénèse, l'altération du sédiment initial par un fluide dont l'influence augmente avec la profondeur.

L'objectif de cette deuxième partie de l'étude, a été de déterminer l'origine de ce fluide d'altération. Suite à l'étude des compositions analysées dans les fractions lixiviées et résiduelles des différents types de sédiments, plusieurs observations et hypothèses ont pu être mises en évidence :

- (1) Lors du processus de lixiviation avec une solution de 1M HCl, la phase authigène principalement extraite du sédiment GC50 est l'apatite ; alors qu'aucune phase n'a efficacement été lessivée du sédiment de référence. Les oxydes Fe et/ou Mn et les zéolites, minéraux authigènes également décrits dans le sédiment GC50, n'ont pas ou peu été extraits, et sont donc essentiellement présents dans la phase résiduelle.
- (2) Les compositions isotopiques en Sr mettent en évidence l'interaction du sédiment GC50 par un fluide de composition d'eau de mer, engendrant des modifications du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  aussi bien dans la fraction résiduelle que dans la fraction extraite. Les analyses isotopiques en Sr des fluides interstitiels présentent des valeurs identiques à celles de l'eau de mer, aussi bien dans les sédiments de référence que dans les sédiments GC50. Une part du Sr analysé dans la fraction extraite provient donc certainement du Sr adsorbé sur les minéraux en contact avec les fluides interstitiels constituant le sédiment.
- (3) Les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des sédiments de la carotte GC50, montrent un mélange entre la composition en Nd des sédiments de référence (en surface) et les valeurs du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de l'eau de mer actuelle (à la base). L'alignement des échantillons GC50 entre ces deux pôles montre tout d'abord que les sédiments pris comme

référence représentent bien le sédiment initial de la carotte GC50 ; mais suggère également que ce sédiment a été altéré par un fluide de composition d'eau de mer dont l'influence augmente avec la profondeur dans la carotte. Les rapports eau/roche calculés à partir des compositions isotopiques du Nd, en supposant que les sédiments GC50 ont été formés par interaction du sédiment initial avec une eau de mer, montrent que les variations isotopiques observées dans le sédiment altéré résultent de l'apport de larges volumes de fluides à toutes les profondeurs de la carotte. On observe toutefois une diminution des rapports eau/roche en remontant dans la colonne sédimentaire qui, corrélée aux variations du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , suggère l'altération du sédiment initial par un fluide ascendant présentant une composition d'eau de mer. Le contexte général de l'aire d'étude laisse donc supposer que ces données peuvent être expliquées par la présence d'une décharge de fluide hydrothermal de basse température au sein de la carotte GC50. Cette hypothèse est confirmée par les spectres des Terres Rares, identiques à ceux de l'eau de mer pour la fraction extraite du sédiment GC50, et donc caractéristiques des dépôts formés par interaction avec un fluide d'origine hydrothermale de basse température.

- (4) Les analyses des TR permettent d'obtenir des informations supplémentaires, notamment sur les phases porteuses. Ainsi, le fort enrichissement en TR dans la fraction GC50 extraite, comparé aux sédiments de référence, suggère que les apatites représentent la phase qui piège majoritairement ces éléments traces. Cette forte capacité d'absorption, associée aux larges volumes de fluide en contact avec le sédiment, explique l'enrichissement en TR, malgré leurs très faibles teneurs dans l'eau de mer.
- (5) Les variations des anomalies en Ce et Eu, au sein de la carotte, représentent un argument supplémentaire de l'altération du sédiment GC50 par un fluide ascendant présentant une composition d'eau de mer. L'augmentation de l'anomalie négative en Ce avec la profondeur dans la colonne sédimentaire montre en effet que les échanges avec le fluide, et donc l'empreinte d'une eau de mer, diminuent en remontant dans la carotte. De même, la diminution de l'anomalie positive en Eu traduit l'altération de plus en plus importante avec la profondeur de la phase porteuse de cet élément, ici supposé comme étant la zéolite.
- (6) De fortes anomalies positives en Y sont, comme l'anomalie en Ce, héritées de l'eau de mer. Il en résulte des rapports Y/Ho très élevés malgré le piégeage préférentiel du Ho par les oxydes Mn/Fe observés en grandes quantités dans le sédiment GC50. Notons

que les deux échantillons à 2 cm et 100 cm bsf, constituant respectivement un nodule et un encroûtement non induré d'oxydes Mn/Fe, présentent une chimie particulière due à leurs fortes teneurs en oxyhydroxides.

L'utilisation de traceurs géochimiques a donc permis de mettre en évidence l'altération du sédiment initial par un fluide ascendant de composition d'eau de mer qui, étant donné le contexte particulier de la zone d'étude, peut être assimilé à la décharge d'un fluide hydrothermal de basse température. Lors de sa circulation dans la croûte, ce fluide de basse température aurait très peu altéré le basalte et ainsi conservé sa composition d'eau de mer.







## **QUATRIÈME PARTIE**

---

### **SPÉCIATION DU NICKEL DANS LES OXYDES DE MANGANÈSE MARINS**



## Chapitre I Présentation de l'étude

De nombreux oxydes de manganèse sont présents dans la zone d'étude Ticoflux, soit sous la forme de nodules souvent décrits à l'interface avec l'eau de mer, soit sous forme d'encroûtements plus ou moins indurés (Fisher et al., 2002). Ces nodules et encroûtements présentent des signatures géochimiques contrastées (spectres des Terres Rares, teneurs en éléments traces) suggérant des origines variées (Bodeï, rapport de DEA, 2004).

Les oxyhydroxydes Mn, constituant l'encroûtement non induré présent à 100 cm bsf dans la carotte GC50 (noté 50GCC dans l'article n°3), présentent une structure particulière au MET (article n°1). Ils forment des concrétions de 5 à 25  $\mu\text{m}$  de diamètre présentant une zonation minéralogique systématique, avec un changement de taille et de morphologie des particules d'oxydes, du centre à la périphérie de ces structures.

L'intérêt d'étudier plus particulièrement cet encroûtement d'oxydes Mn repose sur plusieurs points. Il présente une composition isotopique en Sr et une forte anomalie négative en Ce identiques à celle de l'eau de mer (article n°2), suggérant que sa formation est, au moins en partie, liée à la remontée des fluides hydrothermaux mis en évidence dans la carotte GC50. Cependant, ses teneurs élevées en Ni (6 333 ppm) et son spectre des Terres Rares montrent une origine probablement plus complexe, pouvant faire intervenir des réactions diagénétiques. D'un point de vue minéralogique, les microstructures observées sont constituées d'un mélange d'oxydes Mn identifiés comme étant de la vernadite et de la todorokite (article n°1).

L'objectif de cette troisième partie est de déterminer le mécanisme de formation des oxydes Mn en milieu marin, ainsi que la distribution et la spéciation du Ni dans leurs structures.

### I.1 Origine des métaux associés aux dépôts métallifères marins

Les oxyhydroxydes Mn des dépôts marins ont souvent été décrits comme associés à de fortes concentrations en Ni et Cu (Buser et Grütter, 1956 ; Burns et Burns, 1977, 1978 ; Usui, 1979 ; Usui et al., 1997 ; Banerjee et al., 1999). D'où provient cet enrichissement en métaux

traces dans les eaux interstitielles des sédiments pélagiques marins, menant à leur piégeage dans les oxydes Mn ?

Les observations au MEB de nodules et encroûtements marins ont permis de mettre en évidence l'association courante des oxydes Mn avec des débris biogènes, correspondant essentiellement à des tests siliceux de radiolaires et diatomées (Burns et Burns, 1978a,b ; Banerjee et al., 1999). Or, la silice biogène est une source possible d'enrichissement en Ni et Cu, dans les nodules de manganèse marins (Burns et Burns, 1978a). Boström et al. (1973, 1974) ont montré que la silice dérivée des tests de radiolaires, et constituant les boues siliceuses associées aux nodules métallifères, est significativement enrichie en Ni et Cu, probablement sous la forme de complexes organiques stables Ni (II) et Cu (II). Les réactions diagénétiques au sein du sédiment, engendrant la dissolution de la silice biogène, permettent alors la libération des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  en solution (Burns et Burns, 1978a). La précipitation d'oxydes Mn en présence de ces cations divalents dissous, peut ainsi expliquer les corrélations positives Mn-Ni-Cu observées dans la plupart des nodules et croûtes de manganèse marins (Buser et Brütter, 1956 ; Burns et Burns, 1978 ; Usui, 1979 ; Usui et al., 1997 ; Banerjee et al., 1999).

## **I. 2 La spéciation du Ni dans les oxyhydroxydes Mn : données expérimentales.**

La todorokite et la birnessite, composants majeurs des nodules de manganèse marins, constituent une ressource potentielle en éléments métalliques (Buser et Grütter, 1956 ; Burns et Burns, 1977, 1978a ; Usui, 1979 ; Usui et al., 1997 ; Banerjee et al., 1999). Un grand intérêt a donc été porté sur leur étude, durant ces 30 dernières années. Des connaissances précises de leur structure et de leur chimie sont nécessaires pour mieux comprendre leur mode de formation et les mécanismes par lesquels ces minéraux piègent les métaux traces. Les études ont essentiellement porté sur des oxydes Mn synthétisés expérimentalement, car des investigations minéralogiques et chimiques détaillées sont facilitées par l'étude d'échantillons de haute cristallinité et libres d'impuretés, qu'on ne trouve que très rarement dans les matériaux naturels (Giovanoli et al., 1970; Takematsu et al. 1984, Golden et al., 1986, 1987 ; Chen et al., 1996 ; Ching et al., 1999 ; Luo et al., 1999).

## I. 2a) La synthèse de birnessite hexagonale

La birnessite à symétrie hexagonale est la plus rencontrée dans la nature. Sa synthèse est obtenue par transformation, sous conditions acides, de busserite à symétrie orthogonale enrichie en  $\text{Na}^{2+}$  (Giovanoli et al., 1970a ; Glover, 1977 ; Silvester et al., 1997).

La busserite synthétique possédant des ions  $\text{Na}^+$  échangés, appelée NaBu, contient deux couches d'eau lui conférant une périodicité caractéristique de 10 Å le long de l'axe c. Ce feuillet a une maille élémentaire orthogonale avec  $a = 5.23$  et  $b = 2.85$  Å, et ne présente pas de sites vacants (Figure IV-1). La composition moyenne de la NaBu est  $\text{Na}_{0.30}(\text{Mn}_{0.69}^{\text{IV}}\text{Mn}_{0.31}^{\text{III}})\text{O}_{\approx 2}$ . Sa déshydratation conduit à la formation d'une structure monoclinique à un feuillet (7 Å) de Na-birnessite (NaBi), présentant les paramètres de maille  $a = 5.173$ ,  $b = 2.850$ ,  $c = 7.342$  Å, et  $\beta = 103.2^\circ$ , et de composition chimique moyenne  $\text{Na}_{0.30}\text{Mn}_{0.05}^{2+}(\text{Mn}_{0.74}^{4+}\text{Mn}_{0.21}^{3+}\text{V}_{0.05})\text{O}_{\approx 2}$ , où V désigne les sites vacants.

De la birnessite enrichie en  $\text{H}^+$  (HBi) peut être directement obtenue en équilibrant une suspension de NaBu sous conditions acides. L'espèce synthétisée à pH 5, de composition chimique  $\text{Mn}_{0.055}^{2+}\text{Mn}_{0.112}^{3+}(\text{Mn}_{0.722}^{4+}\text{Mn}_{0.111}^{3+}\text{V}_{0.167})\text{O}_{1.67}(\text{OH})_{0.33}$ , présente les paramètres de maille élémentaire  $a = 2.848$ ,  $c = 7.19$  Å,  $\gamma = 120^\circ$  (Drits et al., 1997a). Contrairement à NaBu et NaBi, les feuillet de HBi ont une symétrie hexagonale et contiennent une quantité considérable de sites vacants octaédriques (Figure IV-1).

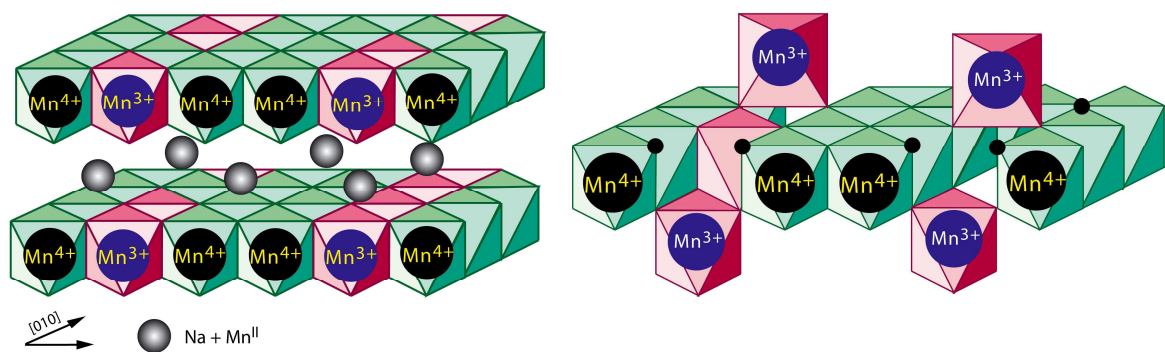


Figure IV-1 : Structures idéales de la busserite tricinclique enrichie en  $\text{Na}^+$  (NaBu, à gauche), et de la birnessite hexagonale enrichie en  $\text{H}^+$  (HBi, à droite). Les atomes d'oxygène et les molécules d'eau ne sont pas représentés (d'après Manceau et al., 1997).

La transformation de NaBu en HBi comprend deux étapes (Figure IV-2) :

- lors de la première étape, qui s'effectue rapidement, une partie du  $\text{Na}^+$  interfoliaire présent dans la NaBu est échangé avec du  $\text{H}^+$  en solution. Simultanément, environ 1/3 des

cations  $Mn^{3+}$  contenus dans les feuillets octaédriques se dismutent en  $Mn^{2+}$ , selon la réaction :  $2Mn_{feuille}^{3+} \rightarrow Mn_{feuille}^{4+} + Mn_{feuille}^{2+} \rightarrow Mn_{feuille}^{4+} + V + Mn_{aq}^{2+}$ , avec le  $Mn^{2+}$  qui migre dans la solution (deux premiers schémas de la Figure IV-2). Suite à cette première transformation, la formule des cristallites obtenues est de type :

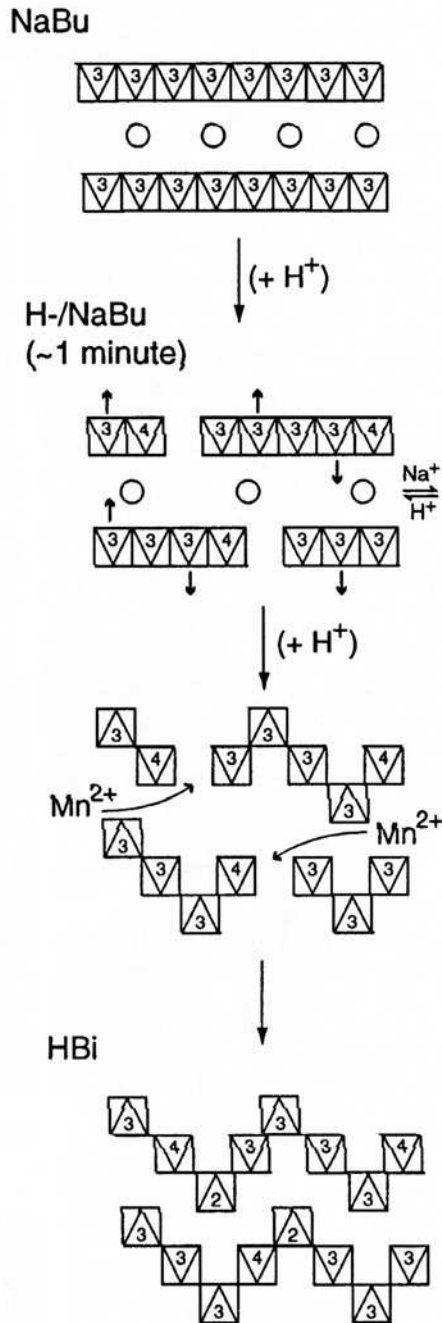
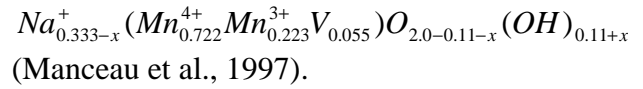


Figure IV-2 : Représentation schématique des échanges cationiques ayant lieu dans les feuillets et dans les espaces interfoliaires des espèces synthétisées, lors de la transformation de NaBu en HBi à pH 5 (d'après Silvester et al., 1997).

- un processus d'échange plus lent a ensuite lieu, au cours duquel le reste du  $Na^{2+}$  interfoliaire est désorbé et libéré dans la solution, alors que du  $Mn^{2+}$  est réadsorbé au-dessus ou en-dessous des sites vacants des feuillets octaédriques, avec des quantités dépendantes du pH (schéma trois Figure IV-2). A pH = 5 tous les cations  $Mn^{2+}$  sont réadsorbés, alors qu'à pH = 2 aucune réadsorption n'a lieu. Associée à ce second processus d'échange, environ la moitié des atomes  $Mn^{3+}$  restant dans le feuillet octaédrique migre dans l'espace interfoliaire et se place au-dessus ou en-dessous des nouveaux sites vacants formés (schéma quatre de la Figure IV-2).

D'après des données EXAFS, Silvester et al. (1997) ont montré que les réseaux de sites vacants dans la HBi finale sont essentiellement restreints toutes les trois rangées de cations. Cette distribution semble être héritée de la distribution initiale du  $Mn^{3+}$  dans la NaBu et la NaBi (Figure IV-1). De plus, la densité des sites vacants, à l'intérieur de ces rangées, est proche de 50%, correspondant à une densité de sites vacants

totale dans les feuillets de 1/6 du total des sites Mn (Silvester et al., 1997, Manceau et al., 1997).

Il est probable que la migration des ions Mn à faible valence et l'échange du  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$ , dans l'interfeuille, soient des facteurs qui contribuent au changement de symétrie entre la NaBi triclinique et la HBi hexagonale. De plus, la modification de structure qui a lieu à faible pH engendre deux principaux effets qui fournissent une situation énergétique plus favorable.

Premièrement, la suppression de Mn à faible valence dans le feuillet allège la déformation stérique associée à la présence de rangées d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  (effet Jahn-Teller<sup>1</sup>). Deuxièmement, la formation d'atomes Mn liés au feuillet octaédrique par trois sommets (TC-sharing) engendre une structure interfoliaire qui stabilise à 7 Å la distance entre les feuillets de la HBi.

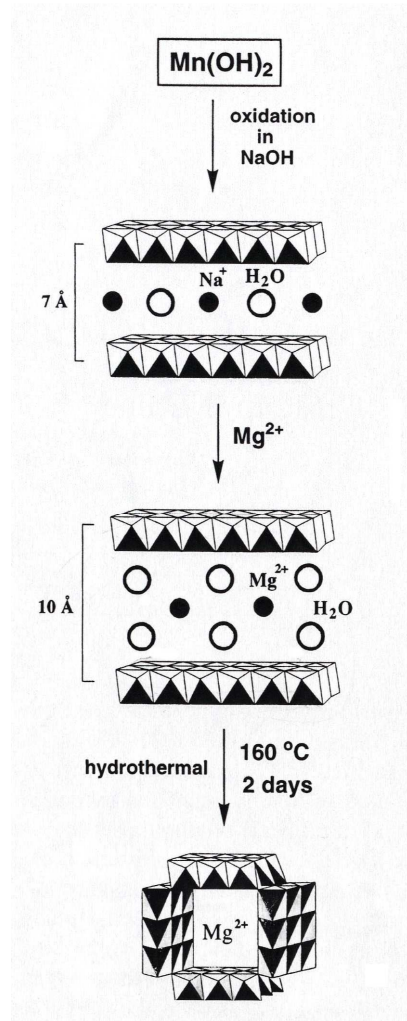


Figure IV-3 : Schéma général du processus de synthèse de Mg-todorokite (d'après Ching et al., 1999).

#### I. 2b) La synthèse de todorokite

Les todorokites synthétiques ont beaucoup été étudiées pour leur utilisation potentielle dans les catalyses hétérogènes et les batteries au lithium rechargeables, grâce aux propriétés que leurs confèrent leur structure en tunnel microporeuse (Ching et al., 1999). La formation expérimentale de todorokite synthétique nécessite une procédure en deux étapes (Figure IV-3; Golden et al., 1986 ; Ching et al., 1999 ; Luo et al., 1999).

Tout d'abord, la Na-birnessite (phylломanganate à 7 Å enrichi en  $\text{Na}^+$ ) est synthétisée par oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  en milieu alcalin ( $\text{NaOH}$  aqueux concentré). Le  $\text{Na}^+$  interfoliaire est ensuite remplacé par du  $\text{Mg}^{2+}$ , par échange d'ions dans une solution de  $\text{Mg(NO}_3)_2$  aqueux. Le matériel qui en résulte (Mg-buserite) préserve la structure lamellaire

<sup>1</sup> La configuration électronique des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  est différente. Dans le cas du cation  $\text{Mn}^{4+}$ , celle-ci est symétrique et conduit à une configuration stabilisée dans un environnement octaédrique régulier. En revanche, pour les cations  $\text{Mn}^{3+}$ , deux configurations sont possibles (haut spin et bas spin). L'occupation asymétrique des orbitales conduit à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette stabilisation par une baisse de symétrie entraîne une distorsion des sites octaédriques du cation  $\text{Mn}^{3+}$  (quatre distances  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  courtes et deux longues) connue sous le nom d'effet Jahn-Teller.



du feuillet mais présente un espace interfoliaire qui augmente à 10 Å, dû à l'introduction d'une deuxième couche de molécules d'eau. Cet espacement est nécessaire pour l'introduction de chaînes triples d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ , qui formeront les « murs » de la structure en tunnel de la future todorokite.

La deuxième étape est le traitement hydrothermal de la Mg-buserite, autoclavée à 160°C pendant un à deux jours, permettant la transformation des feuillets en structure tunnel, et formant ainsi de la Mg-todorokite (tectomanganate à 10 Å enrichi en  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Les différentes synthèses de todorokite diffèrent essentiellement par le mode de préparation de la birnessite précurseur, et par le mode de chauffage lors du traitement hydrothermal. Suite à l'utilisation de différentes procédures de synthèse, Liu et al. (2005) ont abouti à la formation de Na-birnessites présentant des degrés de cristallinité variés. Ils ont ainsi pu mettre en évidence que, suite au traitement hydrothermal, la cristallinité de la todorokite obtenue dépend de celle de la Na-birnessite initiale.

De plus, de nombreux ions compensateurs autres que le Mg ont été utilisés comme dopants dans la structure de la buserite, afin de déterminer si la taille de l'ion incorporé peut contrôler les dimensions des tunnels du tectomanganate synthétisé. Feng et al. (1998) ont inséré des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , et  $\text{Ba}^{2+}$  dans la structure de la birnessite précurseur (notée NaBi), par traitement avec des solutions de LiCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{BaCl}_2$ , respectivement. Les DRX des échantillons obtenus (Li-Bi, K-Bi, Mg-Bi et Ba-Bi) montrent que la structure en feuillet est conservée suite à l'échange ionique, avec cependant des espaces interfoliaires qui varient (7.1, 7.2, 9.7, et 7.0 Å, respectivement) en fonction de la taille de l'ion incorporé. Ceci indique que l'insertion des ions dans la structure s'effectue de manière topotactique. Suite au traitement hydrothermal des différentes phases obtenues, Feng et al. (1998) ont pu observer qu'en fonction de la nature de l'ion incorporé dans la structure de la birnessite précurseur, les oxydes Mn synthétisés peuvent présenter des structures variées. Des observations similaires ont été faites par Luo et al. (1999), lors de l'utilisation des éléments Ca, Sr et Ba comme ions dopants. L'échange du  $\text{Na}^+$  interfoliaire dans la NaBi par ces ions produit une buserite instable rapidement retransformée en birnessite après séchage, ne permettant pas de synthétiser de la todorokite, après traitement à haute température.

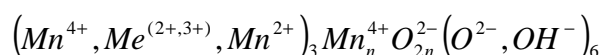


Figure IV-4 : Image MET de todorokites synthétiques. On observe des fibres étendues à partir d'une structure centrale ayant conservé la morphologie de la birnessite précurseur formée de plaquettes de fibres enchevêtrées (d'après Feng et al., 2004).

Ces expériences montrent que seule l'utilisation du cation hydraté  $Mg^{2+}$  comme ion dopant permet la formation d'un phylломanganate à 10 Å (buserite) par l'ajout d'une couche de molécules d'eaux entre les feuillets octaédriques (Golden et al., 1986 ; Feng et al., 1995) ; puis sa transformation en todorokite, après traitement hydrothermal. Les todorokites synthétiques obtenues présentent des spectres DRX identiques à ceux des todorokites naturelles (pic majeur caractéristique à environ 9.6 Å ; Feng et al., 2004). Leur observation, au MET, révèle des fibres de longueurs variables qui s'étendent à partir d'une matrice centrale formée de

plaquettes de fibres enchevêtrées, de forme similaire à celle de la birnessite précurseur (Figure IV-4; Golden et al., 1986 ; Feng et al., 2004).

La structure en tunnel de la todorokite a été observée et confirmée par des observations METHR (Chukhrov et al., 1979b ; Turner et Buseck, 1981), aussi bien sur des échantillons naturels que sur les produits résultant du traitement hydrothermal de Mg-buserite décrit ci-dessus. Ces images METHR montrent un désordre dans la direction  $a^*$  de la structure des todorokites, la largeur des tunnels étant composée de l'alignement d'un nombre varié ( $n = 2$  à 9) de  $[Mn^{4+}O_6]$  partageant leurs arrêtes. En revanche, dans la direction  $c^*$ , les murs sont toujours constitués de 3 octaèdres  $[(Mn^{4+}, Me^{(2+,3+)}, Mn^{2+})(O^{2-}, OH^-)_6]$ , avec  $Me^{(2+,3+)}$  représentant des cations de transition tels que  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . Il en résulte un espace constant de 1 nm entre les feuillets, dans le plan (100) (Figure IV-6b). Les toits et les murs des tunnels sont connectés par des liaisons entre les sommets des chaînes octaédriques. D'après Lei (1996), la formule chimique de la structure d'un tunnel peut ainsi être écrite :



Malgré le désordre possible de la structure de la todorokite, parallèlement à l'allongement des feuillets octaédriques du phylломanganate précurseur (direction  $a^*$ ), les dimensions de tunnels [3x3] sont les plus couramment observées.

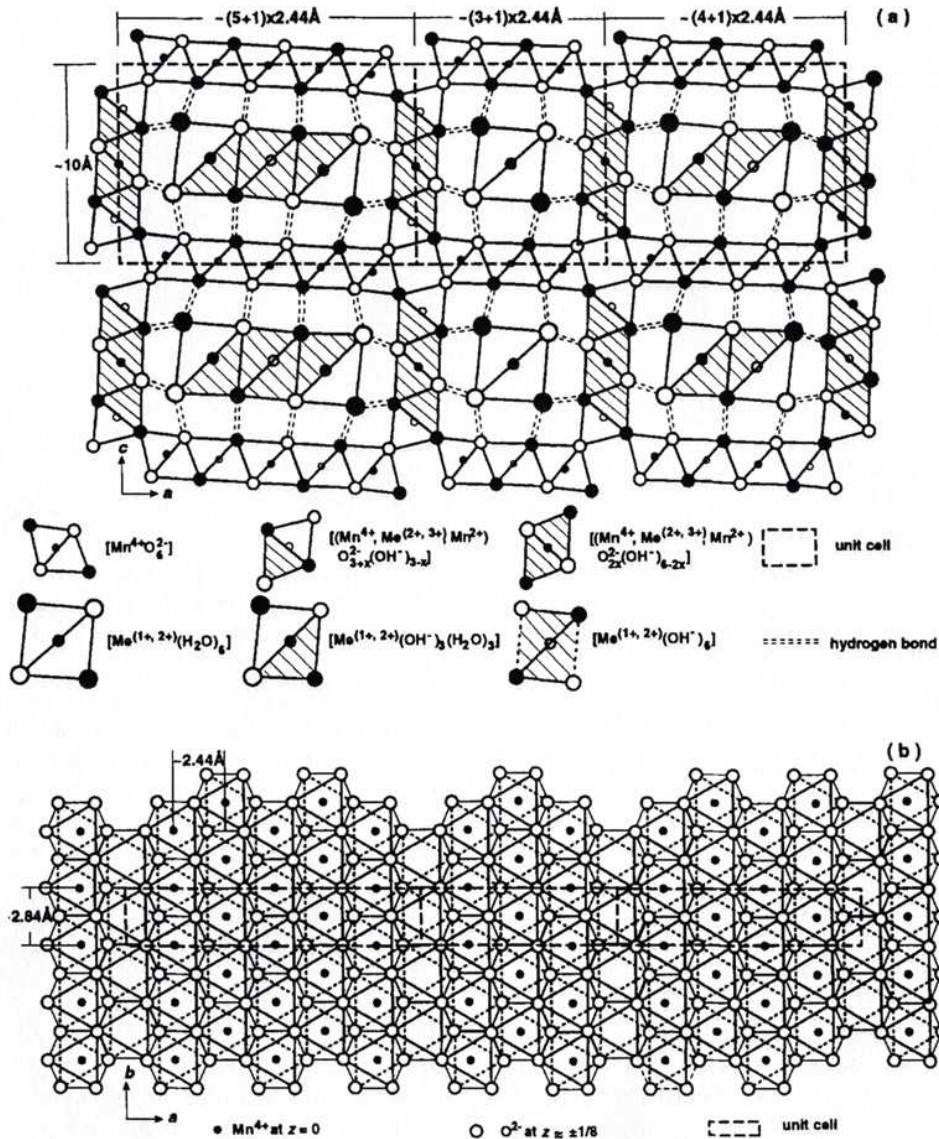


Figure IV-5 : Modèle général de la structure cristalline des todorokites naturelles et synthétiques. a) projection [010] le long des tunnels. Les cercles remplis représentent les cations et leurs ligands à  $y = 0$ , et les cercles vides ceux à  $y = \frac{1}{2}$ .  $Me(2+,3+)$  = métaux de transition, tels que  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , alors que  $Me(1+,2+)$  = cations alcalins et alcalino-terreux tels que  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$ .  $0 \leq x \leq 3$ . b) Projection selon l'axe [001]. L'arrangement des cations et de leurs ligands dans les murs du tunnel est similaire à celui des ions  $Mn^{4+}$  et  $O^{2-}$  dans les toits, avec  $n = 3$  (d'après Lei, 1996).

La distance moyenne entre deux ions  $Mn^{4+}$  ou entre un site vacant et le cation  $Mn^{4+}$  le plus proche, dans le toit du tunnel, est d'environ 2.44 Å dans la direction  $a^*$ . En revanche, la distance interatomique Mn-Mn moyenne entre deux octaèdres constituant les rangées de cations, dans la direction  $b^*$ , est de 2.84 Å (Figure IV-5; Post et Bish, 1988 ; Stouff et Boulègue, 1988, 1989). Ce nombre est environ égal à 2.44 Å divisé par  $\sin(60^\circ)$ , indiquant une distribution hexagonale des ions  $Mn^{4+}$  dans les toits des tunnels, similaire à celle observée dans les feuillets des phyllomanganates précurseurs. A cause de la symétrie d'ordre trois des feuillets octaédriques, trois orientations de tunnels sont possibles, à  $120^\circ$  les unes des autres.

Ceci est en accord avec les observations MET de la todorokite synthétique montrant des empilements de feuillets dans lesquels les tunnels, dans un feuillet donné, sont tous orientés dans une seule direction, mais présentent une rotation de  $120^\circ$  par rapport aux tunnels des autres feuillets (Golden et al., 1986 ; Feng et al., 2004). Il en résulte un réseau de tunnels maclés à  $120^\circ$ , formant une structure en quadrillage également commune dans les todorokites naturelles (Figure IV-6a; Chukhrov et al., 1979 ; Arrhenius et Tsai, 1981 ; Turner

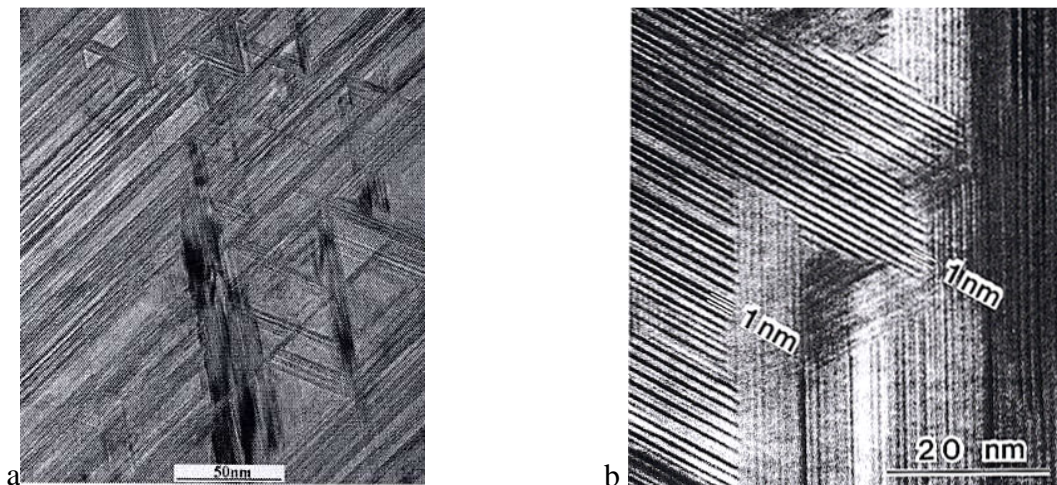


Figure IV-6 : Images METHR de fibres de todorokites synthétiques, observées dans le plan [100] de la structure. (a) structure en quadrillage des tunnels orientés à  $120^\circ$  les uns des autres (d'après Feng et al., 2004) (b) dimension des tunnels formés ici de trois octaèdres (1 nm) (d'après Golden et al., 1987) et Buseck, 1981).

### I. 2c) Spéciation des métaux dans la structure des oxydes synthétiques

La spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) est une des techniques utilisées, depuis une dizaine d'années, pour affiner les connaissances sur la structure chimique des oxydes de manganèse, et déterminer l'environnement atomique local des éléments traces dans ces matrices solides (Potter et Rossman, 1979 ; Manceau et al., 1987 ; Manceau et Combes, 1988 ; Stouff et Boulègue, 1988 ; Manceau et al., 1992, 2002a, 2007).

#### i Spéciation dans la structure des phyllo-manganates

Dans les environnements riches en métaux traces, les birnessites hexagonales naturelles ont tendance à sorber les cations hydrolysables dans leur interfeuillet, et de les retenir au niveau des sites vacants pour compenser le déficit de charge local. Quand le cation

est trop gros pour entrer dans le site octaédrique (e.g.,  $^{VI}Zn^{2+}$ ,  $^{VI}Co^{2+}$ ), ou qu'il est tétraédriquement coordonné (e.g.,  $^{IV}Zn^{2+}$ ), il reste dans l'interfeuille et se lie avec les trois oxygènes sousaturés du site vacant octaédrique, formant un complexe lié par trois sommets (a triple corner-sharing complex (TC), Silvester et al., 1997 ; Manceau et al., 2000, 2002b, 2003 ; Leroux et al., 2001 ; Matocha et al., 2001 ; Lanson et al., 2002 ; Marcus et al., 2004 ; Toner et al., 2006). Si les cations sont octaédriques et que leur taille est similaire à celle des sites du feuillet (e.g.  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ), alors ils peuvent entrer dans les sites Mn vacants (Manceau et Charlet, 1992 ; Manceau et al., 1997).

Grâce à l'étude approfondie de phyllo-manganates synthétisés au contact avec une solution de  $Ni(NO_3)_2$ , trois complexes de surface avec l'ion  $Ni^{2+}$  ont été mis en évidence: un complexe porté par les arêtes (edge-sharing complex) dans les sites Mn du feuillet octaédrique ( $^E Ni$ ) ; un complexe lié par trois sommets (triple-corner sharing complex) dans l'interfeuille, au-dessus ou en-dessous des sites Mn vacants ( $^{TC} Ni$ ) ; et un complexe lié par deux sommets (double-corner sharing complex) sur les bords des feuillets octaédriques ( $^{DC} Ni$ ) (Figure IV-7).

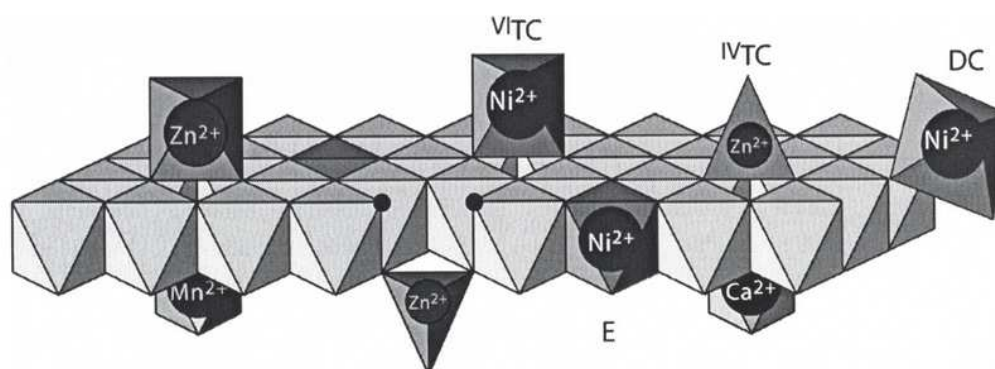


Figure IV-7 : Représentation du mécanisme d'incorporation du Ni et Zn dans la birnessite hexagonale. On observe que le déficit de charge du feuillet, restant après la sorption de Ni ou Zn d'un côté du site vacant, peut être compensé par des protons (petits ronds noirs), du calcium ou du  $Mn^{2+}$  (Silvester et al., 1997). (d'après Manceau et al., 2007).

Suite à des analyses EXAFS, Manceau et al. (2007) ont déterminé les proportions de chacun de ces complexes dans des birnessites hexagonales terrestres. Ils ont conclu de leurs observations que les complexes  $^{DC} Ni$  sont <10% du Ni total et, qu'en moyenne, environ  $\frac{1}{4}$  du Ni est incorporé dans les sites E et  $\frac{3}{4}$  dans les sites TC. Cette répartition du Ni, entre les sites du feuillet et ceux de l'interfeuille, est influencée par la nature et la concentration de toutes les espèces interfoliaires. Par exemple, quand un  $^{TC} Ni$  fait face à du sodium de l'autre côté du site vacant, la faible résistance de la liaison Na-O ne peut pas empêcher le Ni de migrer dans

le site vacant. Au contraire, quand un site vacant est fermé de chaque côté par des cations divalents, ou un cation divalent et deux protons, le déficit de charge local est entièrement équilibré et la configuration est stable. Par conséquent, le rapport  $^E\text{Ni}/^{TC}\text{Ni}$  dans un échantillon peut-être un bon indicateur du pH, et de la composition de la solution et de l'interfeuillet. En environnement marin, la birnessite hexagonale devrait comporter une forte proportion de complexes  $^E\text{Ni}$  car l'eau de mer est alcaline (pH ~ 8.3) et la concentration en métaux alcalins (Na, K) est élevée (Manceau et al., 2007).

## ii Spéciation des métaux dans la structure des todorokites

Burns et Burns (1979) ont proposé que les cations les plus larges tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ainsi que les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  occupent l'intérieur des tunnels. Ceci a été confirmé par les investigations de Post et Bish (1988) sur des todorokites naturelles, montrant que les tunnels 3x3 sont essentiellement remplis par des octaèdres  $[\text{Me}^{(1+,2+)}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , avec  $\text{Me}^{(1+,2+)}$  correspondant à des cations alcalins et alcalino-terreux (Figure IV-5). Le nombre d'octaèdres dans le tunnel augmente avec le nombre  $n$  d'octaèdres formant le toit. Si les positions des cations dans le tunnel sont toutes occupées, le rapport molaire  $\text{Me}^{(1+,2+)}/(\text{Mn}+\text{Me}^{(2+,3+)})$  est alors  $(n-2)/(n+3)$ , égal ou supérieur à  $1/6$  puisque la moyenne du nombre  $n$  est égal ou supérieur à 3 (Figure IV-5). Les analyses des échantillons synthétiques et terrestres montrent cependant une gamme de rapports compris entre 0.3/6 et 0.7/6 (Ostwald, 1986 ; Post et Bish, 1988), indiquant que généralement moins de 70% des positions des cations dans les tunnels sont remplies. Les sites vacants ainsi mis en évidence peuvent être causés par la substitution d'un cation divalent pour deux cations monovalents, déjà observée lors d'échanges de cations dans les todorokites synthétiques (Usui, 1979), ou par la présence de larges cations tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  qui requièrent de plus hauts degrés de coordination.

D'après le modèle général de la structure des todorokites proposé par Lei (1996), les éléments métalliques se trouveraient essentiellement dans les murs des tunnels. Cependant, des travaux antérieurs, basés sur des données cristallographiques (Post et Bish, 1988), suggèrent que les ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  occupent essentiellement les sites en bordure des chaînes octaédriques (complexe  $^{DC}\text{Ni}$ ) formant indifféremment les toits ou les murs des tunnels.

Afin de connaître les proportions de métaux incorporées, Burns et Burns (1978) ont suggéré que le rapport métaux traces/  $Mn^{4+}$  dans les todorokites marines est égal au rapport  $Mn^{2+}/Mn^{4+}$  dans les todorokites terrestres (0.15-0.26 ; Frondel et al., 1960 ; Levinson, 1960 ; Straczek et al., 1960), puisque les cations de transition divalents tels que  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  peuvent rapidement remplacer les ions  $Mn^{2+}$ . Ces rapports sont similaires aux rapports  $(Co+Ni+Cu)/Mn$  analysés dans les nodules marins (Bonatti et al., 1972 ; Usui, 1979). Cependant, les valeurs de  $(Co+Ni+Cu)/Mn$  calculées sont souvent plus petites que les rapports molaires réels  $Me^{(2+,3+)}/Mn$  des todorokites constituant ces nodules. En effet, les nodules marins sont généralement constitués d'un mélange d'oxydes, de telle sorte que la todorokite est souvent associée à de la vernadite qui est plus pauvre en métaux (Lei et Boström, 1995). D'autre part, d'autres cations tels que  $Fe^{3+}$  et  $Zn^{2+}$  peuvent occuper une part des sites (Arrhenius et al., 1979). Enfin, l'incorporation des métaux dans les todorokites naturelles analysées n'est peut-être pas à son maximum.

## Chapitre II Article n°3

L'article n°3, publié dans la revue "Geochimica et Cosmochimica Acta", a été construit pour répondre aux questions suivantes : Quels sont les mécanismes de formation de la todorokite dans les dépôts marins formés en milieu sédimentaire ? Quelle est la structure et la composition chimique des différents types d'oxydes Mn présents dans ces dépôts ? Quelle est la répartition et la localisation du Ni dans ces différents oxydes Mn ?

La caractérisation structurale et chimique de chacune des phases d'oxydes Mn constituant le dépôt marin 50GCC, puis la spéciation du Ni dans leurs structures, ont été possibles grâce à la combinaison de techniques d'imagerie, d'analyse et de spectroscopie présentant une haute résolution spatiale et/ou structurale. Plus précisément, la morphologie des différentes phases d'oxydes Mn ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET), et leurs structures ont été déterminées grâce à la microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR), à la diffraction des rayons X (DRX et  $\mu$ -DRX) et à la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du Mn (Mn-EXAFS). La composition chimique de ces différentes phases Mn a ensuite été obtenue au MET par analyses EDX, et complétée par des données de micro fluorescence des rayons X ( $\mu$ -FRX) ; alors que la spéciation du nickel a été déterminée par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du Ni (Ni-EXAFS).



Article n°3

**Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments**

Sabine Bodei<sup>1</sup>, Alain Manceau<sup>2</sup>, Nicolas Geoffroy<sup>2</sup>, Alain Baronnet<sup>3</sup>, and Martine Buatier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Département de Géosciences, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon, France

<sup>2</sup> Environmental Geochemistry Group, LGIT, University J. Fourier and CNRS, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

<sup>3</sup> CRMCN, F-13288 Marseille 09, France

Corresponding author: Alain.Manceau@obs.ujf-grenoble.fr

Running Head: Formation of todorokite from vernadite

Index terms: todorokite, vernadite, birnessite, busserite, tectomanganate, phyllomanganate, nickel, speciation, ferromanganese nodule, marine sediment, topotaxy, EXAFS, SAED, TEM.

**Abstract**

Todorokite is considered to form from vernadite in nature and commonly concentrates nickel. However, this mineralogical transformation has never been imaged nor explained mechanistically, and its effect on the uptake of nickel has never been quantified at the molecular-level. We have characterized these reactions at the macroscopic, microscopic, nanoscopic and atomic scales in a marine manganese concretion by combining transmission electron microscopy, electron and X-ray microprobe analysis, powder and micro X-ray diffraction, and Mn and Ni K-edge EXAFS spectroscopy. The concretion was collected during the Ticoflux II expedition near the Nicoya Peninsula, Costa Rica, and is representative of Mn deposits in hemipelagic sediments. It consists of 5 to 25  $\mu\text{m}$  aggregates, shaped like sea-urchins, with a core of 7 $\text{\AA}$ -vernadite (1.0 wt. % Ni), a rim of 10 $\text{\AA}$ -vernadite (3.8 wt. % Ni), and an outermost region of todorokite fibers (1.9 wt. % Ni) that extend outwards. The crystallites of 7 $\text{\AA}$ -vernadite are single- to bi-layered, with hexagonal layer symmetry ( $a = b = 2.83 \text{ \AA}$ ), and an average structural formula of  $\text{Mg}_{0.161}^{2+} \text{Ca}_{0.010}^{2+} \text{K}_{0.016}^{+} [\text{Mn}_{0.902}^{4+} \text{Vac}_{0.083} \text{Ni}_{0.015}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The crystallites of 10 $\text{\AA}$ -vernadite contain 10 to 20 layers semi-coherently stacked in the  $ab$  plane and uniformly separated in the [001] direction by  $\sim 9 \text{ \AA}$  due to the intercalation of hydrated  $\text{Mg}^{2+}$  cations. The average structural formula of 10 $\text{\AA}$ -vernadite is  $\text{Mg}_{0.187}^{2+} \text{Ca}_{0.016}^{2+} \text{K}_{0.013}^{+} [\text{Mn}_{0.864}^{4+} \text{Vac}_{0.074} \text{Ni}_{0.062}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  if the layers contain vacancy sites, or alternately  $\text{Mg}_{0.202}^{2+} \text{Ca}_{0.018}^{2+} \text{K}_{0.014}^{+} [\text{Mn}_{0.613}^{4+} \text{Mn}_{0.320}^{3+} \text{Ni}_{0.067}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , if they contain  $\text{Mn}^{3+}$ . The average formula of todorokite is  $\text{Mg}_{0.178}^{2+} \text{Ca}_{0.013}^{2+} \text{K}_{0.019}^{+} [\text{Mn}_{0.612}^{4+} \text{Mn}_{0.356}^{3+} \text{Ni}_{0.032}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

A genetic model is proposed based on combining these new data with previously published results. The thermodynamically unstable 7 $\text{\AA}$ -vernadite transforms via dissolution-recrystallization to semi-ordered Mg-rich 10 $\text{\AA}$ -vernadite. Nickel is released from dissolved biogenic silica or reduced organic matter, and taken up mainly in the Mn layer of 10 $\text{\AA}$ -vernadite. Interlayer magnesium serves as a template to the further topotactic transformation of 10 $\text{\AA}$ -vernadite to todorokite. The dimension of the todorokite tunnels in the [001] direction is uniform and determined by the size of the hydrated  $\text{Mg}^{2+}$  ion (8.6  $\text{\AA}$ ). The tunnel dimension in the [100] direction depends on the density of  $\text{Mg}^{2+}$  in the interlayer and the superstructure of the phyllosulfate layer. If the parent phyllosulfate contains high amounts of  $\text{Mg}^{2+}$  (i.e., high layer charge), or  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  cations ordered following the  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  sequence as in synthetic triclinic birnessite, then the tunnel dimension is ideally 3 x 3

octahedral chain widths in both crystallographic directions. Otherwise, the tunnel dimension is incoherent in the [100] direction (i.e., T(3,*n*) tunnel structure), as has been observed in all natural todorokites. Natural todorokite is defective because the precursor natural phylломanganates either have a layer charge deficit below 0.33e per octahedral site, or rarely are triclinic birnessite. The abundance of Mg in seawater and its key role in converting phylломanganate to tectomanganate with T(3,*n*) tunnel structure explain why todorokite is common in marine ferromanganese oxides, and seldom present in terrestrial environments. The topotactic phase transformation described here is the only known route to todorokite crystallization. This implies that all natural todorokites may be authigenic because they are formed *in situ* from a phylломanganate precursor.

## 1. Introduction

The tectomanganate todorokite and the turbostratic phyllomanganate vernadite often are associated in ferromanganese oxides from marine (Burns and Burns, 1978a,b; Corliss et al., 1978; Siegel and Turner, 1983; Usui et al., 1986, 1997; Usui and Glasby, 1998; Banerjee et al., 1999; Buatier et al., 2004; Takahashi et al., 2007) and terrestrial environments (McKeown and Post, 2001). The two manganates generally are mixed on a fine scale that cannot be resolved either optically or by electron microprobe (Usui et al., 1997; Banerjee et al., 1999). Despite the lack of direct evidence, todorokite has long been suspected to form from vernadite (Burns and Burns, 1978b). Three varieties of vernadite can be distinguished on the basis on chemical and diffraction data: 7Å-vernadite, 10Å-vernadite, and Fe-vernadite (Ostwald, 1984; Varentsov et al., 1991; Manceau et al., 2007a,b). The first two varieties are one-water layer (7Å) and two-water layer (10Å) hydrates of the same type of mineral, each of which consists of octahedral Mn layers stacked vertically with a constant separation, but without three-dimensional (3D) periodicity. Their diffractograms have basal reflections at 7Å (001) and 3.5 Å (002) for the 7Å varieties and 10Å (001) and 5 Å (002) for the 10Å varieties. Two asymmetrical *hk0* reflections (or *hk* bands) at 2.40-2.45 Å and 1.41-1.42 Å are detected at higher diffraction angles, but no *hkl* reflections occur because the layers are stacked randomly without translational periodicity along the *c* direction (no 3D ordering, Giovanoli and Bürki, 1975; Holland and Walker, 1996; Drits et al., 1997; Villalobos et al., 2006). In contrast, the diffracting crystallites of Fe-vernadite are typically single layers and, therefore, do not have basal nor *hkl* reflections, only *hk0* reflections. In the last varieties, parallel Mn layers can be disrupted by epitaxial intergrowths of Fe oxide nanoparticles (Burns and Burns, 1975, 1979; Golden et al., 1988; Manceau and Combes, 1988; Varentsov et al., 1991; Manceau et al., 1992). In deep-sea ferromanganese nodules, todorokite typically is associated with 10Å-vernadite in Mn-rich layers that alternate with Fe-rich layers made of Fe-vernadite (Siegel and Turner, 1983; Banerjee et al., 1999; Hatta et al., 1999). Therefore, if todorokite forms from vernadite, it appears to be derived from the 10Å varieties. This hypothesis is corroborated experimentally by the formation of todorokite from busserite, a 3D-ordered analog to 10Å-vernadite (Giovanoli et al., 1975; Golden et al., 1986, 1987; Shen et al., 1993; Feng et al., 1995, 2004; Ching et al., 1999; Luo et al., 1999). Today, this is the only known route to synthesizing todorokite.

Vernadite and todorokite are of potential economic interest because they often contain several tenths to more than one weight percent of Co, Ni, Cu and other strategic metals, including platinum group metals and Rare Earth Elements (REE, Glasby, 2006). Therefore, a fundamental knowledge of the vernadite to todorokite transformation is critical to understanding the partitioning and distribution of trace metals in oceanic sediments for prospective exploration and mining activities. In metalliferous ferromanganese oxides, Ni is associated with 10Å-vernadite and todorokite, not Fe-vernadite (Burns and Burns, 1978b; Moore et al., 1981; Lei and Boström, 1995; Usui et al., 1997; Banerjee et al., 1999). Early investigators concluded that Ni is associated specifically with todorokite (Burns and Burns, 1977, 1978b), but at this time 10Å-vernadite was unknown and the X-ray reflections with  $d$  spacings of  $\sim 10$  Å and  $\sim 5$  Å were attributed to todorokite. Later, Ni was shown by electron microscopy to be concentrated in an unidentified 10-Å phase coexisting with todorokite in a Pacific nodule (Siegel and Turner, 1983). More recent investigations have not been compelling because analytical tools lacked spatial resolution (Banerjee et al., 1999).

The question remains as to how Ni is incorporated structurally in 10Å-vernadite and todorokite. In todorokite, Ni is thought to be substituted for Mn in octahedral sites at the edges of the triple chains (Fig.1, Post and Bish, 1988). Phyllosulfates offer more possibilities than tectomanganates for Ni uptake because they have a larger variety of chemical (layer vacancy, mixed valence) and structural (stacking faults, low dimensionality) defects. Also, the density of defects is higher than in tectomanganates, which means that phyllosulfates can incorporate more Ni, and in general trace metals, per unit weight. For example, the vernadite-like Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* (layer formula  $[\text{Mn}_{0.833}^{4+} \text{Vac}_{0.167}] \text{O}_2$ ) has a layer charge deficit ( $\sim 850$  meq/100g) eight to nine times higher than that of the smectite clay montmorillonite ( $\sim 100$  meq/100g) (Villalobos et al., 2006). The negative layer charge originating from the deficit of  $\text{Mn}^{4+}$  in the octahedral sheet can be balanced partly or totally by a substitutional cation at the vacant site (Vac) or an interlayer cation above it. The first compensation mechanism was described for Co and Ni (Manceau et al., 1997, 2007a,b), and the second for Ni, Zn, Pb, and Cu (Silvester et al., 1997; Morin et al., 1999; Matocha et al., 2001; Manceau et al., 2002a, 2007b). Interlayer cations may also occupy the empty tetrahedral cavity formed by three edge-sharing Mn octahedra, for example when the layer charge is due to  $\text{Mn}^{3+}$  for  $\text{Mn}^{4+}$  substitution (Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002a). Metal sorption on edge sites can be significant when the lateral dimension of the manganese layer is nanometric, as is mostly the case for natural phyllosulfates (Morin et

al., 2001; Villalobos et al., 2005; Takahashi et al., 2007). Yet another mechanism of Ni uptake is the insertion of a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  layer in the interlayer of a phyllosilicate, yielding a hybrid structure, with a  $c$  dimension of  $\sim 10 \text{ \AA}$  called asbolane (Chukhrov et al., 1980b,c; Manceau et al., 1987, 1992).

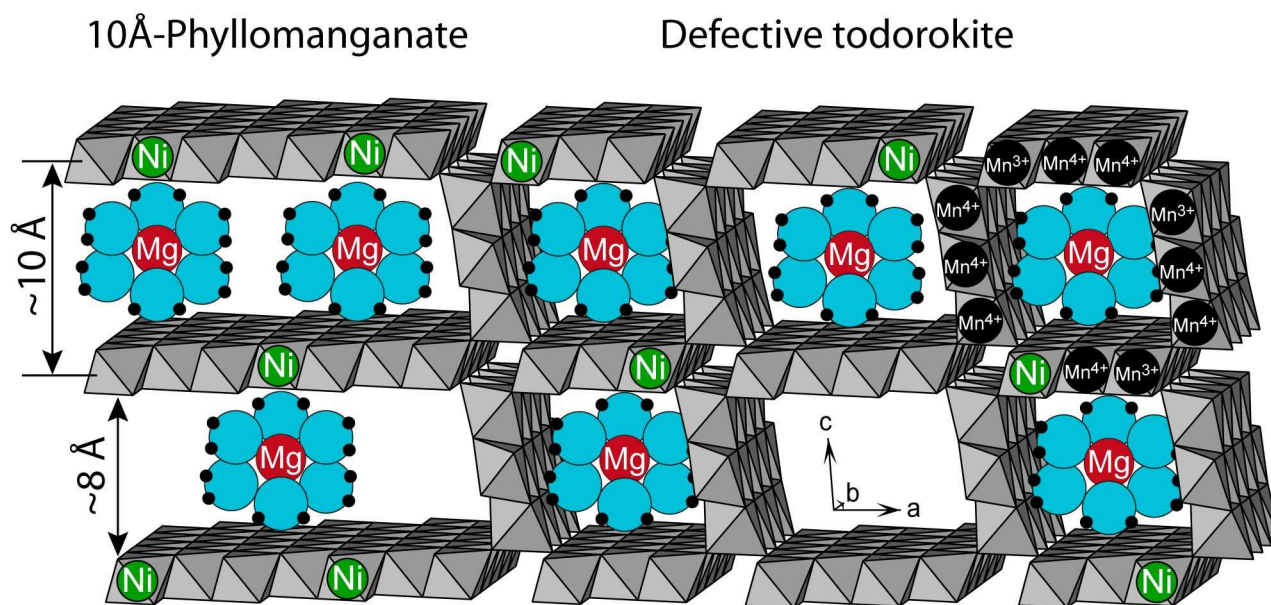


Fig. 1 : Schematic representation of the topotactic transformation of 10Å-phyllosilicate to todorokite. Tetravalent manganese cations likely occupy the central and edge sites of the triple chains from the todorokite framework, and the larger trivalent manganese and divalent nickel cations the edge sites, exclusively (Post and Bish, 1988; Post et al., 2003).

The goals of our study were to understand how todorokite forms and how Ni partitions in manganese oxides from hemipelagic sediments. The sample is from a buried hydrothermal manganese deposit discovered during the Ticoflux II expedition in 2002 (Fisher et al., 2003). These hydrothermal deposits are considered to be largely stable in deep marine sediments and, therefore, are regarded as palaeoceanographic indicators for past manganese mineralization (Usui et al., 1992; Harris et al., 2004). Here, evidence for post-depositional mineralogical and geochemical transformation have been obtained using a combination of imaging, analytical, mineralogical and spectroscopic techniques having high spatial or structural resolution. Specifically, the micromorphology of the manganese concretions was imaged by transmission electron microscopy (TEM), and their mineralogy determined by high-resolution TEM (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), powder and micro X-ray diffraction (XRD,  $\mu$ -XRD), and Mn K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. The chemical composition of the Mn phases was obtained by electron-probe energy dispersive spectroscopy (EDS) and synchrotron-based X-ray micro-

fluorescence ( $\mu$ -XRF), and the crystal chemistry of Ni was determined by Ni K-edge EXAFS spectroscopy.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Sample

Sample 50GCC was collected in a nonindurated Mn oxide layer (maximum thickness of 6 cm) at 3,150 m water depth and 100 cm below the sediment surface on the northwestern slope of the Dorado basaltic outcrop. This 100 m high active mount is located offshore Costa Rica near the Nicoya Peninsula (9°05.044 N - 87°05.929 W). The sample was stored at 4°C until further characterization. Part of the sample was air-dried and crushed in an agate mortar. From this part the < 20  $\mu$ m fraction was extracted by sieving for X-ray diffraction and chemical and spectroscopic analyses. An unperturbed fraction was impregnated in a Spurr resin following the methods of Elsass et al. (1998), cut with a diamond knife on an ultramicrotome, and mounted on carbon-coated Cu grids for electron microscopy. This resin has no Ni, as indicated by EDS and  $\mu$ -XRD analysis of a blank sample.

### 2.2 Methods

Powdered sample was ignited at 1000°C with lithium tetraborate, then dissolved in a glycolated solvent for chemical analysis (Samuel et al., 1985). Major elements were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES, Jobin-Yvon JY 70), and trace elements, including rare-earths, by inductively coupled plasma-mass spectrometry (VG Plasmaquad PG2+). The precision on all analyses is 5 %. Powder XRD patterns were recorded using a Bruker D5000 diffractometer equipped with a Kevex Si(Li) solid detector and CuK $\alpha$  radiation from 5 to 80° at a 0.04° 2 $\theta$  interval, using a 60 sec counting time per step. Two patterns were recorded, one from air-dried powder (Air-50GCC) and another from powder dehydrated in situ in vacuum (Vac-50GCC). For vacuum measurements, the sample was mounted in an Anton Paar TTK450 chamber evacuated to  $\sim 10^{-4}$  hPa residual pressure with a Varian V70 turbo-molecular pump. The sample was equilibrated for two hours at low pressure before collecting data. Micro-XRD,  $\mu$ -XRF and Mn K-edge EXAFS data were

recorded on the X-ray microprobe 10.3.2 at the Advanced Light Source (ALS), Berkeley (Marcus et al., 2004a). The  $\mu$ -XRD patterns were recorded in transmission with a Bruker 6000 CCD binned to 1024 · 1024 pixels at 17 keV incident X-ray energy. The two-dimensional XRD patterns were calibrated with corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and integrated to one-dimensional patterns with the Fit2d code (Hammersley et al., 1996). The powder Mn-EXAFS spectrum was measured in transmission mode and is the average of eight scans collected at separate locations with a 7 x 16  $\mu\text{m}^2$  beam. The Ni-EXAFS spectrum from a homogenous powder was measured in fluorescence-yield mode with a wide beam (300 x 150  $\mu\text{m}^2$ ) on beamline FAME at the European synchrotron radiation facility (ESRF), Grenoble (Proux et al., 2006). Details on the experimental procedures can be found elsewhere (Manceau et al., 2002b, 2007a). EXAFS data were analyzed by standard procedures (Teo, 1986).

The TEM observations and analyses were performed with a Jeol 1260 microscope operating at 120 kV (CCME laboratory, Université de Franche Comté, Besançon) and a Philips CM30 operating at 300 kV and equipped with an energy dispersive X-ray detector (CCM laboratory, Université de Lille 1). The EDS measurements were carried out in STEM mode using a square window of about 20 nm. Micro-chemical analyses were quantified by the method of Cliff and Lorimer (1975) using the following standards: natural andalusite for Al, natural jadeite for Na, natural wollastonite for Ca, synthetic forsterite for Mg, and synthetic fayalite for Fe. The HRTEM observations were performed on a JEOL 3010 microscope operating at 300 kV (CRMCN laboratory, Marseille). This microscope is equipped with objective pole pieces insuring a 2.1 Å point-to-point resolution of the images. Mechanical and charge drifts of the microtomed preparations were minimized by waiting for stabilization under low electron current, using low magnifications (140,000x to 300,000x), and then scanning the film sample at high resolution (greater than 2,000 dpi). After isolating single particles with a suitable objective aperture, the selected-area electron diffraction (SAED) patterns were recorded on overexposed films to enable the recording of weak diffuse streaks in addition to main diffraction spots.

### **3. Results and interpretations**

#### **3.1 Chemical composition**



The sample is rich in Ni (6333 mg/kg), and to a lesser extent in Cu (978 mg/kg) and Co (765 mg/kg, electronic annex). Its metalliferous character suggests a hydrogenetic or diagenetic origin, not a hydrothermal origin (Usui et al., 1997; Wen et al., 1997). The Mn/Fe ratio is about 17 (Table 1). Typically, the Mn/Fe ratio increases from about 1 in hydrogenetic to about 5-10 in diagenetic to 20 and higher in hydrothermal deposits (Takahashi et al., 2007); thus, the source of manganese for 50GCC is clearly not hydrogenetic. Consistent with this interpretation, the upper part of the sediment core had less Mn (electronic annex). The REE values for 50GCC, normalized to those of the Post-Archean Australian Shale (McLennan,

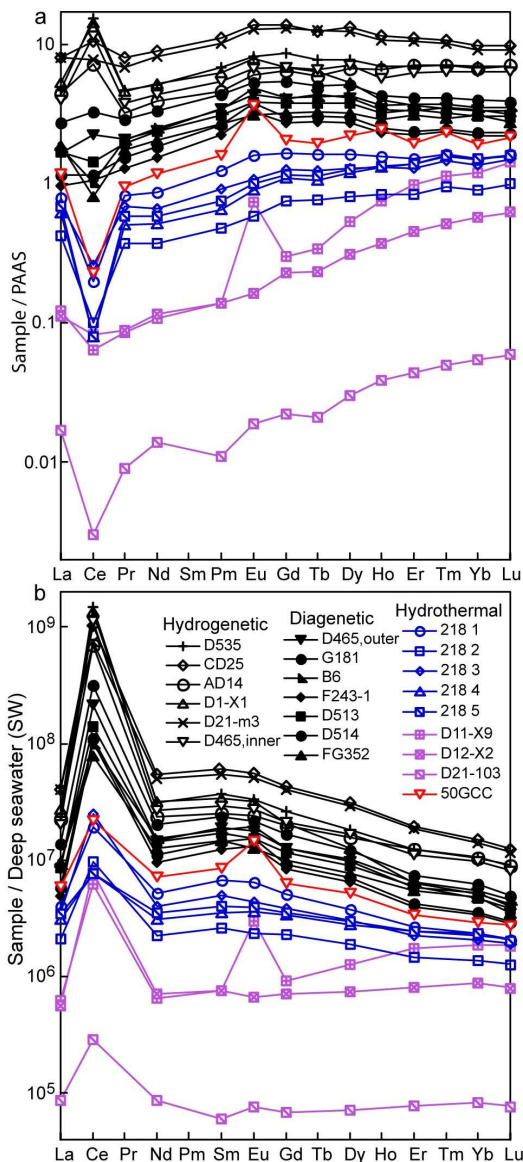


Fig. 2 : REE patterns normalized to abundances in Post-Archean Australian Shale (PAAS, McLennan, 1989) (a), and deep seawater (SW, Piepgras and Jacobsen, 1992) (b), for 50GCC and samples data reported in Usui et al. (1997) and Takahashi et al. (2007).

1989), and deep seawater (Piepgras and Jacobsen, 1992), show a pattern intermediate between those of high-temperature hydrothermal and diagenetic deposits, and similar to those of low-temperature hydrothermal or sub-oxic diagenetic deposits (Usui et al., 1997; Takahashi et al., 2007) (Fig. 2). The mixed diagenetic - low-temperature hydrothermal genetic nature of 50GCC also is supported by the evolution of REE patterns with depth in the sediment core. Ten samples analyzed from between 12 and 124 cm below the sediment surface exhibit typical hydrothermal REE patterns characterized by a pronounced negative Ce anomaly and a marked enrichment in heavy REEs relative to light REEs, when normalized to PAAS (Fig. EA-1, Elderfield and Greaves, 1981; German et al., 1990; Hodkinson et al., 1994; Kuhn et al., 1998). However, the three deepest samples (100, 110 and 124 cm) are more depleted in Ce than the others (12, 26, 30, 38, 54, 58, 70 cm). The higher abundance of Ce towards the surface suggests that the sediment composition was influenced by seawater. In contrast, the deeper samples (e.g., 58, 70, 110 and 124 cm) are in general richer in

heavy REEs than the upper samples, as shown by the more asymmetrical shape (i.e., less flat) of their REE patterns. The same change in pattern shape also appears between hydrothermal and diagenetic/hydrogenetic Mn oxides (Figure 2a). Thus, the 50GCC concretion is regarded as a low-temperature hydrothermal deposit with a composition modified by diagenesis: Mn is considered to have been provided mostly by low-temperature hydrothermal fluids, whereas the enrichment of trace elements (Ni, Cu, Co) in Mn oxides likely results from seawater-sediment interaction since they have a biogenic origin in oceanic sediments and are depleted in hydrothermal Mn deposits (Usui et al., 1997; Wen et al., 1997). The formation of Mn deposits by diffuse seepage of hydrothermal water is common in venting sites near submarine volcanic regions (German et al., 1991; Cronan and Hodkinson, 1997; Kuhn et al., 1998).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	CuO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Sum	Mn/Fe
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)		(at.)
15.1	4.7	3.9	4.0	2.8	42.3	0.2	1.5	0.3	1.9	8059	1224	1076	18.7	96.4	16.73

Table 1 : Chemical composition by wet chemistry. LOI: loss on ignition.

## 3.2 Mineralogy

### 3.2.1 XRD

The XRD pattern from the sample powder contains sharp peaks from well-crystallized mineral species and broad maxima at  $\sim 9.5$ - $9.6$  Å,  $\sim 4.8$  Å,  $\sim 2.4$  Å, and  $\sim 1.40$  Å from Mn oxides (Fig. 3a). Sharp peaks match the prominent powder diffraction lines of quartz, albite, apatite, halite, and zeolite (mostly phillipsite and clinoptilolite), and the broad maxima those from todorokite. Zeolite is a common authigenic constituent of marine sediments (Halbach et al., 1975; Burns and Burns, 1978a; Usui and Ito, 1994), and is believed to form from the hydration of volcanoclastic material in seawater (Riley and Chester, 1971; Cronan, 1974; McCoy and Sancetta, 1985). Dehydrating the sample in vacuum decreased the  $d$  spacing of most zeolite peaks and the position and intensity of the maxima at  $9.5$ - $9.6$  Å and  $4.75$ - $4.80$  Å (Fig. 3b). The modification of the two last peaks suggests the presence of phyllosmanganate (i.e.,  $10\text{\AA}$ -vernadite) whose interlayer region is reduced when the partial vapor pressure is diminished (Yoshikawa, 1991). Confirmation was obtained by  $\mu$ -XRD.

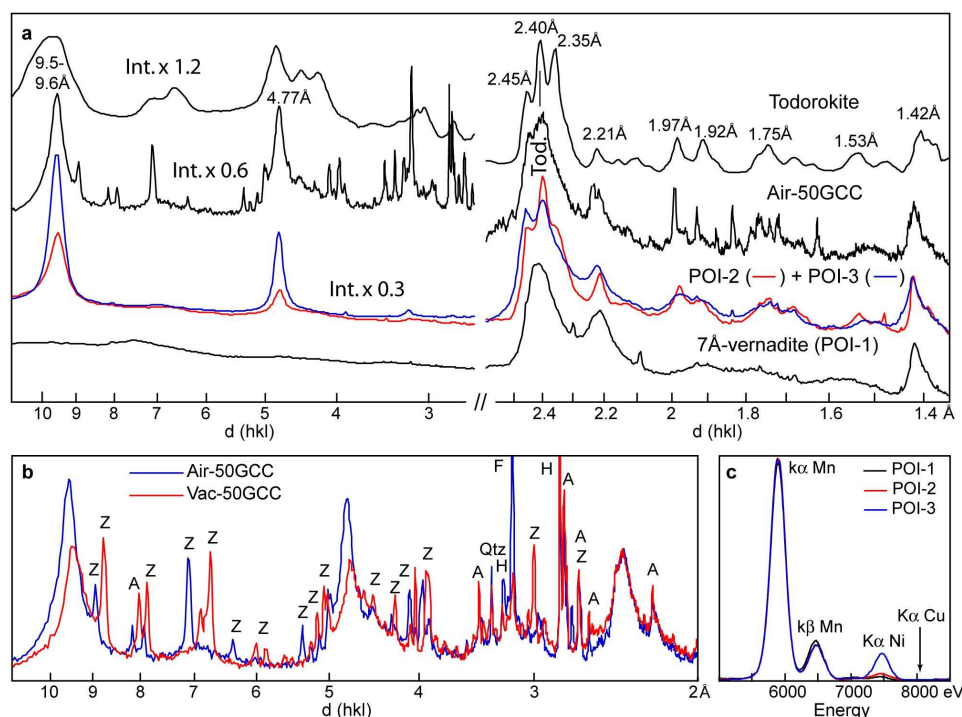


Fig. 3 : X-ray diffraction patterns (a,b) and X-ray microfluorescence spectra (c) of 50GCC. A = apatite, F = feldspar, H = halite, Qtz = quartz, Z = zeolite. The diffraction maximum at 2.40 Å in the sample is due to todorokite. In a), the pattern in red has been collected at POI-2 (high todorokite, low 10Å-vernadite), and the pattern in blue at POI-3 (high 10Å-vernadite, low todorokite). The diffracted intensities are scaled.

Fifteen  $\mu$ -XRD patterns and  $\mu$ -XRF spectra were recorded in air at points-of-interest (POIs) on finely dispersed powder with a  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  X-ray beam (Fig. EA-2, EA-3). Three types of  $\mu$ -XRD patterns were identified (Fig. 3a). The POI-1 type of pattern was collected at spots with low Ni concentrations (Fig. 3c). It has a broad and weak hump at  $\sim 7\text{\AA}$ , and two maxima at  $\sim 2.455 \pm 0.005 \text{\AA}$  and  $\sim 1.415 \pm 0.005 \text{\AA}$  asymmetrical on their high  $2\theta$ -angle sides (i.e., low  $d$ -spacing). The two last maxima correspond to 20,11 and 02,31 bands, choosing a C-centered layer cell (Villalobos et al., 2006). The asymmetrical scattering profile, combined with the  $7\text{\AA}$  peak and weak intensity of the Fe  $K\alpha$  and  $K\beta$  fluorescence lines (Fig. 3c), are diagnostic of  $7\text{\AA}$ -vernadite (Manceau et al., 2007a,b). The  $d(20,11)/d(02,31)$  ratio is  $\sim \sqrt{3}$ , which indicates that the Mn layers have hexagonal symmetry with  $a = b = 2.83 \text{\AA}$  (Drits et al., 1997). The low value of the layer-cell dimension means that the layers do not contain detectable  $\text{Mn}^{3+}$  (Manceau et al., 1997). In comparison, synthetic hexagonal birnessite (the 3D ordered analog to  $7\text{\AA}$ -vernadite) equilibrated at pH 4 has 13 %  $\text{Mn}^{3+}$  in the layer and a  $b$  parameter of  $2.848 \text{\AA}$  ( $\text{HBi}, \text{H}^+_{0.33}\text{Mn}^{2+}_{0.043}\text{Mn}^{3+}_{0.123}(\text{Mn}^{4+}_{0.722}\text{Mn}^{3+}_{0.111}\text{Vac}_{0.167})\text{O}_2(\text{OH})_{0.013}$ , Lanson et al., 2000) while lithiophorite ( $\text{Al}_{0.67}\text{Li}_{0.32})(\text{Mn}^{4+}_{0.68}\text{Mn}^{3+}_{0.32})\text{O}_2(\text{OH})_2$ ), which contains 32 % layer  $\text{Mn}^{3+}$  (Yang and Wang, 2003; Manceau et al., 2005), has  $a = b = 2.925 \text{\AA}$

(Post and Appleman, 1994). The POI-2 type of pattern was recorded at low to medium Ni spots. It has diffraction maxima at  $\sim 9.52$  Å and  $\sim 4.78$  Å, which may correspond to either todorokite or  $10$ Å-vernadite. However, the peak at  $\sim 2.4$  Å has the same composite shape as that for todorokite, and the position of the maxima in the  $2.40 - 1.42$  Å interval match those from todorokite, indicating that this is the major species at POI-2. The POI-3 pattern is representative of the high Ni spots. It has the same reflections as POI-2, but a distinct scattering profile at  $\sim 2.4$  Å: the reflection at  $2.40$  Å that comes from todorokite is less intense and the third reflection from the composite band at  $2.35$  Å is faint. Therefore, the Ni-rich spots have less todorokite and more  $10$ Å-vernadite, suggesting that Ni is more abundant in the vernadite species. The high Ni  $10$ Å-crystallites are also those which contain the highest number of stacked layers because basal reflections were systematically stronger in the presence of Ni. On the basis of XRD calculations performed on phylломanganates with variable crystallinity, the average number of layers in the diffracting crystallites may be as low as 2-3 in low Ni, and as large as 8-10 in high Ni, crystallites (Usui and Mita, 1995; Manceau et al., 1997; Lanson et al., 2002a; Villalobos et al., 2006). It will be shown below that these numbers are realistic based on HRTEM observations. In summary, 50GCC contains todorokite and two populations of vernadite, a high Ni two-water hydrate ( $10$ Å-vernadite) and a low Ni one-water hydrate ( $7$ Å-vernadite).

### 3.2.2 Mn EXAFS

The proportions of todorokite and vernadite in the bulk sample were determined by Mn-EXAFS spectroscopy. Neither the spectrum from the todorokite nor the *c*-disordered hexagonal phylломanganate references (dBi,  $\text{Na}_{0.24}(\text{H}_2\text{O})_{0.72}(\text{Mn}_{0.94}\text{Vac}_{0.06})\text{O}_2$ , Marcus et al., 2004b; Villalobos et al., 2006), optimally reproduced the data (Fig. 4a, b), in agreement with the XRD results. Clear differences are observed in the  $[7.0 - 9.5 \text{ \AA}^{-1}]$  indicator region (Marcus et al., 2004b), which is known to be sensitive to the amount and ordering of  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  in the manganese layer of phylломanganate, and to the dimension of the tunnel in tectomanganate (Manceau and Combes, 1988; Manceau et al., 2002b, 2004, 2005; McKeown and Post, 2001; Gaillot et al., 2003). The optimized fit to the 50GCC spectrum was obtained with a combination of  $55 \pm 10$  % todorokite +  $45 \pm 10$  % phylломanganate (dBi, Fig. 4c). Other phylломanganate references having  $\text{Mn}^{3+}$  for  $\text{Mn}^{4+}$  layer substitutions (e.g., triclinic birnessite, Lanson et al., 2002b, and lithiophorite) or vacant Mn layer sites capped by

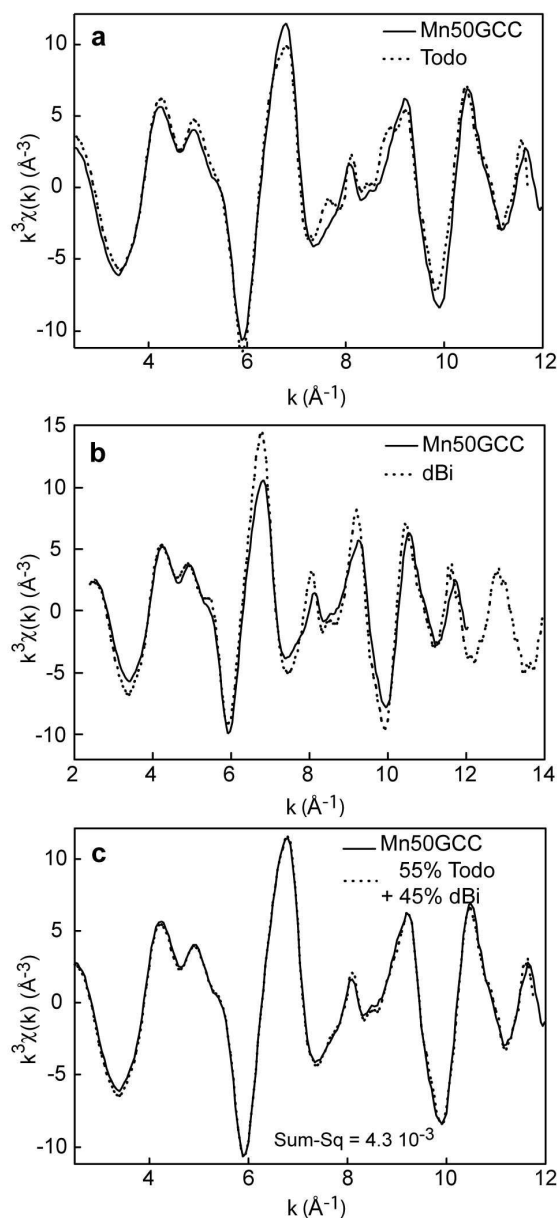


Fig. 4 : Manganese K-edge EXAFS spectrum of 50GCC (solid line) compared to two reference spectra (a: todorokite; b: c-disordered hexagonal phyllosilicate) and least-squares fit with a combination of the two reference spectra (c). Sum-sq is the squares of the residuals, normalized to the sum of the squares of the data values.

from the core to the rim is progressive and irregular. Outer particles also show diffraction rings at 2.4 Å and 1.4 Å, but with brighter areas separated by 60°. The variations of intensities along the ring perimeters indicate a mixture of semi-coherent and turbostratic stacks of hexagonal layers. But, we cannot conclude from electron diffraction alone, if the two types of diffracting units are interstratified in the same crystallites or are physically segregated in a mixture (Ferrage et al., 2005; Manceau et al., 2007a). We can answer this question by viewing

interlayer Mn (e.g., HBi hexagonal birnessite, Silvester et al., 1997) yielded poorer matches to the data (Fig. EA-4).

### 3.2.3 TEM

Seen under TEM, the sample consists of aggregates 5 to 25 μm in diameter with a sea urchin-like external morphology (Fig. 5a). The innermost parts of the concretions have a disordered texture composed of entangled and distorted veil-like particles with diffuse edges and limited thickness (Fig. 5b). The particles are ~0.2 μm long and ~6-7 nm thick, on average. Their selected area electron diffraction pattern (SAED) shows only two diffraction rings of constant intensities along their perimeters with *d*-lattice spacings of 2.4 Å and 1.4 Å. Thus, core particles have the morphology and diffraction features typical of nanometer-sized, turbostratic vernadite (Chukhrov et al., 1979b, 1987; Manceau et al., 1992).

Particles from the outer regions have stronger electron contrast and larger size with a typical length of 0.3 μm and thickness of 40 nm (Fig. 5c). The evolution of particle size

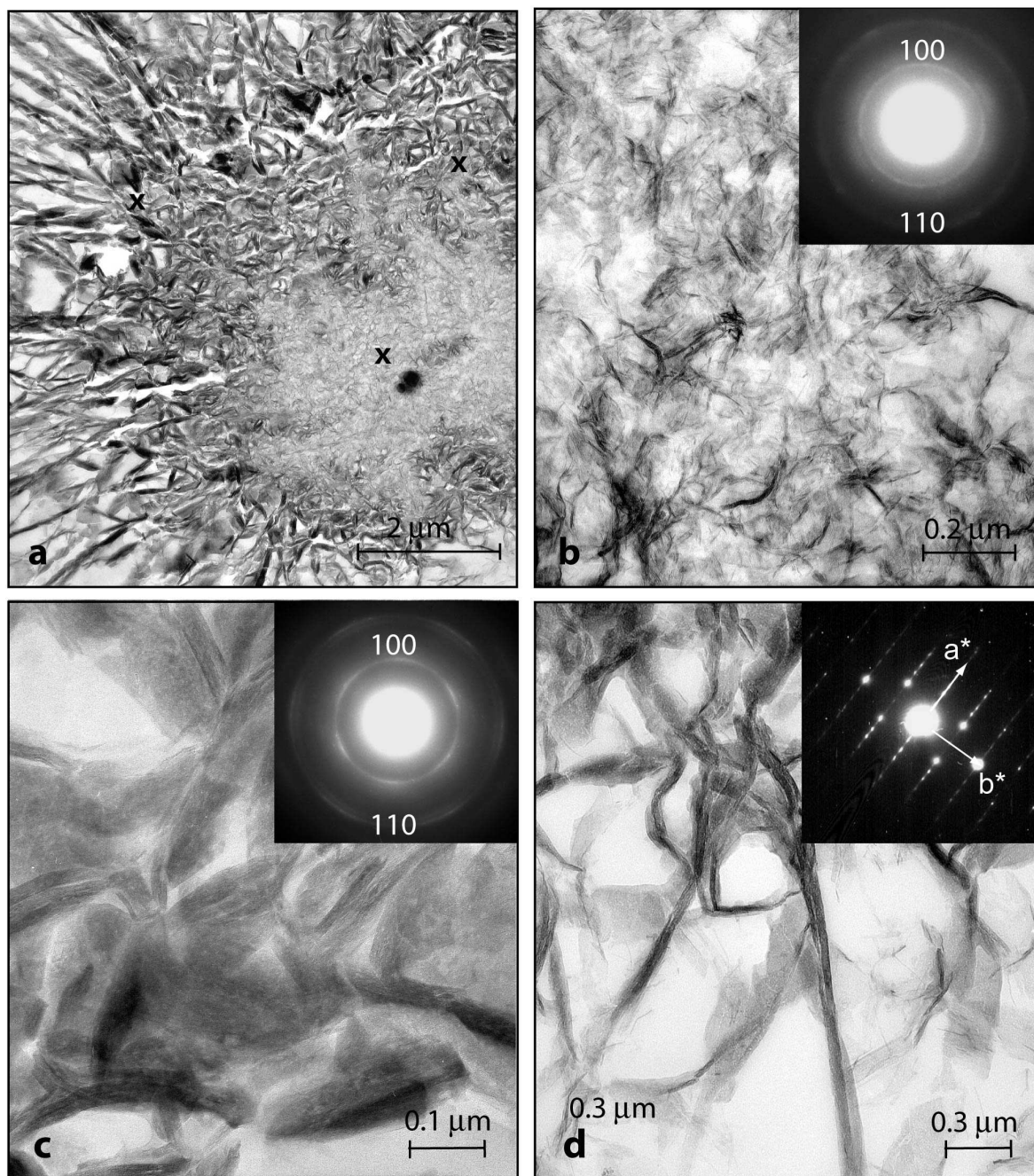


Fig. 5 : Transmission electron microscope imaging and selected area electron diffraction of a manganese concretion. a) low-resolution image of a micronodule representing the morphology of Mn oxides in the nonindurated sediment layer ; b) 7Å-vernadite particles from the core; c) 10Å-vernadite particles from the outermost region; d) elongated todorokite crystals at the surface of the concretion. In b), the two  $hk0$  reflections are indexed with an hexagonal unit cell. The spotty diffraction pattern in c) reveals a semi-periodic stack of layers (i.e., defective busierite crystals). The positions of the three regions shown in b), c), and d) are marked with crosses in a).

particles in cross-section perpendicular to the layers at high resolution. For example, the thick particle imaged in Figure 6a contains four crystallites that are slightly twisted along the  $[001]$  direction, which misalignment explains the curved shape of particles at intermediate resolution (Fig. 5c). The layer separation within each crystallite is constant at 9 Å, consistent

with the SAED pattern from a single crystallite taken perpendicular to the  $c$  direction that shows sharp spots separated by 9 Å (Fig. 6a, insert). Thus, successive layers in individual crystallites should have their  $a$  and  $b$  axes mostly oriented in the same directions, or rotated by about  $\pm 120^\circ$ , otherwise the SAED pattern from Fig. 5c would not have a pseudo-hexagonal symmetry. Therefore, the diffuse scattering between the six brightest spots of each ring partly originates from the disruption of layer coherence at particle boundaries, and perhaps also from stacking faults within crystallites. Since the 10Å-vernadite crystallites are semi-ordered three-dimensionally, they could be designated also as defective hexagonal buserite or 10Å-birnessite (see Manceau et al., 2007a for a discussion on phyllomanganate nomenclature). The number of layers in the semi-ordered crystallites from the outermost portion of the concretion ranged from 10 to 20.

The elongated crystals radiating from the surface of the aggregates are 1.0 to 2.5  $\mu\text{m}$  in length and 15 to 100 nm in width (Fig. 5d). The  $d$ -spacings of their  $hkl$  reflections match those from todorokite. No trilling pattern of fiber crystals twinned at  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  and  $240^\circ$  from each other was observed at low-resolution. High-resolution images of single fibers along the  $c^*$  direction show tunnels whose width varies irregularly from double to quintuple manganese octahedral chains in the  $a$  direction (Fig. 6b). Diffraction patterns along the [001] zone axis of this area and other sample fragments showed intense substructure spots with pronounced streaks in the  $a^*$  direction. These streaks result from the lack of periodic ordering of chain widths (Siegel and Turner, 1983). Occasionally, two sets of diffraction patterns rotated by  $120^\circ$  were observed by SAED at high resolution (Fig. 6b, insert), indicating that twins occur on a fine scale and in two out of three possible crystallographic orientations. The distribution of tunnel sizes was imaged by viewing one todorokite crystal along the tunnel direction (i.e., the direction of fiber elongation). Electron-dense dark areas in Figure 6c correspond to tunnel walls, and white areas to tunnel apertures. Tunnels have a constant triple-chain width along  $c$  and a variable width of three to five octahedra along  $a$ , confirming aperiodic intergrowth in this direction. Successive sequences do not always repeat in the  $c$  direction, since a 453 sequence changes to a 344 sequence, and a 53 sequence to 333. These disruptions are another source of disorder in the  $a$  direction. Figure 6d shows a former vernadite crystallite which has been topotactically transformed to todorokite. Since the tunnel dimension is periodic along  $c$  and aperiodic along  $a$ , the spacing of the fringes can be used to deduce the crystallographic orientation of the initial vernadite platelet (Fig. 1). All these observations are consistent with previous HRTEM data on natural and synthetic todorokites (see e.g., Chukhrov et al., 1979a,

Turner and Buseck, 1979, 1981, Turner et al., 1982; Siegel and Turner, 1983; Golden et al., 1986, 1987; Feng et al., 2004).

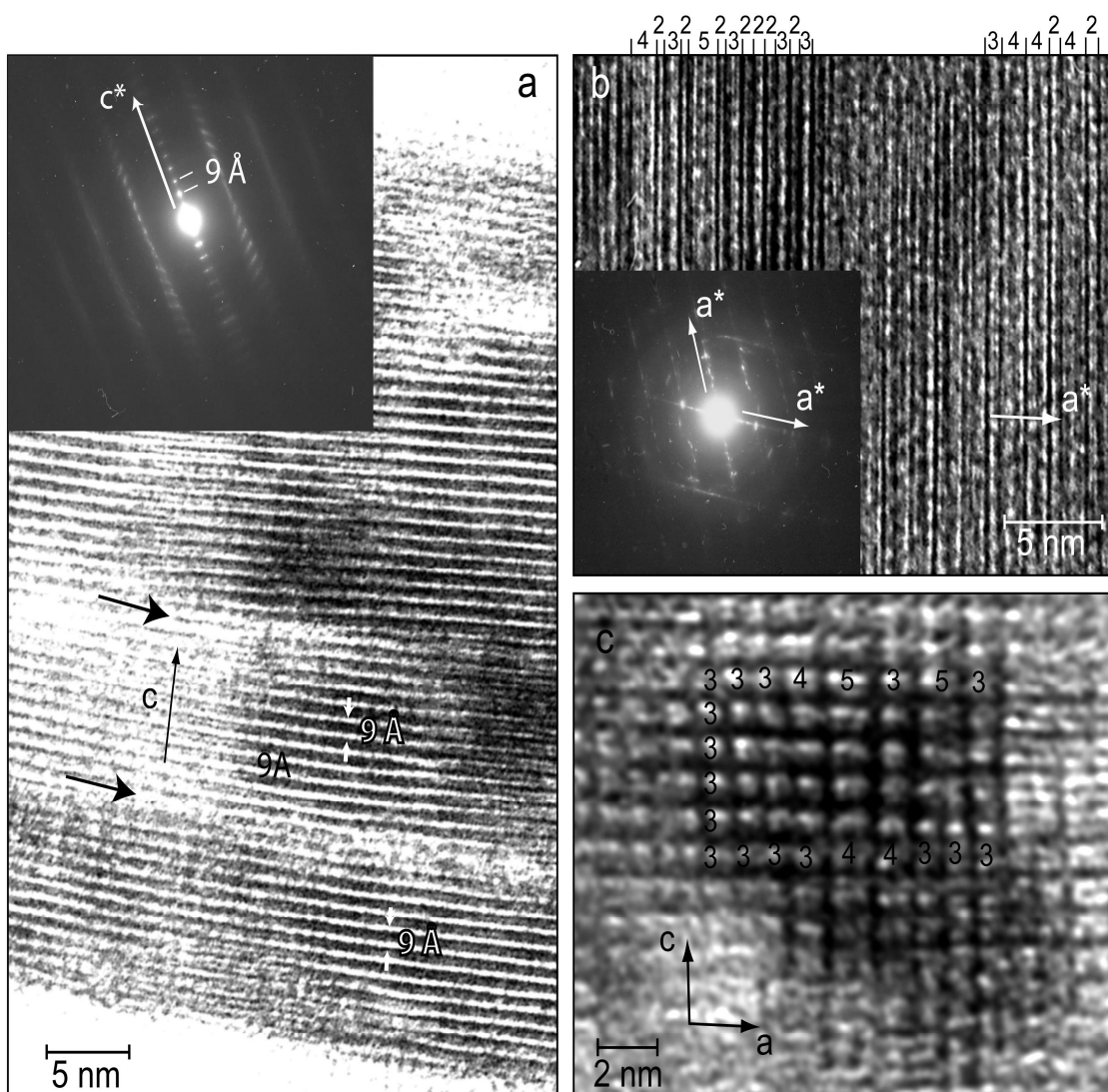


Fig. 6 : a) HRTEM image of a 10Å-vernadite thick particle from the outermost portion of a manganese concretion. The arrows point out the limits of a diffracting crystallite. Electron diffraction (insert) shows that the lattice fringe separation is constant and equal to 9 Å. b) [001] zone axis HRTEM image of a todorokite fiber, showing variable chain widths in the a direction, and chain dislocations in the b direction. The SAED pattern has pronounced streaks along the two  $a^*$  directions rotated by  $120^\circ$  (twin crystals). c) [010] zone axis HRTEM image showing coherent (c direction, vertical numbers) and incoherent (a direction, horizontal numbers) intergrowths of 3 x 3, 3 x 4 and 3 x 5 tunnel structures. d) [010] zone axis HRTEM image of a former vernadite crystallite topotactically transformed to todorokite. The crystallite contains coherent and incoherent intergrowth domains.



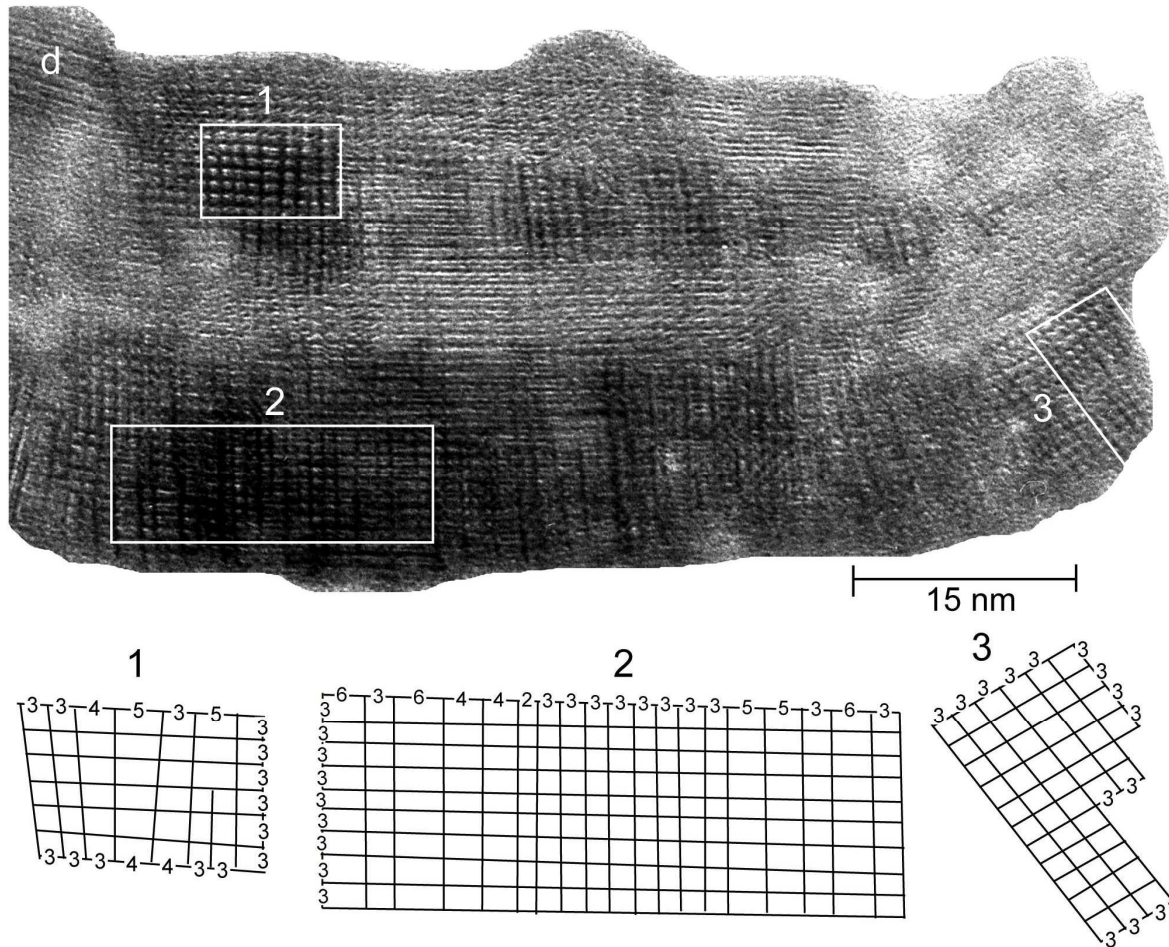


Fig. 6 (continued)

Sixty-two particles were analyzed by EDS (Table 2). Silicon and aluminum likely come from micro-fossil remains and phyllosilicates. All particles were rich in Mn ( $66.31 < \text{MnO} < 69.90$  wt. %) and low in Fe ( $0.86 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1.94$  wt. %). As stated previously, the high Mn/Fe ratio is consistent with the mixed diagenetic / low-temperature hydrothermal origin of the ferromanganese deposit (Bonatti et al., 1976; Halbach et al., 1981; Usui and Nishimura, 1992; Usui et al., 1997; Takahashi et al., 2007). The high Mg content ( $6.89 < \text{MgO} < 8.15$  wt. %) is also indicative of hydrothermal circulation (Usui et al., 1997). The largest variation in composition is seen for Ni. The  $10\text{\AA}$ -vernadite contains on average 3.8 wt. % Ni, and todorokite and  $7\text{\AA}$ -vernadite one half (1.9 %) and about one fourth (1.0 %) this amount, respectively. The fraction of total Ni in each Mn phase cannot be calculated from these data alone because the proportions of  $10\text{\AA}$ - and  $7\text{\AA}$ -vernadite are unknown. However, since we know from Mn-EXAFS that the sample contains approximately equal amounts of phyllomanganate and tectomanganate, we can postulate that the two manganates each have about the same amount of nickel. In the oceanic nodule studied by Siegel and Turner (1983),

the unidentified 10Å-phase had 3.0 wt. % Ni, and todorokite only 0.16 % Ni. Here, Ni is more abundant and less partitioned.

	7Å-vernadite <sup>a</sup>	10Å-vernadite <sup>b</sup>	todorokite <sup>c</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	3.34 (1.12)	5.12 (1.47)	3.67 (1.42)
SiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	14.12 (3.75)	12.19 (4.17)	12.62 (4.67)
Na <sub>2</sub> O	0.50 (0.39)	0.17 (0.17)	0.44 (0.19)
MgO	6.89 (1.41)	8.15 (1.43)	7.29 (1.65)
K <sub>2</sub> O	0.79 (0.24)	0.66 (0.31)	0.88 (0.29)
CaO	0.60 (0.33)	0.99 (0.50)	0.71 (0.16)
MnO	68.08 (3.98)	66.31 (6.29)	69.90 (5.26)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94 (1.18)	0.86 (1.15)	0.89 (0.66)
NiO	1.23 (0.58)	5.01 (1.24)	2.45 (0.98)
Sum	97.49	99.46	98.85

a: 23 particles analyzed

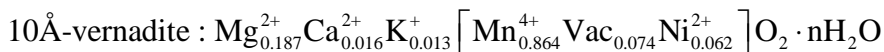
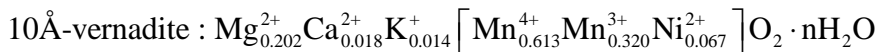
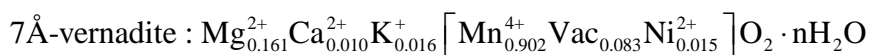
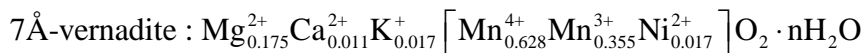
b: 15 particles analyzed

c: 24 particles analyzed

d: Silicon and alumina are from siliceous and phyllosilicate impurities (Buatier et al., 2004)

Table 2 : Chemical composition by EDS (wt%). Values in parenthesis are the standard deviations.

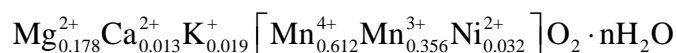
From the chemical data (Table 2), two charge-balanced structural formulae can be calculated for each phyllomanganate depending on whether the layer charge is attributed to Mn<sup>3+</sup> for Mn<sup>4+</sup> substitutions, as in triclinic birnessite (TcBi), or to Mn<sup>4+</sup> vacancies, as in dBi.



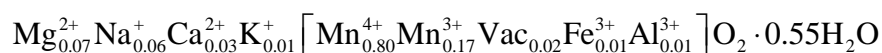
In the first case, the 7Å-vernadite particles have as much as 35 % Mn<sup>3+</sup>, which is inconsistent with the layer dimension determined by XRD. Therefore, these particles have to have vacancies in an amount that does not exceed 0.083 per octahedral site. The higher amount of Ni in 10Å-vernadite relative to 7Å-vernadite is partly balanced by a decrease in the amount of vacancies, and possibly Mn<sup>3+</sup>, such that the total layer charge is comparable in the two types of particles (0.358e and 0.42e per octahedral site, respectively). This layer charge is

intermediate between those of dBi (0.24e) and HBi (0.78e), and much higher than that for 10Å-phyllomanganates in deep-sea nodules (0.17e, Usui, 1979). The sum of Ni and vacancies is much higher in the 10Å particles than in the 7Å particles (0.136 vs. 0.098). Thus, this enrichment in Ni cannot be explained solely by its incorporation at preexisting vacancies in the 7Å particles. Consequently, the 7Å to 10Å phase transformation does not occur completely in the solid state, but must involve dissolution-recrystallization reactions.

The charge-balanced formula calculated for todorokite is



It has a higher charge and is richer in Mg than the terrestrial specimens studied by Gutzmer and Beukes (2000):



and Post et al. (2003):



The charge deficit introduced by divalent and trivalent cations in the framework sites (in brackets) is offset in the three cases mainly by Mg in tunnel sites. This confirms the role of Mg as an essential constituent in the todorokite structure. Interestingly, the charge deficit of the marine todorokite (0.42e / Mn) is the same as the 10Å-vernadite from which it derives.

### 3.3 Crystal chemistry of Ni

The local structure of Ni in 50GCC was evaluated initially by comparing the Ni-EXAFS spectrum to reference spectra described elsewhere (Manceau et al., 2002c, 2007a,b). The best match to the sample spectrum was obtained with natural Ni-containing vernadite from Lake Baikal, the second-best with triclinic birnessite doped with 0.0044 Ni atom per Mn (NiTcBi), and the third-best with natural Ni-containing lithiophorite (NiLit, Fig. 7). Nickel substitutes for Mn in the phyllomanganate layer of the three references, but it does not have the same short range order, as seen by the shifts in phase of the second and third EXAFS oscillations and of the imaginary parts of the Fourier transforms (FTs, Fig. 8). The Ni-Mn distances across octahedral edges (Ni-Mn(E) pairs) are longer in NiTcBi and NiLit as a result of the presence of ~0.3 Mn<sup>3+</sup> per Mn in the two phyllomanganates (Drits et al., 1997; Manceau et al., 2005). Thus, using nickel as a structural probe, EXAFS data confirm that the manganese layers of

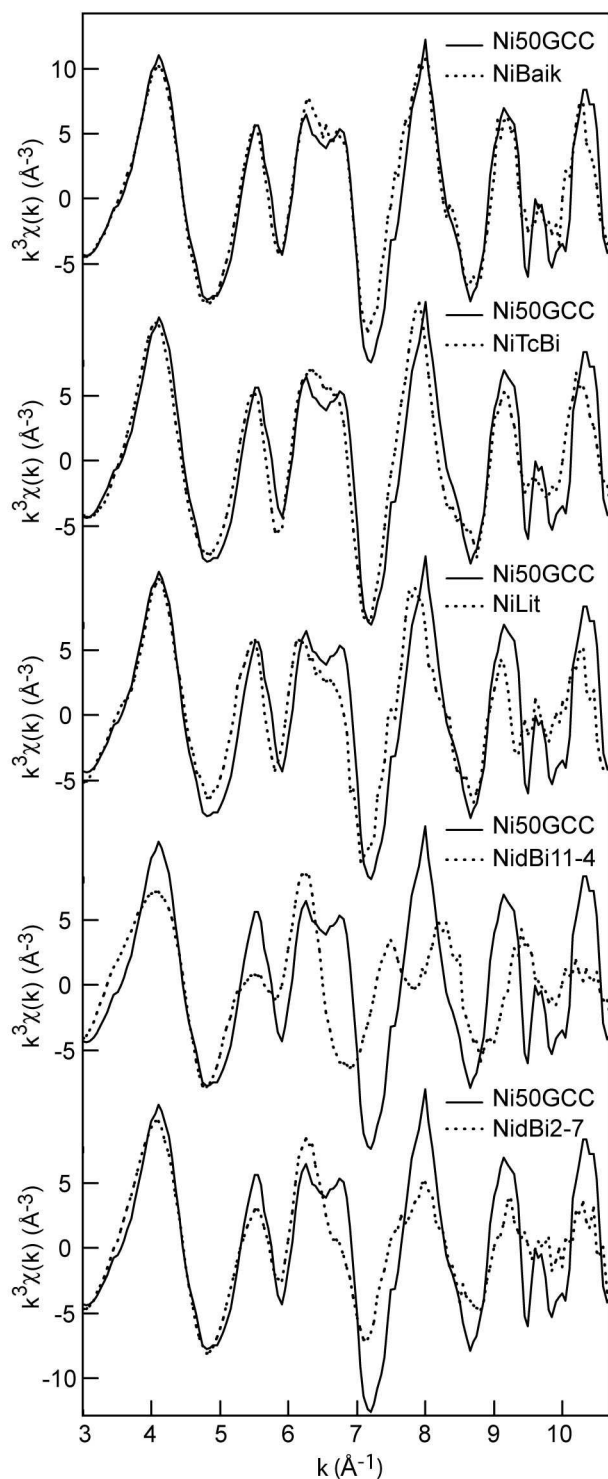


Fig. 7 : Nickel K-edge EXAFS spectrum of 50GCC (solid line) compared to reference spectra (dotted line): natural Ni-containing 10Å-vernadite from Lake Baikal (NiBaik), Ni-substituted synthetic triclinic birnessite (NiTcBi, Ni/Mn = 0.0044), natural Ni-containing lithiophorite (NiLit), Ni sorbed on synthetic vernadite at pH 4 and Ni/Mn = 0.011 (NidBi11-4), and Ni sorbed on synthetic vernadite at pH 7 and Ni/Mn = 0.002 (NidBi2-7). The reference spectra are described in Manceau et al. (2002c, 2007a,b).

the vernadite crystallites in 50GCC have no detectable  $\text{Mn}^{3+}$ . The Ni-O and Ni-Mn(E) EXAFS distances (i.e., two first FT peaks in Fig. 8), calculated with FEFF ver. 7 functions (Ankudinov and Rehr, 1997), are 2.03 Å and 2.87 Å for 50GCC, 2.03 Å and 2.89 Å for NiTcBi, and 2.04-2.05 Å and 2.90-2.91 Å for NiLit. The Ni-Mn(E) distance in 50GCC is similar to the  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  edge-sharing distance in dBi (Villalobos et al., 2006), consistent with an isomorphic substitution of Ni for Mn in the layer of a phyllosulfate (E site) and the multiple chain of a tectomanganate (Fig. 1). For comparison, the Ni-Mn(TC) distance of the interlayer site above an octahedral vacancy (TC site) is 3.48-3.50 Å, and the EXAFS spectra of model compounds in which almost all of the Ni is in the interlayer (NidBi11-4), and 55 % in the interlayer and 45 % in the layer (NidBi2-7) are much different from 50GCC (Fig. 7).

Based on TEM-EDS data, a portion of Ni in the bulk sample is in the todorokite. In this mineral, Ni is believed to be located in the Mn sites at the edges of the triple chains (Fig. 1 Post and Bish, 1988). At this position, Ni is surrounded by four edge-sharing Mn octahedra at about 2.87-2.91 Å (~E site), and four corner-sharing Mn octahedra at about 3.48-3.50 Å (~TC site). Therefore, the Ni

todorokite species should appear on the Fourier transform of 50GCC as a Mn peak at  $R + \Delta R \approx 3.2 \text{ \AA}$  ( $\Delta R \sim -0.3 \text{ \AA}$ ). The overlay plots of the FT of 50GCC with those of NidBi11-4 and NidBi2-7 verify that the three functions have the same signature in the 3.0 - 3.5  $R + \Delta R$  interval, which suggests that the Ni todorokite species occurs in 50GCC (Fig. 8). The NiBaik reference, which has no todorokite (Manceau et al., 2007b), also has a peak in this region, but its maximum is shifted by 0.1  $\text{\AA}$ . The average number of corner-sharing Mn octahedra per Ni atom in 50GCC, and thus the fraction of total Ni in the todorokite component, can be estimated from the height of the Mn(TC) peak relative to those for NidBi11-4 and NidBi2-7. In NidBi11-4, Ni has 6 Mn(TC) neighbors because essentially all of the Ni is in the interlayer, and in NidBi2-7 it has  $6 \times 0.55 = 3.3$  Mn neighbors. From the height of the Ni-Mn(TC) peak in 50GCC,  $N[\text{Mn(TC)}]$  is estimated to 1.7, and the proportion of Ni in todorokite to  $1.7 / 4 = 42 \%$ .

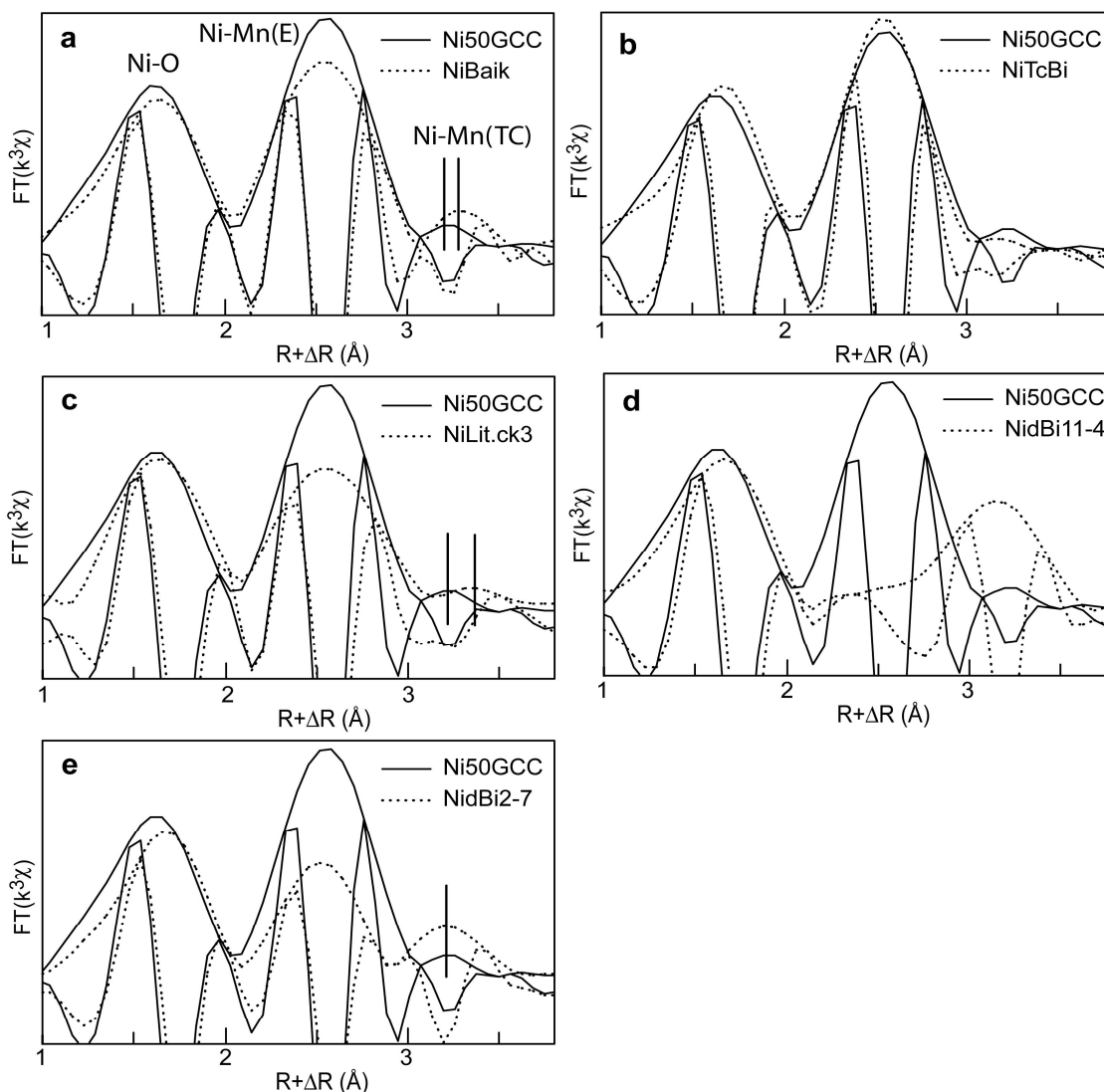


Fig. 8 : Fourier transforms (FTs) of the Ni-EXAFS data in Figure 7.

This proportion cannot be calculated independently from the proportions of todorokite and phyllomanganate in the sample, as determined by Mn-EXAFS, and from the concentrations of Ni in each mineral species, as determined by microanalysis (Table 2), without knowing the proportions of each of the three mineral species in the sample and their average Ni content. For example, let us assume that the sample has 55 % todorokite at 2.45 % NiO, and that the 45 % of phyllomanganate determined by Mn-EXAFS comprises 40 % 10Å-vernadite at 5.01 % NiO and 60 % 7Å-vernadite at 1.23 % NiO. Then the fraction of Ni atoms in each species is 0.52, 0.35 and 0.13, respectively.

Although the percentage of Ni todorokite derived from Ni-EXAFS (42%) cannot be verified, this value can be used to estimate the proportions of 7Å- and 10Å-vernadite in the sample and, from these values, the fraction of Ni atoms in the two phyllomanganate species. Carrying out the algebra, the fraction of Ni atoms in the three species are

$$y_{\text{todo}} = 1.347 / (1.90 + 3.78 x)$$

$$y_{10\text{Å}} = 5.01 x / (1.90 + 3.78 x)$$

$$y_{7\text{Å}} = (0.553 - 1.23 x) / (1.90 + 3.78 x)$$

where  $x$  is the proportion of 10Å-vernadite to total manganate (Fig. 9). Since the proportion of phyllomanganate is 0.45, the proportion of 7Å-vernadite is  $0.45-x$ . We can verify that the vertical line defined by  $x = 0.45 * 0.40 = 0.18$  intercepts the three functions at 0.13, 0.35 and 0.52 in Figure 9, in agreement with the numerical example. The proportion of 10Å-vernadite is obtained from the intercept of the  $y = 0.42$  horizontal line with the  $y_{\text{todo}}$  function, which equals 0.35. Thus,  $y_{10\text{Å}} = 0.54$  and  $y_{7\text{Å}} = 0.04$ . Based on this analysis, the sample contains 55 % todorokite, 35 % 10Å-vernadite and 10 % 7Å-vernadite, and nickel is distributed among the three manganates in proportions of 42 %, 54 % and 4 %, respectively. Consequently, 10Å-vernadite is the most Ni-rich phase and also contains the majority of the Ni pool.

Bulk EXAFS spectroscopy is used to quantify metal species in multi-component systems (Manceau et al., 1996, 2002b). According to the current paradigm, only metal species with distinct short range order can be discriminated by this technique, because linear decompositions of multi-component spectra with pure components from similar species leads to multiple solutions. Here, this limitation prevented us from quantifying the fraction of Ni in each phyllomanganate species from EXAFS data alone, so we had to complement the Ni-EXAFS with Mn-EXAFS and TEM-EDS data. By combining microchemical data on phase composition with spectroscopic data on mineral and metal species, it is possible to build metal species - mineral species graphs (Fig. 9) from which an unknown proportion of either species in a complex assemblage can be determined.

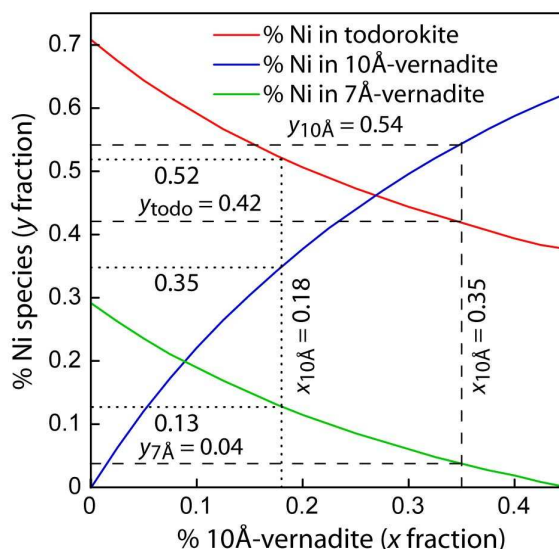


Fig. 9 : Ni species - Mineral species graph.

## 4. Discussion

### 4.1 Mechanism for the transformation of 7Å-vernadite to 10Å-vernadite to todorokite

There are two steps in the synthesis of todorokite (Golden et al., 1986, 1987; Shen et al., 1993; Feng et al., 1995, 2004; Ching et al., 1999; Luo et al., 1999). The first step is the preparation of Na-birnessite ( $\text{TcBi}, \text{Na}_{0.31}(\text{Mn}_{0.69}^{4+}\text{Mn}_{0.31}^{3+})\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Silvester et al., 1997; Lanson et al. 2002b) followed by its transformation to buserite (i.e., 10Å-birnessite) by exchanging Na with a cation that retains its full hydration sphere in the interlayer. Inserting a second layer of water in birnessite expands the interlayer from ~5 to ~8 Å and allows its pillaring by triple chains of edge-shared  $\text{MnO}_6$  octahedra, the future walls of the todorokite framework (Fig.1, Post and Bish, 1988). Magnesium is generally used as templating ion because it has the highest ionic potential among alkali and alkaline earth cations, and thus the highest affinity for water, and because its hydrated diameter (8.6 Å) matches the 3x3 tunnel size (~10Å in diagonal) (Nightingale, 1959; Ferrage et al., 2005). The second step is the aging of Mg-buserite at pH ~12-14 and T ~150-160 °C for one to two days. Since the transformation is topotactic, the quality of todorokite crystals depends on the crystallinity of the layered precursor (Shen et al., 1993). The phylломanganate precursor and todorokite

product synthesized in the laboratory have a number of morphological, physico-chemical and crystallographic similarities to those formed in nature, as shown below.

In both natural and synthetic todorokite, the transformation starts with a *c*-ordered Mg-rich 10Å-phyllomanganate template. Syntheses performed with turbostratic 10Å-vernadite as precursor instead of buserite, yield a reaction product that is a mixture of primary 7Å-vernadite and jianshuite/Mg-chalcophanite and secondary poorly-crystallized todorokite (Fig. EA-5). Attempts to synthesize todorokite from 7Å-birnessite fail, and instead yield hollandite (T(2,2) tectomanganate), with K, and romanechite (T(2,3) tectomanganate), with Ba (Feng et al., 1998) as the tunnel-templating ions. The structure-directing role of Mg, and its high concentration in seawater relative to Ca which reversely is more abundant in freshwater (Appello and Postma, 1996; Anderson et al., 2005; Rezaei et al., 2005), explain why todorokite is widespread in marine deposits and seldom present in continental environments, such as soils (Chukhrov and Gorshkov, 1981; Dixon and Skinner, 1992; Vodyanitskii et al., 2004) or surface coatings and concretions formed in freshwater (Manceau et al., 2007a,b). Continental phyllomanganates generally are calcic (Taylor et al., 1964; Glover, 1977; Chukhrov et al., 1980a, 1985b; McKenzie, 1989; Bilinski et al., 2002; Manceau et al., 2007b), and experimental studies have shown that the conversion of Ca-exchanged birnessite to todorokite is incomplete and the products polyphasic (Golden et al., 1987).

The morphology and outward radial increase in crystallinity of the manganese concretion suggest that the three Mn oxides formed successively from the core. Here we examine the mechanism of this mineralogical differentiation. The greater thickness of the 10Å particles relative to the 7Å particles correlates with a 50% lower Fe content (Table 2). The same correlation was reported in hydrothermal Mn oxides, although for Fe concentrations ten times higher than here (Buatier et al., 2004). A parallel can be made also with soil kaolinites, whose crystallinity is decreased by epitaxial overgrowth of Fe oxide nanoparticles (Boudeulle and Muller, 1988; Muller et al., 1995). Another possible reason for the low crystallinity of 7Å particles is their intimate mixing in the inner pores and cavities of the concretion with colloidal matter, organic and biological debris, and mineral fragments (e.g., Burns and Burns, 1975; Burns and Burns, 1978b; Siegel and Turner, 1983; Buatier et al., 2004). Burns and Burns (1978b) suggested that the low Ni 'amorphous' or cryptocrystalline Mn oxides, here identified as 7Å-vernadite, transform to Ni-rich todorokite in marine nodules as follows. Manganese oxides freshly precipitated at the surface of detrital matter are thermodynamically unstable and would be dissolved by organic carbon, releasing  $Mn^{2+}$  into pore waters. Aqueous  $Mn^{2+}$  is readsorbed on 7Å-vernadite, which transforms into todorokite. The dissolution of



biogenic silica or the oxidation of organic matter release nickel, which becomes available for uptake and incorporation into todorokite. This two-step dissolution-recrystallization process proposed by Burns and Burns (1978b) can account for the secondary enrichment of Ni in todorokite measured by electron microprobe, and its low concentration in the first generation of Mn oxides. Our results show that the phyllomanganate to tectomanganate conversion actually is a three-step process, which involves the intermediate formation of semi-ordered 10Å-vernadite crystallites. Both 10Å-vernadite and todorokite are formed *in situ*, and Ni<sup>2+</sup> is incorporated post-depositionally predominantly in the layers of the phyllomanganate.

The HRTEM results confirm that the two populations of phyllomanganate particles must contain parallel Mn layers separated by about 9 Å for the topotactic transformation to todorokite to take place. Figure 1 shows that the layers need also to be coherently stacked over several tens of Angströms for the triple octahedral chains to connect two or more successive layers and the electron diffraction data showed that this topologic condition was fulfilled (Fig. 5c). As a result, the *a* and *b* axes of successive layers are oriented in the same directions and, thus, the threefold symmetry of octahedral layers can be preserved during the topotactic transformation. In this case the todorokite crystals are oriented at 120° from one another and stacked in layers, thus forming a platy trilling pattern of matted fibers twinned in the (001) plane (Turner and Buseck, 1981). Here, only two twinning directions at 120° were observed instead of three, possibly as a consequence of the short coherence length of the 10Å crystallites along the *c* direction. Plates with fine-scale hexagonal trillings have been observed in an oceanic nodule, suggesting that the parent 10Å-phyllomanganate crystallites had a high degree of 3D periodicity (Siegel and Turner, 1983; Chukhrov et al., 1985b). Since well-crystallized hexagonal birnessite and buserite are scarce in nature, plates of todorokite fibers twinned in the three equivalent <100> directions should be uncommon.

A semi-ordered 10Å-vernadite parent also accounts for the abundance and intensity of streaks on the electron micrograph of Figure 5d. The streaking of the diffraction spots in the *a\** direction is due to the intergrowth of T(3,*n*) building blocks with the chain-width disorder parallel to the *a* axis and the tunnel aperture parallel to the *b* axis of the parent phyllomanganate (Fig. 1). This crystallographic orientation is explained in the 10Å-pillaring model by the formation of tunnel walls through the bridging of adjacent layers with triple chains (Post and Bish, 1988). According to this model, the size of the tunnel walls is constant and fixed by the original layer separation, but the size of the ceilings and floors of the tunnels can vary as their width is determined by the separation distance between walls. In this case, building blocks with *n* = 2, 3, 4, 5... should be equally probable. However, all published

diffraction data show that the T(3,3) tunnel size always prevails. The model prediction can be reconciled with diffraction data by considering the structure of the layer. Let us consider the case of sodium birnessite first and then 10Å-vernadite.

The cell of TcBi is tripled along  $a$  due to the segregation of Mn atoms in Mn<sup>4+</sup>-rich and Mn<sup>3+</sup>-rich rows parallel to  $b$ , and to the alternation of the Mn chains along  $a$  according to the sequence Mn<sup>4+</sup>-Mn<sup>4+</sup>-Mn<sup>3+</sup> (Fig.10, Drits et al., 1997). The kink-like fold of the phyllosulfate layer likely occurs at the Mn<sup>4+</sup>-O-Mn<sup>3+</sup> junction because of the elongation of the Mn<sup>3+</sup>-O bond distance in the  $a$  direction by the Jahn-Teller distortion (pointed out by vertical dashes in Fig. 10). In decreasing the bond strength of all Mn<sup>3+</sup> octahedra in this direction, the elongation weakens the structure along the Mn<sup>3+</sup>-rich rows, and facilitates the folding of the layer in the  $b$ , or tunnel, direction. The bending of the layer where the Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>3+</sup> chains connect, and not the Mn<sup>4+</sup>-Mn<sup>4+</sup> chains, implies that the Mn<sup>3+</sup> cations occupy the sites at the edge of the triple-chains in the todorokite structure, and that the sites in the middle are occupied exclusively by Mn<sup>4+</sup> cations (Fig. 1). This implication is supported by crystallographic data (Post and Bish, 1988). When sodium is exchanged with Sr<sup>2+</sup> in TcBi, the distribution of interlayer species (Sr<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O) is modeled on the distribution pattern of Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>3+</sup> in the layer (Fig.10 of Drits et al., 1997). The  $xy$  coordinates of the interlayer species are unknown, but if Sr<sup>2+</sup> sits atop a Mn<sup>4+</sup> position, then all Sr<sup>2+</sup> cations are in the middle of the tunnel when the manganate layer is folded along the Mn<sup>3+</sup>-rich rows to give the todorokite structure. Magnesium may have the same ordered distribution pattern as Sr in the interlayer and, consequently, the two-dimensional arrangement of Mg atoms presumably acts as an additional structure-directing template for the topotactic transformation (Fig. 10).

Any departure from the superstructure of birnessite should induce a modification of the tunnel width along  $a$ . The less ordered the Mn atoms, the more incoherent the tunnel width should be. This assumption is supported by the following observations. In the study by Duncan et al. (1998), X-ray and electron diffraction and TEM imaging of the birnessite precursor showed that the crystallites were well crystallized both parallel and perpendicular to the layer plane, but that the Mn cations lacked long-range ordering. The todorokite crystallites were twinned in projection along the  $c$  direction and highly defective in the  $a$  direction with tunnel widths ranging from quadrupole to septuple chains, consistent with these observations. In contrast, no twinning and streaking were observed when the initial birnessite contained a high proportion of Mg<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup> in the layer (Shen et al., 1993). The lack of streaks can be explained by the ordering of Mg<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup> in the layer plane to minimize the lattice strain (Drits et al., 1997). Also, if the Mn<sup>3+</sup>/Mg<sup>2+</sup>-rich rows from successive layers are parallel, then

neither birnessite nor todorokite crystals should be twinned. Therefore, todorokite crystals formed from  $\text{Mn}^{3+}$ -low phylломanganate crystallites should be defective in the  $a$  direction. This is the case for all natural todorokites described in the literature, with chain widths ranging from double to ninetuple (Chukhrov et al., 1979a, 1985a; Turner and Buseck, 1981). However, all had more of the triple chains, which, in the absence of  $\text{Mn}^{3+}$ , can be explained by the templating role of  $\text{Mg}^{2+}$ .

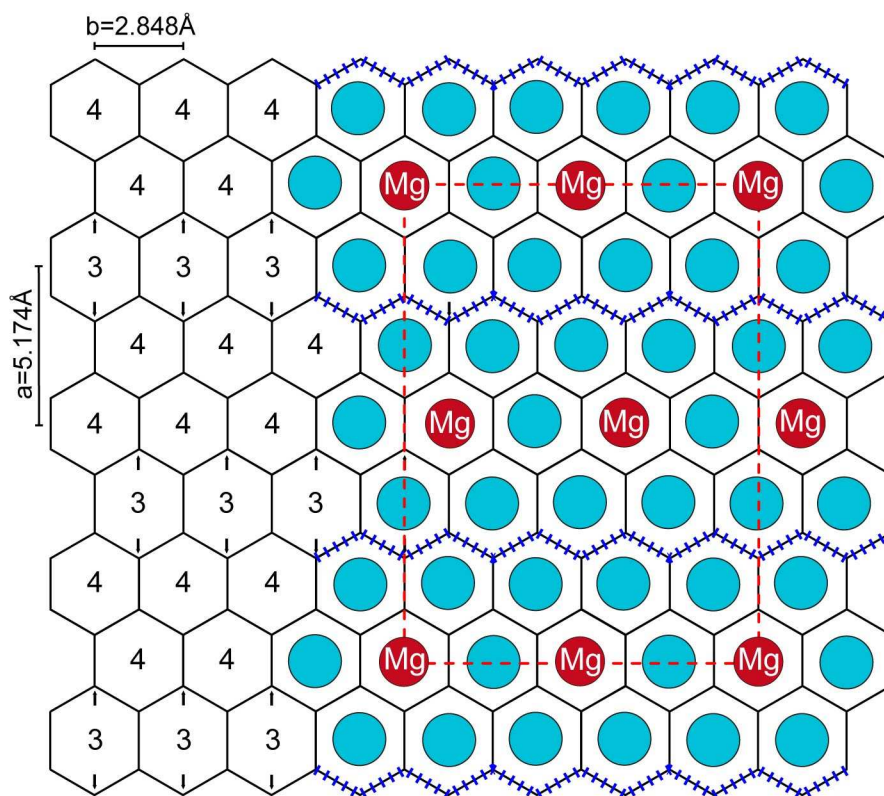


Fig. 10 : Distribution of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in the octahedral layer (left) and possible distribution of Mg and  $\text{H}_2\text{O}$  in the interlayer (right) of Mg-exchanged triclinic birnessite (TcBi). Magnesium is supposed to occupy the same position as Sr (Drits et al., 1997). According to this model, the phylломanganate layer folds along the corrugated surface delimited by the  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  weak bonds from the octahedral layer and the  $\text{HO}\dots\text{H}$  weak bonds from the interlayer. This surface is represented in the  $ab$  plane by the blue zig-zag line. The tunnels of the todorokite framework are oriented along the Mg- $\text{H}_2\text{O}$ -Mg chains of the TcBi interlayer. The red dashed line delimits the contours of the  $A = 4a$ ,  $B = 4b$  superstructure of Sr-exchanged TcBi observed by electron diffraction (Drits et al., 1997). The structural formula per Mn atom calculated from the supercell is . After the topotactic transformation, 50 % of the edge sites from the todorokite framework are occupied by  $\text{Mn}^{3+}$ . The todorokite sample studied by Post et al (2003) had approximately 40 % of those sites occupied by  $\text{Mn}^{3+}$ . In the 50GCC todorokite sample, 25 % are occupied by  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ .

Mellin and Lei (1993) and Lei (1996) suggested that the  $n$  numbers of todorokite are predetermined by the redox conditions at the time of the phase formation and do not change post-depositionally. This hypothesis conceptually agrees with the structural model presented here. Undefective todorokites ( $n = 3$ ) probably formed from TcBi, that is under conditions in which  $\text{Mn}^{3+}$  is abundant, whereas highly defective todorokites derive from low  $\text{Mn}^{3+}$

phyllomanganates. However, there is little potential for the  $n$  values to be used as paleoproxies for redox reconstructions because there is no experimental evidence that the dimension of the supercell in the  $a$  direction increases when the amount of  $\text{Mn}^{3+}$  decreases. For example, we do not know of birnessites which have 0.25  $\text{Mn}^{3+}$  per Mn, and  $\text{Mn}^{3+}$  rows separated by three  $\text{Mn}^{4+}$  rows (T(3,4) todorokite structure), nor 0.2  $\text{Mn}^{3+}$  per Mn, and  $\text{Mn}^{3+}$  rows separated by four  $\text{Mn}^{4+}$  rows (T(3,5) todorokite structure), and so forth.

Since hydrated  $\text{Mg}^{2+}$  ions are surrounded by four triple-chains in the  $ac$  plane during the topotactic transformation, is it possible in the absence of  $\text{Mn}^{3+}$  cations to have enough interlayer  $\text{Mg}^{2+}$  cations to obtain an undefective T(3,3) structure? In other words, is it possible to crystallize an undefective todorokite from a  $\text{Mn}^{3+}$ -free phyllomanganate? We have seen previously with the example of strontium that the required density of interlayer  $\text{Mg}^{2+}$  cations is ideally one for six Mn atoms since the structural formula of Mg-exchanged TcBi is  $\text{Mg}_{0.155}(\text{Mn}_{0.69}^{4+}\text{Mn}_{0.31}^{3+})\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 10). With a layer charge one third lower than that of TcBi (0.22e vs. 0.31e per Mn), the 10Å-vernadite can only yield a defective todorokite. Increasing the layer charge with vacant sites probably is not a solution because this can only happen if the phyllomanganate is equilibrated at low pH (Silvester et al., 1997), and todorokite always is synthesized at alkaline pH. Experimental data suggest that the precursor phyllomanganate should have a low amount of vacancies and a high proportion of substitutional impurities in the layer, which is obtained by co-precipitating a dopant element with Mn during the synthesis of birnessite (Shen et al., 1993; Ching et al., 1999). High charge birnessites have been obtained in this way. These structural considerations lead to the conclusion that the best precursor to todorokite is a Mg-exchanged phyllomanganate that is vacant-free and substituted with heterovalent cations, such as  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$ . If this is correct, then it is unclear why the natural todorokites studied here and by Siegel and Turner (1983) have less Ni than the 10Å-phase precursor. It seems that impurities are necessary to kink the initial layer, but that the resulting todorokite framework then incorporates lower amounts of impurities in the edge sites. For topological reasons, connecting the triple chains and accommodating large tunnel cations, such as hydrated  $\text{Mg}^{2+}$ , may require the M2 octahedra to be distorted. In this case, the Jahn-Teller  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  cations are preferred to  $\text{Ni}^{2+}$ , as its  $d^8$  electronic configuration yields symmetrical octahedra. This is what the study by Siegel and Turner (1983) suggests since the 10Å-phase contained 3.8 % NiO and 2.8 % CuO, and the todorokite has only 0.2 % NiO, but as much as 1.5 % CuO.

A last implication of this work is that todorokite may never precipitate homogeneously in water, but may always be a transformation product from a 10Å-phyllomanganate. If correct, then this finding gives general validity to the widely followed assumption that todorokite in nodules is developed exclusively by early diagenetic process (Halbach et al., 1981; Marchig and Halbach, 1982).

#### 4.2 Manganate mineralogy and environment of deposition

The mineralogy of marine manganese deposits often is used to specify their environment of deposition (Usui et al., 1997). Hydrogenetic Mn deposits consist of Fe-vernadite, an intimate mixture on the nanoscale of vernadite and feroxyhite ( $\delta$ -FeOOH) with a typical Mn/Fe ratio of 1.0 to 1.2 (Manceau and Combes, 1988; Varentsov et al., 1991; Manceau et al., 1992; Usui and Ito, 1994). Despite the paucity of its diffraction lines (two  $hk$  bands at 2.40-2.45 Å and 1.41-1.42 Å), Fe-vernadite is identified unambiguously by XRD because it coexists with other manganese minerals only in hydrogenetic deposits that have been transformed post-depositionally. Thus, this nanocomposite phase is a good indicator of hydrogenetic environment. Distinguishing diagenetic from hydrothermal environments using the mineralogy of Mn oxides is less conclusive because they both contain todorokite and 10Å-phyllomanganate (e.g., Yoshikawa, 1991; Usui et al., 1997; Takahashi et al., 2007). However, 10Å-phyllomanganate tends to prevail in diagenetic deposits, and todorokite in hydrothermal deposits, making a distinction possible when one of the two phases is overwhelmingly present in a sample. Here, this mineralogical signature does not exist because 50GCC contains similar amounts of the two 10Å manganates.

The frequent mixing of todorokite and phyllomanganate has been interpreted as the existence of two structural series: one extending continuously from collapsible 10Å-phyllomanganate ( $T(3, \infty)$ ) to todorokite ( $T(3,3)$ ), and another comprising 10Å-phyllomanganates with different degrees of collapsibility (Usui et al., 1989). The first series occurs in hydrothermal and the second in diagenetic deposits. Variations in layer expandability most likely reflect variations in composition. Layer particles whose interlayer cations have a low enthalpy of hydration, such as K (79 kcal/mol) and Na (97 kcal/mol), collapse in air, while those that are rich in Mg (450 kcal/mol) retain two layers of water in air (Nightingale, 1959; Ferrage et al., 2005). Particles rich in calcium (373 kcal/mol) have intermediate expandability. Thus, the two genetic manganate series can be viewed

alternatively as varying mixtures of todorokite with monovalent-rich (i.e., 7Å) and divalent-rich (i.e., 10Å) phyllomanganate particles. The predominance of todorokite in hydrothermal samples can be explained by the increase of the kinetics of the 10Å-phyllomanganate to todorokite transformation with temperature. Therefore, the three-step solid phase transformation described in this study is probably a common post-depositional process, which occurs during the diagenesis of hydrogenous and low-temperature hydrothermal deposits.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

We thank K.L. Nagy for reviewing a former version of this manuscript. The final version of the manuscript also benefited from the careful reviews of two anonymous referees. J.L. Hazemann, O. Proux, Sirine Fakra, and Matthew Marcus are thanked for their assistance during measurements at ESRF and ALS. The ALS and the INSU/CNRS, which supports the French-CRG program at ESRF, are acknowledged for the provision of beamtime. The electron microscopes at Lille and Marseille are INSU/CNRS National Facilities. This research was funded by the GdR-TRANSMET program from the CNRS. The ALS is supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy, under Contract No. DE-AC02-05CH11231.

## REFERENCES

- Andersen, M.S., Nyvang, V., Jakobsen, R., Postma, D., 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3979-3994.
- Ankudinov, A.L., Rehr, J.J., 1997. Relativistic calculations of spin-dependent X-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* **56**, 1712-1716.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1996. From rainwater to groundwater. In: Balkema, A.A. (Ed.), *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Brookfield.
- Banerjee, R., Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S., Miura, H., 1999. Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Mar. Geol.* **157**, 145-158.
- Bilinski, H., Giovanoli, R., Usui, A., Hanzel, D., 2002. Characterization of Mn oxides in cemented streambed crusts from Pinal Creek, Arizona, USA, and in hot-spring deposits from Yuno-Taki falls, Hokkaido, Japan. *Am. Mineral.* **87**, 580-591.
- Bonatti, E., Zerbi, M.R., Rydell, H.S., 1976. Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centres. *Geol. Soc. Am. Bull.* **87**, 83-94.
- Boudeulle, M., Muller, J.P., 1988. Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroon. A TEM study. *Bull. Minéral.* **111**, 149-166.
- Buatier, M.D., Guillaume, D., Wheat, C.G., Hervé, L., Adatte, T., 2004. Mineralogical characterization and genesis of hydrothermal Mn oxides from the flank of the Juan the Fuca Ridge. *Am. Mineral.* **89**, 1807-1815.
- Burns, R.G., Burns, V.M., 1975. Mechanism for nucleation and growth of manganese nodules. *Nature* **255**, 130-131.
- Burns, R.G., Burns, V.M., 1977. The mineralogy and crystal chemistry of deep-sea manganese nodules - a polymetallic resource of the twenty-first century. *Phil. Trans. Royal Soc. London* **A286**, 283-301.
- Burns, V.M., Burns, R.G., 1978a. Authigenic todorokite and phillipsite inside deep-sea manganese nodules. *Am. Mineral.* **63**, 827-831.
- Burns, V.M., Burns, R.G., 1978b. Post-depositional metal enrichment processes inside manganese nodules from the north equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**, 341-348.
- Burns, R.G., Burns, V.M., 1979. Manganese oxides. In: Burns, R. G. (Ed.), *Marine Minerals*. Mineralogical Society of America.
- Ching, S., Krukowska, K.S., Suib, S.L., 1999. A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides. *Inorg Chim Acta* **294**, 123-132.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A., Sivtsov, A.V., Berezovskaya, V.V., 1979a. New data on natural todorokites. *Nature* **278**, 631-632.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Berezovskaya, V.V., Sivtsov, A.V., 1979b. Contribution to the mineralogy and authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Mineral. Deposit.* **14**, 249-261.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Rudnitskaya, Y.S., Berezovskaya, V.V., Sivtsov, A.V., 1980a. Manganese minerals in clays: A Review. *Clays Clay Mineral.* **28**, 346-154.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Vitovskaya, I.V., Drits, V.A., Sivtsov, A.I., Dikov, Y.P., 1980b. Crystallochemical nature of Ni asbolan. *Izvestia Akademia Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya* **9**, 108-120.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Vitovskaya, I.V., Drits, V.A., Sivtsov, A.V., Rudnitskaya, E.S., 1980c. Crystallochemical nature of Co-Ni asbolan. *Izvestia Akademia Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya* **6**, 73-81. (Translated in International Geological Review 24, 598-604, 1982).
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., 1981. Iron and manganese oxide minerals in soils. *Trans. of Royal Soc., Edinburg* **72**, 195-200.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., Dikov, Y.P., 1985a. Structural varieties of todorokite. *Intern. Geol. Rev.* **27**, 1481-1491.
- Chukhrov, F.V., Sakharov, B.A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., Dikov, Y.P., 1985b. Crystal structure of birnessite from the Pacific Ocean. *Intern. Geol. Rev.*, **27**, 1082-1088 (translated from *Investiya Akademii Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya*, **8**, 66-73) **27**, 1082-1088.
- Chukhrov, F.V., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sakharov, B.A., Dikov, Y.P., 1987. Structural models for vernadite. *Int. Geol. Rev.* **29**, 1337-1347.
- Cliff, G., Lorimer, W.G., 1975. The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microscopy*, **103**, 203-207.
- Corliss, J.B., Lyle, M., Dymond, J., Crane, K., 1978. The geochemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift. *Earth Planet. Sci., Lett.* **40**, 12-24.
- Cronan, D.S., 1974. Authigenic minerals in deep-sea sediments. In: Goldberg, E. D. (Ed.), *The sea*. Columbia University, Palisades, N.Y., Wiley-Interscience.



- Cronan, D.S., Hodkinson, R.A., 1997. Geochemistry of hydrothermal sediments from ODP Sites 834 and 835 in the Lau Basin, southwest Pacific. *Mar. Geol.* **141**, 237-268.
- Dixon, J.B., Skinner, H.C.W., 1992. Manganese minerals in surface environments. In: Skinner, H. C. W., Fitzpatrick, R. W. (Eds.), *Bio-mineralization processes of iron and manganese. Modern and ancient environments*. CATENA Verlag, Cremlingen-Destedt, Germany.
- Drits, V.A., Silvester, E., Gorshkov, A.I., Manceau, A., 1997. The structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. Part 1. Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction. *Am. Mineral.* **82**, 946-961.
- Drits, V.A., Lanson, B., Bougerol-Chaillout, C., Gorshkov, A.I., Manceau, A., 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part 2. Results from electron diffraction. *Am. Mineral.* **87**, 1646-1661.
- Duncan, M.J., Leroux, F., Corbett, J.M., Nazar, L.F., 1998. Todorokite as a Li insertion cathode - Comparison of a large tunnel framework "MnO<sub>2</sub>" structure with its related layered structures. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3746-3757.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1981. Negative Cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanographic ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.* **55**, 163-170.
- Elsass, F., Beaumont, A., Pernes, M., Jaunet, A.M., Tessier, D., 1998. Changes in layer organization of Na and Ca exchanged smectite during solvent exchange for embedment in resin. *Can. Mineral.* **36**, 1325-1333
- Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., 1995. Metal ion extraction/insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chem Mater* **7**, 1722-1727.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., Yamasaki, N., 1998. Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J. Porous Mat.* **5**, 153-161.
- Feng, X.H., Tan, W.F., Liu, F., Wang, J.B., Ruan, H.D., 2004. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chem. Mater.* **16**, 4330-4336.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* **90**, 1358-1374.
- Fisher, A.T., Stein, C.A., Harris, R.N., Wang, K., Silver, E.A., Pfender, M., Hutnak, M., Cherkaoui, A., Bodzin, R., Villinger, H., 2003. Abrupt thermal transition reveals hydrothermal boundary and role of seamounts within the Cocos Plate. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1-4.
- Gaillot, A.C., Flot, D., Drits, V.A., Burghammer, M., Manceau, A., Lanson, B., 2003. Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of KMnO<sub>4</sub>. I. Two-layer polytype from a 800°C experiment. *Chem. Mater.* **15**, 4666-4678.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.E., Mitra, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature*, **345**, 516-518.
- German, C.R., Campbell, A.C., Edmond, J.M., 1991. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 101-114.
- Giovanoli, R., Bürki, P., 1975. Comparison of X-ray evidence of marine manganese nodules and non-marine manganese ore deposits. *Chimia* **29**, 266-269.
- Giovanoli, R., Bürki, P., Giuffredi, S., Stumm, W., 1975. Layer structured manganese oxide hydroxides. IV: The busserite groups; structure stabilization of transition elements. *Chimia* **29**, 517-520.
- Glasby, G.P., 2006. Manganese: Predominant role of nodules and crusts. In: Schulz, H. D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer. pp. 371-427.
- Glover, E.D., 1977. Characterization of marine birnessite. *Am. Mineral.* **62**, 278-285.
- Golden, D.C., Chen, C.C., Dixon, J.B., 1986. Synthesis of todorokite. *Science* **231**, 717-719.
- Golden, D.C., Chen, C.C., Dixon, J.B., 1987. Transformation of birnessite to busserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays Clay Mineral.* **35**, 271-280.
- Golden, D.C., Chen, C.C., Dixon, J.B., Tokashki, Y., 1988. Pseudomorphic replacement of manganese oxides by iron oxide minerals. *Geoderma* **42**, 199-211
- Gutzmer, J., Beukes, N.J., 2000. Asbestiform manjiroite and todorokite from the Kalahari manganese field, South Africa. *South African J. Geol.* **103**, 163-174.
- Halbach, P., Ozkara, M., Hense, J., 1975. The influence of metal content on the physical and mineralogical properties of pelagic manganese nodules. *Mineral. Deposita* **10**, 397-411.
- Halbach, P., Scherhag, C., Hebisch, U., Marchig, V., 1981. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Mineral. Deposita* **16**, 59-64.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Han, M., Fitch A.N., Hausermann D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.* **14**, 235-248.
- Harris, R.N., Fisher, A.T., Chapman, D.S., 2004. Fluid flow through seamounts and implications for global mass fluxes. *Geology* **32**, 725-728.
- Hatta, Y., Watanabe, M., Hoshino, K., Usui, A., 1999. Comparison of internal structures of marine manganese deposits of diagenetic, diagenetic and hydrothermal origins. *Res. Geol.* **49**, 49-54.

- Hodkinson, R.A., Stoffers, P., Scholten, J., Cronan, D.S., Jeschke, G., Rogers, T.D.S., 1994. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5011-5029.
- Holland, K.L., Walker, J.R., 1996. Crystal structure modeling of a highly disordered potassium birnessite. *Clays Clay Mineral.* **44**, 744-748.
- Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., Halbach, P., 1998. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **163**, 207-220.
- Lanson, B., Drits, V.A., Silvester, E.J., Manceau, A., 2000. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic busserite at low pH: New data from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **85**, 826-835.
- Lanson, B., Drits, V.A., Gaillot, A.C., Silvester, E., Plançon, A., Manceau, A., 2002a. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part I. Results from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **87**, 1631-1645.
- Lanson, B., Drits, V.A., Feng, Q., Manceau, A., 2002b. Crystal structure determination of synthetic Na-rich birnessite: Evidence for a triclinic one-layer cell. *Am. Mineral.* **87**, 1662-1671.
- Lei, G., Boström, K., 1995. Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Mar. Geol.* **123**, 253-261.
- Lei, G.B., 1996. Crystal structures and metal uptake capacity of 10 angstrom-manganates: An overview. *Mar. Geol.* **133**, 103-112.
- Luo, J., Zhang, Q.H., Huang, A.M., Giraldo, O., Suib, S.L., 1999. Double-aging method for preparation of stabilized Na-busserite and transformations to todorokites incorporated with various metals. *Inorg. Chem.* **38**, 6106-6113.
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G., 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 105-113.
- Manceau, A., Combes, J.M., 1988. Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS. *Phys. Chem. Mineral.* **15**, 283-295.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., 1992. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in Mn hydrous oxides. II. Information from EXAFS spectroscopy, electron and X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **77**, 1144-1157.
- Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, G., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P., Prost, R., 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540-1552.
- Manceau, A., Drits, V.A., Silvester, E., Bartoli, C., Lanson, B., 1997. Structural mechanism of Co(II) oxidation by the phyllo-manganate, Na-busserite. *Am. Mineral.* **82**, 1150-1175.
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V.A., 2002a. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III. Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2639-2663.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002b. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter, P. A., Rivers, M. L., Sturchio, N. C., Sutton, S. R. (Eds.), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, vol. 49. Mineralogical Society of America, pp. 341-428.
- Manceau, A., Tamura, N., Marcus, M.A., MacDowell, A.A., Celestre, R.S., Sublett, R.E., Sposito, G., Padmore, H.A., 2002c. Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption and diffraction at micrometer scales of resolution. *Am. Mineral.* **87**, 1494-1499.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B., 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2467-2483.
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M.A., Tamura, N., Chen, Z.S., 2005. Natural speciation of Mn, Ni and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4007-4034.
- Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., 2007a. Natural speciation of Ni, Zn, Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 95-128.
- Manceau, A., Kersten, M., Marcus, M.A., Geoffroy, N., Granina, L., 2007b. Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1967-1981.
- Marchig, V., Halbach, P., 1982. Internal structures of manganese nodules related to conditions of sedimentation. *Tschermaks. Mineral. Petrogr. Mitt.* **30**, 81-110.

- Marcus, M.A., MacDowell, A.A., Celestre, R., Manceau, A., Miller, T., Padmore, H.A., Sublett, R.E., 2004a. Beamline 10.3.2 at ALS: a hard X-ray microprobe for environmental and materials sciences. *J. Synch. Rad.* **11**, 239-247.
- Marcus, M.A., Manceau, A., Kersten, M., 2004b. Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3125-3136.
- Matocha, C.J., Elzinga, E.J., Sparks, D.L., 2001. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III,IV) (oxyhydr)oxide-water interface. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2967-2972.
- McCoy, F.W., Sancetta, C., 1985. North Pacific sediments. In: Naim, A. E. M., Stehli, F. G., Uyeda, S. (Eds.), *The ocean basins and margins*. Plenum Press, New York.
- McKenzie, R.M., 1989. Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon, J. B., Weed, S. B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- McKeown, D.A., Post, J.E., 2001. Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* **86**, 701-713.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral.* **21**, 169-200.
- Mellin, T., Lei, G., 1993. Stabilization of 10Å-manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions. *Mar. Geol.* **115**, 67-83.
- Moore, W.S., Ku, T.L., Macdougall, J.D., Burns, V.M., Burns, R.G., Dymond, J., Lyle, M., Piper, D.Z., 1981. Fluxes of metals to a manganese nodule: radiochemical, chemical, structural and mineralogical studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **52**, 151-171.
- Morin, G., Ostergren, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Brown, G.E.J., 1999. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *Am. Mineral.* **84**, 420-434.
- Morin, G., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Samama, J.C., Chevallier, P., Brown, G.E., 2001. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *Am. Mineral.* **86**, 92-104.
- Muller, J.P., Manceau, A., Calas, G., Allard, T., Ildefonse, P., Hazemann, J.L., 1995. Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *Am. J. Sci.* **295**, 1115-1155.
- Nightingale, E.R., 1959. Phenomenological theory of ion solution. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* **63**, 1381-1387.
- Ostwald, J., 1984. Ferruginous vernadite in an Indian ocean ferromanganese nodule. *Geol. Mag.* **121**, 483-488.
- Piepgas, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1851-1862.
- Post, J. E., Appleman, D. E., 1994. Crystal structure refinement of lithiophorite. *Am. Mineral.* **79**, 370-374.
- Post, J.E., Bish, D.L., 1988. Rietveld refinement of the todorokite structure. *Am. Mineral.* **73**, 861-869.
- Post, J.E., Heaney, P.J., Hanson, J., 2003. Synchrotron X-ray diffraction of the structure and dehydration behavior of todorokite. *Am. Mineral.* **88**, 142-150.
- Proux, O., Nassif, V., Prat, A., Ulrich, O., Lahera, E., Biquard, X., Menthonnex, J.J., Hazemann, J.L., 2006. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances. *J. Synch. Rad.* **13**, 59-68.
- Rezaei, M., Sanz, E., Raeisi, E., Ayora, C., Vazquez-sune, E., Carrera, J., 2005. Reactive transport modeling of calcite dissolution in the fresh-salt water mixing zone. *J. Hydrol.* **311**, 282-298.
- Riley, J.P., Chester, R., 1971. *Introduction to marine chemistry*. Academic Press, London.
- Samuel, J., Rouault, R., Besnus, Y., 1985. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma par couplage inductif. *Analisis* **13**, 312-317.
- Shen, Y.F., Zenger, R.P., Deguzman, R.N., Suib, S.L., Mccurdy, L., Potter, D.I., Oyoung, C.L., 1993. Manganese oxide octahedral molecular sieves - Preparation, characterization, and applications. *Science* **260**, 511-515.
- Siegel, M.D., Turner, S., 1983. Crystalline todorokite associated with biogenic debris in manganese nodules. *Science* **219**, 172-174.
- Silvester, E., Manceau, A., Drits, V.A., 1997. The structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. Part 2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *Am. Mineral.* **82**, 962-978.
- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A., Usui, A., 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 984-1008.
- Taylor, R.M., McKenzie, R.M., Norrish, K., 1964. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. *Austr. J. Soil Res.* **2**, 235-248.
- Teo, B.K., 1986. *EXAFS: basic principles and data analysis*. Springer-Verlag, Berlin.
- Turner, S., Buseck, P.R., 1979. Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths. *Science*, **203**, 456-458.

- Turner, S., Buseck, P.R., 1981. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, 1024-1027.
- Turner, S., Siegel, M.D., Buseck, P.R., 1982. Structural features of todorokite intergrowths in manganese nodules. *Nature* **296**, 841-842.
- Usui, A., 1979. Nickel and copper accumulations as essential elements in 10-Å manganite of deep-sea manganese nodules. *Nature* **279**, 411-413.
- Usui, A., Yuasa, M., Yokota, M., Nishimura, A., Murakami, M.F., 1986. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara (Bonin) Arc, off the Japan Islands. *Mar. Geol.* **73**, 311-322.
- Usui, A., Mellin, T.A., Nohara, M., Yuasa, M., 1989. Structural stability of marine 10Å manganates from the Ogasawara (Bonin) arc: Implication for low-temperature hydrothermal activity. *Mar. Geol.* **86**, 41-56.
- Usui, A., Nishimura, A., 1992. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc. *Mar. Geol.* **106**, 203 -216.
- Usui, A., Ito, T., 1994. Fossils manganese deposits buried within DSDP/ODP cores, Legs 1-126. *Mar. Geol.* **119**, 111-136.
- Usui, A., Mita, N., 1995. Geochemistry and mineralogy of a modern busserite deposit from a hot spring in hokkaido, Japan. *Clays Clay Mineral.* **43**, 116-127.
- Usui, A., Bau, M., Yamazaki, T., 1997. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation? *Mar. Geol.* **141**, 269-285.
- Usui, A., Glasby, G.P., 1998. Submarine hydrothermal manganese deposits in the Izu-Bonin-Mariana arc: An overview. *Islan Arc* **7**, 422-431.
- Varentsov, I.M., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., Sakharov, B.A., 1991. Me-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis. *Marin. Geol.* **96**, 53-70.
- Villalobos, M., Bargar, J., Sposito, G., 2005. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 569-576.
- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., Sposito, G., 2006. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am. Mineral.* **91**, 489-502.
- Vodyanitskii, Y.N., Vasilev, A.A., Lesovaya, S.N., Sataev, E.F., Sivtsov, A.V., 2004. Formation of manganese oxides in soils. *Eurasian Soil Science* **37**, 572-584.
- Wen, X., De Carlo, E.H., Li, Y.H., 1997. Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: their implications for crust genesis. *Mar. Geol.* **136**, 277-297.
- Yang, D. S., Wang, M. K., 2003. Characterization and a fast method for synthesis of sub-micron lithiophorite. *Clays Clay Mineral.* **51**, 96-101.
- Yoshikawa, K., 1991. The relationship between manganese minerals and metallic elements in deep-sea manganese nodules. *Mar. Geol.* **101**, 267-286.

## **Chapitre III      Transformation vernadite-todorokite et mobilité chimique associée**

Des observations METHR ont été effectuées dans le but de visualiser les différentes étapes de la transformation de vernadite à 10 Å en todorokite. Les images réalisées, associées aux analyses EDX, ont de plus permis l'établissement de bilans de matière afin d'établir les modifications chimiques ayant lieu au cours de cette transformation.

### **III. 1 Transformation topotactique des feuillets de vernadite à 10 Å en structure tunnel**

La microscopie électronique haute résolution (METHR) permet de visualiser à l'échelle sub-nanométrique l'organisation cristalline des minéraux ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...). Une série d'images a été réalisée en METHR sur les cristaux de vernadite et de todorokite, dans différentes zones des concrétions d'oxydes Mn. La transformation topotactique de 10Å-vernadite en todorokite a pu être confirmée grâce à l'obtention de clichés montrant l'évolution de la structure à différents stades de cette transformation (Figure IV-8).

Dans les zones les plus proches du centre de la concrétion, les particules de vernadite à 10Å montrent une structure lamellaire régulière (Figure IV-8a). Ces particules sont constituées d'un assemblage de 2 à 5 cristallites composées 10 -20 feuillets. La diffraction dans le plan (001) suggère un empilement semi ordonné des couches d'octaèdres. Au sein des cristallites, les diagrammes de diffraction électronique et les images HR montrent que les feuillets présentent un espacement constant égal à 9Å (Figure IV-8a).

En s'éloignant du centre des concrétions, la structure lamellaire des vernadites à 10 Å est partiellement modifiée. Une hétérogénéité apparaît dans les particules lamellaires, avec la formation localisée de « murs » dans le plan (100) engendrant, au sein de la structure en feuillet, des zones présentant une structure en tunnel (Figure IV-8b). Cette transformation du

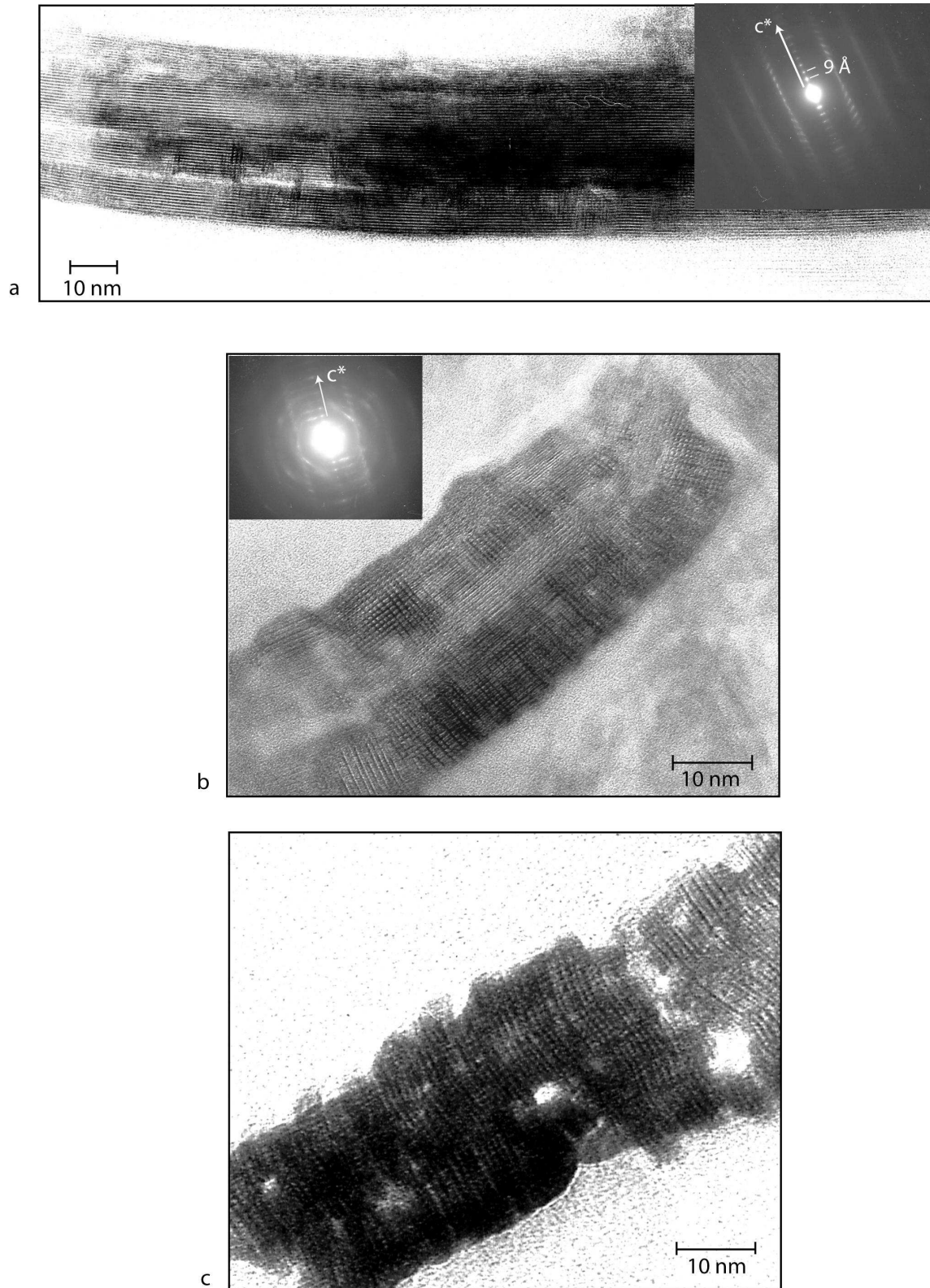


Figure IV-8 : Images METHR obtenues à différents stades de la transformation topotactique, au sein des concrétions d'oxydes Mn. a) particules lamellaires initiales de vernadite à 10 Å et spectre de diffraction associé. b) particule intermédiaire dans laquelle des murs d'octaèdres ont commencé à se former dans des zones où la transformation semble préférentielle. Le mélange de cristallites lamellaires et en tunnels, au sein de la même particule, est mis en évidence par les spectres de diffraction électroniques dans le plan [010]. c) transformation topotactique totale de la particule de vernadite à 10 Å initiale en particule de todorokite de type (3×n) (observation dans le plan (010)).

phylломanganate initial n'est pas effectuée de manière homogène, et des zones préférentielles semblent exister pour la croissance de murs d'octaèdres entre les feuillets. La formation de todorokite étant intimement liée à l'arrangement des feuillets du phylломanganate précurseur, il est probable que les zones où la todorokite commence à se former correspondent aux cristallites de  $10\text{\AA}$ -vernadite présentant un arrangement ordonné des feuillets le long de l'axe  $c^*$ . Les images et diagrammes de diffraction électronique effectués sur ces particules intermédiaires révèlent bien la présence de manganates à structure lamellaire avec, au sein d'une même particule, des cristallites présentant une structure en tunnel (Figure IV-8b). Dans le plan (010), la diffraction montre des spots lumineux espacés de  $9\text{\AA}$  le long de l'axe  $c^*$ , correspondant à l'espace entre les feuillets du phylломanganate initial, conservé dans la todorokite finale. On observe, de plus, des traînées diffuses entre la rangée centrale (00l) et les rangées latérales, interprétées par l'apparition d'un désordre structural le long de l'axe  $a^*$ . Ce désordre peut être expliqué par la formation de murs d'octaèdres à des distances variées, formant ainsi des tunnels de largeurs différentes ( $n$  octaèdres) mais de hauteur constante (3 octaèdres).

Dans la partie la plus externe des concrétions d'oxydes Mn, les particules présentent pour la plupart une transformation complète des phylломanganates en todorokite. Les observations METHR selon l'axe de zone [010] montrent que l'ensemble des feuillets constituant les cristallites présentent une structure en tunnel (Figure IV-8c). Notons que lors

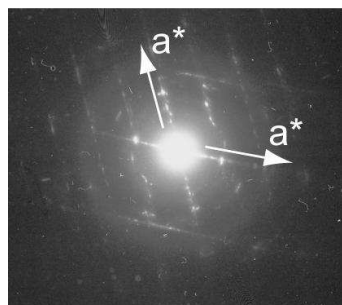


Figure IV-9 : Diagramme de diffraction électronique d'une todorokite dans le plan (001).

de cette transformation la distance interfoliaire à  $9\text{\AA}$  est conservée le long de l'axe  $c^*$ , aboutissant à l'insertion de trois octaèdres entre les feuillets de phylломanganates initiaux, et à une structure tunnel de type  $(3 \times n)$ . Le nombre variable  $n$  d'octaèdres constituant les toits des tunnels, entre chaque chaîne triple formant les murs, est mis en évidence sur les diffractions électroniques par l'obtention de traînées diffuses le long de l'axe  $a^*$  (Figure IV-9).

La transformation topotactique de vernadite à  $10\text{\AA}$  en todorokite, dans les dépôts métallifères marins GC50, est donc confirmée par les images METHR obtenues à différents stades de la transformation. Lorsque l'on compare les images des particules de vernadite à  $10\text{\AA}$  initiales avec celles des particules de todorokite finale, on observe qu'au cours de cette transformation une perte de matière semble avoir lieu, formant des trous dans la structure ainsi que des bords de particules beaucoup moins rectilignes. Les compositions chimiques

moyennes obtenues en EDX, par analyse d'un grand nombre de particules (Table 2 article n°3), ne montrent pas de variations significatives, excepté une plus faible teneur en Ni dans la todorokite par rapport à la vernadite à 10 Å.

Afin d'établir un bilan chimique des apports et pertes d'éléments relatifs à la transformation vernadite-todorokite, nous avons réalisé un calcul de bilan tenant compte des variations de volume observées.

### III. 2 Quantité effective de Ni libérée lors de la transformation topotactique

III. 2a) Bilans géochimiques : utilisation des diagrammes pondéraux normalisés

i Principe de l'approche de Gresens

Les bilans de matière consistent à quantifier les variations chimiques et les variations de masse d'un échantillon modifié suite à divers processus géologiques, en comparant cet échantillon modifié à un protolithe préservé de toute modification. Plusieurs méthodes existent pour étudier les transferts de matière. Elles consistent toutes en une comparaison des analyses chimiques de la roche initiale et de la roche transformée.

Gresens (1967) propose une représentation de la mobilité des constituants chimiques (oxydes ou éléments) en représentant graphiquement les variations des éléments chimiques en fonction des variations de volume engendrées par la déformation. Potdevin et Marquer (1987) proposent de représenter selon le même principe les variations relatives des éléments chimiques, ce qui permet de comparer sur un même diagramme la mobilité de tous les constituants, et ainsi d'en faciliter la lecture et l'interprétation.

La construction des diagrammes s'effectue à partir de l'équation suivante :

$$\Delta Xi = \frac{\Delta m_i}{m_i^0} = Fv.Fd. \frac{C_i}{C_i^0} - 1 \quad (4.1)$$



avec  $\Delta X_i$  la variation relative d'un élément  $i$  par rapport à la roche initiale, égal à  $\frac{\Delta m_i}{m_i^0}$  où  $\Delta m_i$  représente la variation de masse du constituant considéré et  $m_i^0$  la masse du constituant dans la roche initiale.  $F_v$  est le facteur de volume défini par Gresens (1967 ;  $F_v = V/V_0$  avec  $V$  le volume de la roche transformée et  $V_0$  celui de la roche initiale) ;  $F_d$  représente le facteur de densité défini par  $F_d = d/d_0$ , où  $d$  est la densité de la roche transformée et  $d_0$  celle de la roche initiale ; et  $C_i$  et  $C_i^0$  correspondent aux teneurs du constituant  $i$  considéré dans la roche transformée et initiale, respectivement.

A partir du diagramme pondéral, et à condition qu'on connaisse soit les éléments chimiques qui restent immobiles lors du processus étudié, soit la variation de volume (Potdevin et Marquer, 1987), les variations chimiques absolues peuvent être quantifiées à partir de l'équation (4.1).

L'utilisation de diagrammes pondéraux normalisés pour la quantification des transferts de matières lors de la transformation 10Å-vernadite/todorokite est envisageable, puisque toutes les conditions nécessaires à l'utilisation de la méthode de Gresens, à l'échelle d'un minéral, sont remplies. La structure et la composition chimique des manganates initiaux et transformés ont été caractérisées de manière précise grâce à la combinaison de plusieurs méthodes d'analyses et d'imageries. De plus, nous avons mis en évidence l'homogénéité des particules initiales de vernadite à 10 Å, ainsi que l'absence de modifications chimiques ou structurales autres que celles engendrées par leur transformation topotactique en todorokite (article n°3).

#### ii Diagrammes de mobilité relative appliqués à la transformation 10Å-vernadite/todorokite

Étudions ici les transferts de matière associés à la transformation topotactique de vernadite à 10 Å en todorokite, à partir des analyses chimiques EDX et de l'imagerie HR effectuée.

La Figure IV-10 représente les variations chimiques relatives de la todorokite comparées à la 10Å-vernadite initiale. Les droites pour chaque élément ont été obtenues grâce

à l'équation (4.1), en considérant la variation de densité  $Fd = 1.22$  ( $d_{\text{vernadite}} = 3\text{g/cm}^3$ ,  $d_{\text{todorokite}} = 3.655\text{g/cm}^3$ ).

Sur le diagramme de mobilité relative obtenu (Figure IV-10), nous avons tout d'abord fixé la variation de volume  $Fv$  calculée à partir de l'analyse d'images. Pour cela, la surface (nombre de pixels) occupée par la particule de todorokite sur un cliché METHR (image Figure IV-8b) a été comparée à la surface supposée de la particule initiale de  $10\text{\AA}$ -vernadite (délimitation de contours rectilignes à partir de la particule déformée de todorokite, Fig. IV-11). La variation de volume obtenue à partir de cette méthode, pour une moyenne de 15 analyses, est de  $Fv = 0.79 \pm 0.02$  (la vernadite à  $10\text{\AA}$  a perdu environ 21% de son volume). On obtient donc un rapport  $Fv.Fd = 0.96 \pm 0.03$  qui nous permet, soit par le calcul (équation (4.1)) soit graphiquement (Figure IV-10b), de déterminer le  $\Delta X_i$ , puis la variation absolue ( $X_i = \Delta X_i \times C_i^0$ ) pour chaque élément.

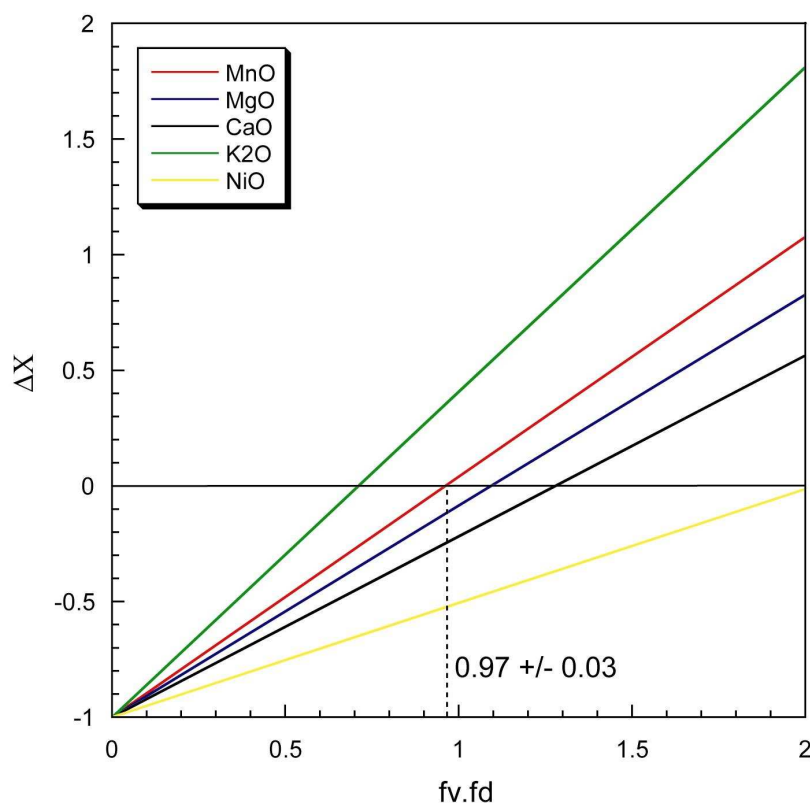


Figure IV-10 : Diagrammes des variations chimiques relatives lors de la transformation topotactique de la vernadite à  $10\text{\AA}$  en todorokite. Détermination du ou des élément(s) immobile(s) à partir d'une variation de volume  $Fv$  fixée.

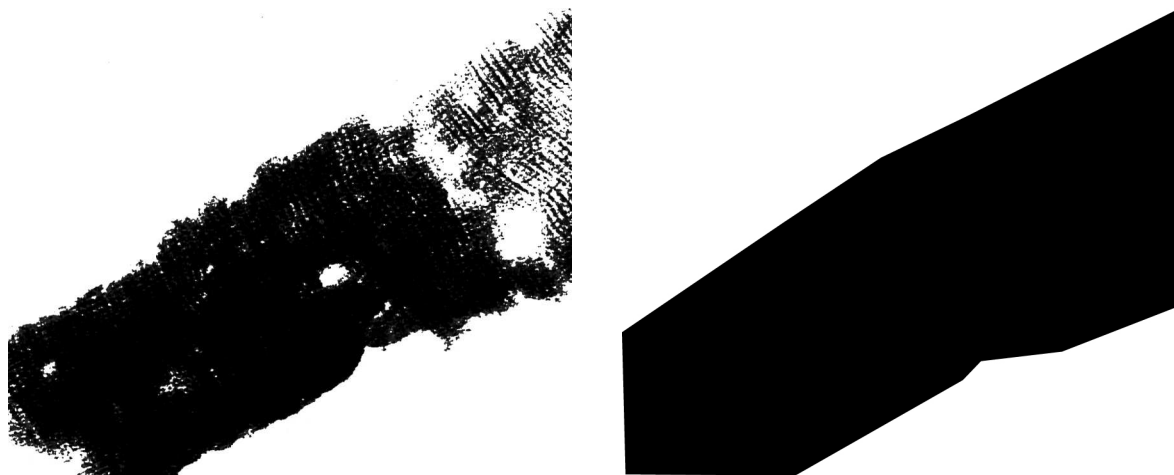
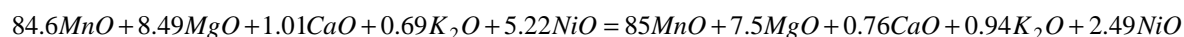
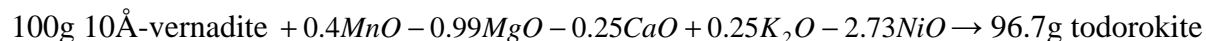


Figure IV-11 : A partir de l'image METHR Figure IV-8b, calcul de la surface de la particule de todorokite (à gauche), puis de la surface supposée de la particule de 10Å-vernadite dont elle dérive (à droite).

A partir de ces calculs, nous avons pu établir qu'une variation de volume de 21% correspond à l'équation de transformation suivante, pour 100g de vernadite à 10 Å initiale:



que l'on peut également écrire sous la forme:



La variation de masse ayant lieu lors de la transformation topotactique vernadite-todorokite peut donc être expliquée par la perte de nickel et d'un peu de MgO et CaO. Le diagramme représentant les variations chimiques relatives (Figure IV-10) montre un enrichissement en K<sub>2</sub>O et un groupe d'éléments appauvris plus dispersés, de telle sorte que K<sub>2</sub>O est l'oxyde le plus enrichi (+36%), MnO est immobile ( $\pm 0\%$ ), MgO et CaO sont très légèrement appauvris (respectivement, -11% et -24%) et NiO montre la perte la plus importante (-52%).

Nous avons ici estimé le comportement des éléments (mobiles et immobiles) de manière quantitative, à partir d'un changement de volume fixé. Or, la méthode utilisée pour déterminer la variation de volume entre la particule initiale et la particule transformée présente de nombreuses incertitudes. Tout d'abord, nous avons émis l'hypothèse que la différence de surface calculée était égale à la variation volumique globale de la particule, suggérant une altération homogène au sein du minéral. De plus, les calculs de surface à partir

des clichés METHR, comportent une incertitude (1) sur le nombre de pixels sélectionné comme faisant parti de la todorokite et (2) sur l'exactitude de la forme de la particule initiale.

Toutefois, le comportement des éléments dans le diagramme des variations chimique, pour une variation de volume calculée de 21%, suggère l'immobilité du MnO lors de la transformation (Figure IV-10). Cet élément, constituant l'unité de base des oxydes Mn sous la forme d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ , est généralement disposé à l'intérieur des structures en feuillet ou en tunnel. Cette configuration lui confère une stabilité supérieure à celle des cations présents dans le tunnel, suggérant une plus faible solubilité du MnO. De plus, la transformation expérimentale de busserite (analogue synthétique de la  $10\text{\AA}$ -vernadite) en todorokite, ne nécessite à aucun moment l'apport d'ions Mn pour permettre la formation d'une structure en tunnel (partie I.2a). L'immobilité de l'ion Mn (ni apport, ni perte), déterminée à partir de la variation de volume calculée ( $0.79 \pm 0.02$ , Figure IV-10), est donc en accord avec les études expérimentales et sa localisation dans la structure des oxydes Mn.

Par conséquent, il semble que les plus faibles teneurs en Ni mesurées dans la todorokite, d'après les analyses EDX, représentent une perte absolue de 52% du Ni au cours de la transformation structurale. Siegel et Turner (1983) ont observé la même diminution des concentrations en Ni dans la todorokite, comparées aux teneurs mesurées dans le phyllomanganate à  $10\text{\AA}$  précurseur (0.2 et 3.8 wt%, respectivement), dans des nodules marins collectés dans l'océan Pacifique.

### iii Désorption du Ni lors de la transformation topotactique

Grâce aux analyses EXAFS au seuil du Ni, nous avons pu déterminer que le Ni est incorporé dans les sites octaédriques vacants (complexe  $^E\text{Ni}$ ) des phyllomanganates. Puis, qu'il se retrouve piégé, suite à la transformation topotactique, dans les sites situés en bordure des chaînes octaédriques constituant les tunnels des todorokites (complexe  $^D\text{C}\text{Ni}$ ).

Pour tenter d'expliquer cette perte en Ni, partons du cas de la formation de todorokite à partir de birnessite triclinique. Les feuillets des birnessites tricliniques sont constitués de rangées riches en  $\text{Mn}^{4+}$  alternant avec des rangées riches en  $\text{Mn}^{3+}$ , suivant une séquence  $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$  (Drits et al., 1997). Lors de la transformation en todorokite, la déformation (plissement) du feuillet octaédrique apparaît préférentiellement au niveau des jonctions  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ , à cause de l'élongation de la distance interatomique  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  dans la direction  $a^*$  du

feuillelet (déformation de Jahn-Teller). En effet, cette élongation affaiblit la structure le long des rangées riches en  $\text{Mn}^{3+}$  et facilite le replie des feuillettes au niveau des connections  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{3+}$ , engendrant la localisation des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en bordure des chaînes octaédriques constituant les tunnels de la todorokite.

Dans le cas de la 10Å-vernadite étudiée ici, les feuillettes octaédriques sont essentiellement constitués d'ions  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . La localisation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en bordure de chaîne, dans la structure de la todorokite formée, nécessite le plissement des feuillettes octaédriques au niveau des liaisons  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ , probablement plus faibles que les liaisons  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ . La diminution des concentrations en Ni, au cours de la transformation topotactique, suggère une instabilité des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans ces sites de bordure de chaîne, probablement induite par la connexion de triples chaînes d'octaèdres entre les feuillettes et par l'accommodation de larges cations hydratés dans les tunnels ( $\text{Mg}^{2+}$ ), nécessaires à la formation de todorokite.

Ces données complémentaires ont permis d'observer (images METHR) et donc de confirmer la formation de todorokite à partir de 10Å-vernadite précurseur, par transformation topotactique, en milieu marin. Au cours de cette transformation, les cations  $\text{Ni}^{2+}$  constituent tout d'abord des impuretés facilitant la courbure des feuillettes octaédriques nécessaire à la formation des murs de la todorokite. Ces ions, situés en bordure de chaîne octaédrique, deviennent alors rapidement instables et peuvent probablement être substitués par d'autres cations présents dans la structure ou en solution dans le milieu.

## Chapitre IV Conclusions majeures

L'étude cristallographique détaillée des concrétions d'oxydes Mn provenant de la carotte GC50 a permis de comprendre leur mécanisme de formation et le processus par lequel les oxydes Mn piègent le nickel. Cette étude a en effet permis (1) d'identifier les différents oxydes Mn constituant les dépôts métallifères de la carotte GC50, (2) de déterminer leur mécanisme de formation, (3) de localiser le Ni dans leur structure. L'approche utilisée a combiné plusieurs techniques d'imagerie, d'analyse et de spectroscopie, à différentes échelles. Les principaux résultats ont été comparés aux données provenant d'oxydes de synthèse, afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans les milieux naturels marins. Les principaux résultats sont les suivants :

(1) Trois phases d'oxydes Mn ont pu être identifiées et caractérisées, au sein des concrétions:

- Le centre des concrétions est constitué de particules nanométriques présentant une morphologie et des spectres de diffraction électroniques caractéristiques de vernadites turbostratiques à 7 Å (une seule couche d'eau dans l'interfeuille). Ces cristallites présentent une symétrie hexagonale ( $a=b=2.83$  Å), et une formule structurale de type  $Mg_{0.08}^{2+}Ca_{0.01}^{2+}K_{0.01}^+ [Mn_{0.943}^{4+}Vac_{0.037}Ni_{0.02}^{2+}]O_2 \cdot nH_2O$ . On note l'absence de  $Mn^{3+}$  dans cette structure.
- Les particules intermédiaires, présentant une meilleure cristallinité, ont des pics de diffractions caractéristiques des phylломanganates à 10 Å (deux couches d'eau dans l'interfeuille). D'après les observations MET et METHR, leurs feuillets de symétrie hexagonale sont turbostratiques (d'où le nom donné de 10Å-vernadite) et leur empilement, au sein des cristallites, est semi-cohérent le long de l'axe  $c^*$ . L'insertion d'ions hydratés  $Mg^{2+}$  dans l'interfeuille permet de maintenir l'espace entre les feuillets octaédriques à 9 Å, stabilisant ainsi la structure. La formule structurale de cette vernadite à 10 Å est de type  $Mg_{0.09}^{2+}Ca_{0.015}^{2+}K_{0.01}^+ [Mn_{0.91}^{4+}Vac_{0.02}Ni_{0.07}^{2+}]O_2 \cdot nH_2O$  si les feuillets

octaédriques contiennent des sites vacants, ou  $\text{Mg}_{0.09}^{2+} \text{Ca}_{0.015}^{2+} \text{K}_{0.01}^{+} [\text{Mn}_{0.85}^{4+} \text{Mn}_{0.08}^{3+} \text{Ni}_{0.07}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  si ils contiennent du  $\text{Mn}^{3+}$ .

- En bordure des concrétions, les particules sont beaucoup plus allongées, formant des baguettes caractéristiques de la morphologie des todorokites (confirmé par les spectres DRX). Ce tectomanganate présente des désordres structuraux d'après les observations METHR. En effet, les chaînes d'octaèdres constituant les tunnels sont formées d'un espacement régulier de trois octaèdres (9Å) le long de l'axe  $c^*$ , mais présentent un nombre varié d'octaèdres  $n$ , dans la direction  $a^*$  ( $n = 3-5$ ). L'espacement à 9 Å régulier dans la direction  $c^*$  de la structure est dû à l'insertion, à l'intérieur des tunnels, de larges cations hydratés  $\text{Mg}^{2+}$  jouant un rôle stabilisateur. La formule structurale de cette todorokite est de type  $\text{Mg}_{0.08}^{2+} \text{Ca}_{0.01}^{2+} \text{K}_{0.01}^{+} [\text{Mn}_{0.84}^{4+} \text{Mn}_{0.13}^{3+} \text{Ni}_{0.03}^{2+}] \text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

(2) Les teneurs en Ni sont dispersées au sein des concrétions, présentant des valeurs qui varient d'un type d'oxyde Mn à l'autre. Ainsi, d'après les analyses EDS, le nickel est faiblement piégé dans la vernadite à 7 Å (1.0 wt% Ni), présente des teneurs intermédiaires dans la todorokite (1.9 wt% Ni), et atteint des concentrations maximales dans la vernadite à 10 Å (3.8 wt% Ni). La spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) nous a permis de déterminer la localisation du Ni dans la structure des phylломanganates et tectomanganates. Ainsi, il se trouve piégé dans les feuillets octaédriques des vernadites (complexe  $^E\text{Ni}$ ), inséré à l'intérieur des sites vacants initiaux de la structure. Dans la todorokite, le Ni est localisé en bordure des chaînes octaédriques constituant les tunnels (complexe  $^{DC}\text{Ni}$ ).

Grâce à la combinaison des analyses EDX et de la spectrométrie d'absorption des rayons X (au seuil du Ni et du Mn), les proportions relatives de chaque type de manganate identifié et leurs teneurs en Ni ont pu être déterminées. Ainsi, l'échantillon 50GCC est constitué de 55% de todorokite, 35% de 10Å-vernadite et 10% de 7Å-vernadite, contenant respectivement 42%, 54% et 4% du Ni total. Par conséquent, la 10Å-vernadite est la phase la plus enrichie en Ni.

(3) La morphologie des concrétions observées dans le sédiment GC50 suggère la formation successive des trois oxydes Mn identifiés, suite à des réactions de dissolution-re cristallisation et/ou par des processus de transformation, avec comme précurseur la 7Å-vernadite constituant le centre de la structure circulaire. Les différents oxydes Mn naturels décrits dans le dépôt marin 50GCC (7Å-vernadite, 10Å-vernadite et todorokite) présentent

des similarités de morphologie et de structure avec leurs analogues synthétiques (buserite, birnessite et todorokite, respectivement). Ainsi, par comparaison avec les études expérimentales de synthèse de todorokite à partir de birnessite, la formation de todorokite dans notre échantillon naturel marin peut-être décrit en trois étapes :

- La vernadite à 7 Å initialement présente dans le sédiment est faiblement cristallisée et thermodynamiquement instable, du à ces fortes concentrations en fer et aux nombreux débris siliceux qui lui sont associés. Elle est donc rapidement dissoute en même temps que les débris siliceux riche en nickel, libérant du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  dans les eaux interstitielles.

- Le  $\text{Mn}^{2+}$  est ensuite réadsorbé à la surface des vernadites à 7 Å initiales, associé aux cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  présents dans les eaux interstitielles. L'insertion du  $\text{Ni}^{2+}$  dans les feuillets octaédriques, et des larges cations hydratés  $\text{Mg}^{2+}$  entre les feuillets, permet la précipitation de phyllomanganates turbostratiques présentant un espace interfoliaire à 9 Å (10Å-verndaite). Ces deux premières étapes, permettant la précipitation de 10Å-vernadite à partir de 7Å-vernadite, sont donc liées à des processus de dissolution recristallisation, au sein du sédiment GC50.

- La troisième étape correspond à la transformation topotactique de la 10Å-vernadite en todorokite (confirmation à partir des images METHR). Au cours de cette transformation, les cations  $\text{Mg}^{2+}$  jouent le rôle de catalyseurs, permettant la stabilité de l'espace interfoliaire à 9 Å nécessaire à l'insertion de triples chaînes octaédriques. La todorokite ainsi formée présente une structure de type (3xn) avec  $n = 3-5$ .

Deux conditions sont nécessaires à la formation de todorokite à tunnels réguliers [3x3] : (1) le phyllomanganate précurseur doit posséder un espace interfoliaire stable à 9 Å et (2) ces feuillets doivent être composés de séquences régulières de cations hétérovalents (les séquences  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  étant les plus aptes à former des tunnels de dimension [3x3]).

Dans le dépôt d'oxydes marins étudié ici, l'espace à 9 Å est stabilisé grâce à l'insertion de larges cations  $\text{Mg}^{2+}$ , en concentrations élevées dans l'eau de mer, dans l'espace interfoliaire. Les tunnels de la todorokite formée présentent donc une dimension constante de 9 Å le long de l'axe  $c^*$ . D'autre part, la régularité des séquences de cations dans les feuillets octaédriques du phyllomanganate précurseur va jouer (1) sur le désordre de la structure de la todorokite, le long de l'axe  $a^*$  et (2) sur la présence de tunnels orientés à 120° les uns des autres, aboutissant à la morphologie en quadrillage typique de la todorokite (au MET). Or, dans la nature, les birnessites hexagonales bien cristallisées et donc sans désordre structural sont



rars. C'est pourquoi la todorokite naturelle a essentiellement une structure [3xn] ne présentant pas toujours de macles à 120°.

Nous pouvons déduire de cette étude que le meilleur précurseur de la todorokite est un phyllomanganate riche en Mg dont les sites octaédriques ont largement été substitués par des cations hétérovalents tels que  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ , mais ne présentant pas de sites vacants. Dans ce cas, la formule structurale de la 10Å-vernadite marine identifiée dans l'échantillon 50GCC et probablement de la forme  $Mg_{0.202}^{2+}Ca_{0.018}^{2+}K_{0.014}^{+}[Mn_{0.613}^{4+}Mn_{0.320}^{3+}Ni_{0.067}^{2+}]O_2.nH_2O$ .

Il serait intéressant d'analyser, grâce aux mêmes techniques, les nombreux nodules et croûtes d'oxydes Mn présents dans la zone d'étude Ticoflux, afin de déterminer si leur mécanisme de formation implique le même processus de transformation de la 7Å-vernadite en todorokite, ou si ce mécanisme en trois étapes est lié à la décharge de fluides hydrothermaux de basse température, mis en évidence au niveau de la carotte GC50.





## **CINQUIÈME PARTIE**

---

### **SYNTHÈSE**



Dans cette dernière partie, après avoir résumé et discuté les principaux résultats, nous les replacerons dans le contexte hydrothermal régional de la zone d'étude Ticoflux. Nous proposerons une reconstitution des différentes phases d'altération du sédiment GC50, ainsi qu'une discussion sur les différents scénarii envisageables concernant le cheminement et l'altération du fluide hydrothermal, lors de sa circulation au niveau du Mont Dorado.

## **I Enregistrement des processus d'interaction eau/roche dans les sédiments de la carotte GC50 :**

Dans le cadre de cette étude, les sédiments constituant les carottes voisines de la carotte GC50 et ne présentant pas d'évidence de décharge de fluides (sur la base des profils des eaux interstitielles), ont été considérés comme représentant le sédiment initial de la carotte GC50. Leur composition a donc été utilisée comme référence et comparée à la composition actuelle du sédiment GC50, afin de déterminer les modifications minéralogiques et chimiques engendrées par les processus d'altération. Le sédiment initial de la carotte GC50 est donc un sédiment hémipélagique volcanoclastique essentiellement constitué de microfossiles siliceux (radiolaires, diatomées, spicules d'éponges), de minéraux argileux et de nombreuses particules de verres volcaniques ; ainsi que de quelques minéraux détritiques (feldspaths, quartz). Cette minéralogie, très enrichie en verres volcaniques, confère au sédiment initial une composition isotopique en Sr et Nd proche de celle de la croûte océanique basaltique ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512830 \pm 18$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70565 \pm 105$ , pour la moyenne des sédiments de référence (n=3)), ainsi que des spectres des Terres Rares caractéristiques du matériel volcanogène (appauvrissement des Terres Rares légères et anomalie positive en Eu).

Les modifications minéralogiques et chimiques observées dans le sédiment GC50 actuel traduisent une altération importante du sédiment initial. La nature des nouvelles phases minérales formées, ainsi que les variations chimiques (majeurs, traces et isotopes Sr-Nd) associées à leur précipitation, ont permis de mettre en évidence deux phases majeurs d'altération au sein de la carotte GC50.

### **I.1 Première phase d'altération : diagenèse précoce**

Les observations microscopiques (MEB), ont mis en évidence la présence de nombreuses zéolites, caractérisées comme étant de la phillipsite d'après les analyses DRX, tout le long de la colonne sédimentaire. Les zéolites, et plus particulièrement la phillipsite, sont des constituants authigènes couramment identifiés dans les sédiments marins (Halbach et al., 1975 ; Burns and Burns, 1978a ; Usui and Ito, 1994). Dans le contexte étudié, leur précipitation est décrite comme résultant de l'altération des verres volcaniques et des microfossiles siliceux, lors de réactions diagénétiques au sein des sédiments marins (Riley and Chester, 1971 ; Cronan, 1974 ; McCoy and Sancetta, 1985).

Cette première phase de diagenèse, au sein du sédiment GC50 initial, est confirmée par les analyses chimiques et isotopiques du sédiment. En effet, les sédiments collectés dans la partie supérieure de la carotte (de 12 à 30 cm bsf) et ne contenant pas d'autres nouvelles phases minérales que de la phillipsite, ne présentent pas d'enrichissements en  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ , et  $SiO_2$  (Fig. 8, article n°1) qui sont les éléments constitutifs de la phillipsite. Sa précipitation n'a donc pas nécessité l'apport d'éléments au sein du sédiment GC50. De plus, ces sédiments présentent des compositions isotopiques en Nd proches de celles des sédiments de référence (Fig. 6, article n°2), suggérant une contribution essentiellement volcanogène. Ces données suggèrent que la précipitation de phillipsites dans le sédiment GC50 résulte de l'altération précoce, par interaction avec les eaux interstitielles, des verres volcaniques et d'une partie des microfossiles siliceux présents dans le sédiment initial.

Les observations microscopiques (MEB) révèlent cependant que les quantités de phillipsites authigènes dans le sédiment GC50 sont, en général, plus importantes que dans les sédiments de référence, suggérant des transformations diagénétiques plus intenses. Deux paramètres essentiels peuvent influencer les réactions diagénétiques : la composition et la porosité du sédiment initial. Les données chimiques ne suggèrent aucune différence de composition entre les sédiments de référence et le sédiment GC50 initial. La diagenèse plus importante au niveau de la carotte GC50 pourrait être liée à une plus forte porosité des sédiments. En effet, le taux de sédimentation est probablement plus faible dans cette zone qui présente la couverture sédimentaire la plus fine (environ 150 cm de sédiments au niveau de la carotte GC50, épaisseur >200 cm au niveau des carottes de référence). Ceci a pour effet de limiter la compaction du sédiment, et ainsi de faciliter les interactions eau/roche.

## I.2 Deuxième phase d'altération : remontée d'un fluide présentant une composition d'eau de mer

En dessous de 70 cm bsf, dans la carotte GC50, les phillipsites présentent des faces altérées ayant servi de support à la précipitation d'agrégats d'oxyhydroxides Fe/Mn. La présence de cette nouvelle phase minérale formée in situ dans le sédiment, associée à des apatites automorphes, suggère une seconde phase d'altération du sédiment GC50, postérieure à la précipitation diagénétique des phillipsites.

La précipitation de ces nouvelles phases minérales est associée à de fortes variations chimiques le long de la colonne sédimentaire. Alors que les facteurs d'enrichissement (Ei) calculés par rapport à la composition chimique moyenne des sédiments de référence ne présentent aucune variation en SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O, une augmentation régulière avec la profondeur dans la carotte GC50 est observée en MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CaO (éléments constitutifs des apatites et des oxydes Mn). L'enrichissement en MnO, à 100 cm bsf, est corrélé avec une augmentation en éléments traces (Ni, Cu et Co). Il correspond à la présence d'oxydes Mn constitués d'un mélange de 7Å-vernadite, 10Å-vernadite et todorokite. Les facteurs d'enrichissement calculés pour le Fer révèlent une augmentation uniquement dans les deux échantillons les plus profonds (à 110 et 124 cm bsf) présentant de nombreux oxydes Fe identifiés comme étant de la goethite.

Les évolutions minéralogiques et chimiques (éléments majeurs), ainsi mises en évidence, suggèrent l'altération du sédiment GC50 par un fluide engendrant d'importantes modifications chimiques à la base de la carotte, et dont l'influence diminue en remontant dans la colonne sédimentaire (au-dessus de 100 cm bsf).

Les analyses des compositions isotopiques en Sr et Nd et l'étude des spectres des terres rares nous ont permis de déterminer la nature de ce fluide d'altération ainsi que son cheminement dans la colonne sédimentaire GC50.

Les compositions isotopiques en Sr et Nd des sédiments GC50 présentent des valeurs qui, comparées aux sédiments de références, se rapprochent de celles de l'eau de mer (article n°2). De plus, l'évolution des rapports isotopiques du néodyme montre que ce déplacement vers des compositions isotopiques d'eau de mer augmente régulièrement avec la profondeur dans la carotte sédimentaire GC50, jusqu'à atteindre des compositions isotopiques en Nd identiques à celles de l'eau de mer, dans les deux échantillons les plus profonds (à 110 et 124 cm bsf). Des résultats identiques sont obtenus à partir du diagramme isochrone (Fig. 6, article



n°2). Les compositions isotopiques des sédiments GC50 sont situées entre celle des sédiments de référence et celle de l'eau de mer. De même, alors que les sédiments de référence présentent des spectres caractéristiques des sédiments marins essentiellement constitués de composés volcanogènes, les sédiments GC50 montrent des spectres identiques à ceux de l'eau de mer avec une augmentation régulière de l'anomalie négative en Ce avec la profondeur dans la carotte. De tels spectres ont été interprétés par Alt (1988) puis Usui et al. (1997) comme étant caractéristiques de dépôts ayant précipité par interaction avec un fluide hydrothermal de basse température. Toutes ces données suggèrent une diminution de l'influence du fluide en remontant dans la colonne sédimentaire. Le deuxième stade d'altération des sédiments de la carotte GC50 s'effectuerait donc par interaction avec un fluide ascendant présentant une composition d'eau de mer.

Ce fluide réducteur provenant de la croûte interagit, au cours de sa remontée, avec les eaux interstitielles oxygénées du sédiment (Wheat et al., 2002). Cette interaction induit des changements des conditions rédox dans la colonne sédimentaire, qui engendrent tout d'abord la précipitation des oxydes de fer à l'interface sédiment-basalte puis, au-dessus, l'oxydation du  $Mn^{2+}$  en  $MnO_2$  qui se dépose sous forme de croûtes d'oxydes Mn (Mandernack et Tebo, 1993 ; Post, 1999, Wheat et al., 2002).

## II Evidences d'une circulation actuelle

Les premières investigations effectuées à une échelle régionale, lors des campagnes Ticoflux, ont permis de mettre en évidence le refroidissement anormalement élevé de la plaque Cocos, engendré par des circulations hydrothermales intenses dont le mont Dorado constitue une des zones de décharge. A l'échelle de ce seamount, les remontées diffuses de fluides ont essentiellement été observées sur le flanc ouest, dans la zone où a été collectée la carotte GC50. En effet, les flux de chaleur mesurés au niveau de cette carotte présentent des valeurs élevées ( $1.0 \text{ W/m}^2$ ), et les eaux interstitielles analysées dans la colonne sédimentaire présentent des profils en alcalinité et phosphate suggérant la décharge active d'un fluide (Fig. I-16). Cependant, les concentrations en Mg et Ca identiques aux valeurs de l'eau de mer et constantes le long des profils, suggèrent que le fluide n'a pas ou peu interagit avec le basalte, lors de sa circulation dans la croûte. Cette hypothèse est confortée par les analyses isotopiques

en Sr réalisées sur les eaux interstitielles montrant une composition identique à celle de l'eau de mer.

Ces données mettent en évidence la décharge actuelle d'un fluide hydrothermal qui interagit peu ou pas avec le basalte lors de sa circulation dans la croûte, conservant ainsi une composition d'eau de mer.

Ces observations diffèrent de celles décrites au niveau des sites de décharge plus « chauds » (température du fluide à l'interface sédiment-basalte  $>45^{\circ}\text{C}$ ) localisés sur le flanc Est de la ride de Juan de Fuca (plaque plus jeune datée à 3.5 Ma, et taux de sédimentation beaucoup plus élevé). Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dix dernières années, afin de mieux contraindre les modèles de circulation hors axe. Les études ont porté aussi bien sur des sources chaudes ( $64^{\circ}\text{C}$ ) au niveau du haut fond Baby Bare permettant d'analyser directement la composition du fluide hydrothermal (Mottl et al., 1998 ; Wheat et Mottl, 2000), que sur des analyses de fluides interstitiels collectés au niveau de décharges diffuses à travers les sédiments (sites 1030 et 1031, Giambalvo et al., 2002). Alors que les profils en phosphate et alcalinité présentent les mêmes variations qu'au niveau du site GC50, ils révèlent tous un enrichissement en Ca et un appauvrissement en Mg à l'interface sédiment/basalte, comparés aux valeurs de l'eau de mer. Ces variations des concentrations en Mg et Ca sont interprétées comme traduisant l'intensité de l'interaction du fluide avec les roches basaltiques de la croûte (Wheat and Mottl, 2000).

Par comparaison, Baker et al. (1991) ont analysé des fluides interstitiels collectés au niveau de sites de décharges « froids » ( $T^{\circ}\text{C} < 25^{\circ}\text{C}$ ), dans l'océan Pacifique équatorial ( $5^{\circ}\text{S}$ - $8^{\circ}\text{N}$  et  $110$  à  $160^{\circ}\text{W}$ ), sur une croûte de 15 à 70 Ma. Ces sites (572, 573 et 574) présentent des profils similaires à ceux observés au niveau du Mont Dorado, avec des concentrations en Ca et Mg constantes et identiques aux valeurs de l'eau de mer, malgré l'évidence de circulations advectives (mesures de flux de chaleurs et profils en strontium et sulfates). Les auteurs interprètent la faible modification de la chimie du fluide lors de sa circulation dans la croûte, par de faibles taux de réaction et un temps de résidence court. Ils mettent ainsi en évidence la décharge de fluides jeunes et froids, à de faibles distances de leur site de recharge.

Lors des campagnes Ticoflux, le seul mont de recharge localisé dans l'aire d'étude, grâce aux mesures de flux de chaleur, est le Mont Tengosed. Ce seamount, qui est le plus large de la région ( $\sim 9$  km de diamètre), constitue une zone de recharge régionale à travers laquelle d'importantes quantités d'eau de mer doivent être infiltrées pour pouvoir alimenter les différents sites de décharge localisés dans la zone. Le mont Dorado constitue la zone de

décharge la plus proche du mont Tengosed (~ 20 km), suggérant l'advection de grande quantité de fluides, suite à un court trajet dans la croûte (fluide jeune). Ces observations sont en accord avec la faible interaction fluide/basalte suggérée par les profils en Mg et Ca des eaux interstitielles, mais également avec les valeurs élevées des rapports eau/sédiments calculés à partir des données isotopiques des sédiments (jusqu'à  $8.5 \cdot 10^7$  L/kg).

La circulation actuelle de fluides hydrothermaux froids et jeunes, au sein de la carotte GC50, est cependant en contradiction avec la nature des précipitations authigènes observées dans le sédiment (apatites et oxydes Fe et Mn). Leur formation a nécessité un apport en  $P_2O_5$ , MnO et  $Fe_2O_3$  dans le sédiment qui peut difficilement être apporté par l'eau de mer mais qui pourraient être le reflet de circulations hydrothermales passées. Nous allons donc, à présent, examiner les sources potentielles de ces éléments.

### **III Origine des apatites et des oxydes Fe et Mn:**

#### **III.1 Hypothèse d'une précipitation au cours d'une circulation hydrothermale passée de plus haute température**

Au cours de son trajet depuis la dorsale jusqu'à sa position actuelle, la plaque océanique a subi des modifications de propriétés (température, perméabilité, épaisseur des sédiments sus-jacents, taux d'altération de la croûte) et de morphologie (formation de haut fonds, failles), qui sont susceptibles de contrôler la mise en place et le fonctionnement de circulations hydrothermales hors axe. Ainsi, cette portion de croûte, lors de son déplacement, a pu être affectée par différents épisodes de circulations hydrothermales aux fonctionnements variés. Aussi, les minéralisations authigènes observées dans le sédiment GC50 (apatites et oxydes Fe et Mn) ont pu précipiter suite à l'interaction avec un fluide hydrothermal de plus haute température que le fluide actuel, ayant permis l'apport de  $P_2O_5$ , MnO et  $Fe_2O_3$ . Pour discuter cette hypothèse, nous allons comparer nos résultats avec les minéralisations formées dans un contexte hors axe de plus haute température : le flanc est de la ride de Juan de Fuca.

Les eaux de décharge du seamount Baby Bare (vitesses de remontées de plusieurs cm/an), situé sur le flanc est de la ride de Juan de Fuca, sont, contrairement aux fluides

interstitiels de Dorado, enrichies en manganèse ( $13 \pm 8 \mu\text{mol/kg}$ ) et en fer ( $4 \pm 5 \mu\text{mol/kg}$ ) mais présentent un appauvrissement en phosphate ( $0.5 \pm 0.2 \mu\text{mol/kg}$ ), par rapport à la composition de l'eau de mer profonde (Wheat et Mottl, 2000). Ces fluides engendrent, dans les sédiments sus-jacents, la précipitation de nombreux oxydes Mn/Fe d'origine hydrothermale, d'après leur minéralogie et leur chimie (Fitzgerald et Gillis, 2006). Cependant, aucun phosphate authigène n'a été décrit dans ces sédiments.

Wheat et al. (1996) ont déterminé que plus de 80% du phosphate présent dans l'eau de mer profonde peut être remobilisé lors des circulations hydrothermales de flanc de dorsale. Le phosphore (P) et le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) augmentent dans la croûte lors de son altération. Les faibles concentrations en phosphate dans les fluides interstitiels analysées à l'interface sédiment/basalte traduisent donc le piégeage du phosphore dans la croûte, lors de la circulation hydrothermale, sous forme de minéraux authigènes ou plus couramment adsorbé à la surface des oxyhydroxydes de fer secondaires (Wheat et al., 1996). Il en résulte la décharge d'un fluide appauvri en phosphates, comparé aux concentrations de l'eau de mer profonde, ne permettant pas la précipitation d'apatites authigènes dans le sédiment sus-jacent, contrairement aux observations faites dans la carotte GC50.

Pour expliquer les enrichissements en fer et manganèse dans les fluides hydrothermaux déchargés au niveau de Baby Bare, Wheat et al. (2002) ont envisagé un scénario complexe faisant intervenir des flux diffus entre la croûte et le sédiment sus-jacent. Ce transport combinant des processus advectifs et diffusifs a été mis en évidence suite à l'analyse des profils en éléments majeurs des eaux interstitielles des sédiments (Wheat et al. 2000). D'après ce modèle, une proportion du Mn et du Fe enrichis dans le fluide hydrothermal proviendrait des sédiments sus-jacents, dans lesquels des processus bactériens ou inorganiques auraient permis la dissolution des oxydes Mn et Fe initialement présents. Le fer et le manganèse ainsi dissous pourraient ensuite diffuser dans la croûte le long d'un gradient de concentration. Il en résulte une augmentation des concentrations en ces éléments dans le fluide hydrothermal. Lors de la décharge de ces fluides à travers une fine couche sédimentaire, la différence de température entre le fluide ascendant et les fluides interstitiels des sédiments voisins va pouvoir engendrer un gradient de densité le long duquel le Mn et le Fe, préalablement dissous par des processus bactériens ou inorganiques, vont pouvoir migrer jusqu'à la zone de décharge (Wheat et al., 2000, 2002).

Lors de la remontée du fluide hydrothermal le fer et le manganèse sont fractionnés, suite au mélange du fluide ascendant réducteur avec les fluides interstitiels ou avec l'eau de mer oxygénée, engendrant tout d'abord la précipitation du fer sous forme de sulfate dans la

croûte, puis l'oxydation du Mn dissous sous forme d'oxydes, dans les sédiments sus-jacents ou à l'interface eau de mer/sédiments (Mandernack et Tebo, 1993 ; Post, 1999 ; Wheat et al., 2002).

Dans de tels contextes, les minéralisations formées présentent des rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  intermédiaires entre ceux de l'eau de mer et de la croûte océanique, traduisant l'interaction du fluide avec les basaltes lors de sa circulation (Elderfield et al., 1999).

Par comparaison, les apatites et oxydes Mn/Fe formés dans le sédiment GC50 présentent des rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  identiques à ceux de l'eau de mer, suggérant qu'aucune interaction n'a lieu entre le fluide à partir duquel ils précipitent et la croûte océanique. Les processus d'enrichissement en P, Mn et Fe des sédiments GC50, semblent donc avoir impliqué un fluide de composition très proche du fluide de décharge actuel, c'est à dire une eau de mer à environ 10°C.

### **III.2 Apports en P, Mn et Fe à partir du fluide de décharge de basse température**

#### III. 2a)Équilibre entre les phases authigènes et le fluide hydrothermal actuel

La circulation actuelle au Mont Dorado implique une très faible interaction entre le fluide et la croûte océanique. Le phosphate initialement présent dans l'eau de mer n'est donc pas piégé dans la croûte, contrairement au modèle mis en évidence à Baby Bare (Wheat et al., 2000, 2002). Le phosphate encore présent dans le fluide déchargé à la base de la carotte GC50 engendre la précipitation d'apatites authigènes directement à l'interface sédiment basalte.

Les concentrations en P dans l'eau de mer du Pacifique sont de l'ordre de 2.5  $\mu\text{mol}/\text{kg}$ . En considérant qu'il n'y a aucune perte de phosphate lors de la circulation du fluide dans la croûte, et en supposant que la composition du fluide déchargé est identique à celle de l'eau de mer profonde, nous avons calculé l'état de saturation du fluide déchargé vis à vis des phosphates. Pour cela, nous avons pris en compte des paramètres comme la température (10°C) et le pH (7.6), mesurés à la base de la carotte GC50. Les résultats de la modélisation montrent que les fluides actuels sont sursaturés vis-à-vis de la fluorapatite (calculs de saturations du fluide avec le logiciel Phreeqc). Si on considère les rapports eau/roche élevés ( $3.2 \cdot 10^7$  L/kg pour l'échantillon le plus proche de l'interface sédiment-basalte) calculés dans

les sédiments GC50 à partir de leurs compositions isotopiques en Nd, on peut calculer un apport total de phosphate par le fluide de plus de 2000 g par kilogramme de sédiment (en considérant qu'aucune perte en phosphate n'a lieu au cours de la circulation et que tout le P précipite sous forme d'apatite). Cette valeur est considérablement supérieure aux teneurs maximales de  $P_2O_5$  analysées dans les apatites du sédiment GC50 (12,3 wt%, soit 123g/kg de sédiment). Ces calculs sont à prendre avec précaution car ils ne tiennent pas compte de tous les paramètres qui conditionnent la précipitation de fluorapatite dans le sédiment. Toutefois, ils montrent que la précipitation d'apatites à la base de la carotte GC50 pourrait provenir de l'apport important de phosphate par le fluide hydrothermal, dont les concentrations en P sont très proches de l'eau de mer profonde. En revanche, l'eau de mer profonde, ne contenant ni fer ni manganèse, ne peut pas être à elle seule à l'origine de la précipitation des oxydes Mn et Fe identifiés dans le sédiment GC50.

### III.2.b) Apport du manganèse, du fer, et des éléments traces

La faible température du fluide hydrothermal, engendrant de faibles interactions fluide/basalte, n'exclut cependant pas la possibilité de son enrichissement en Mn et Fe par des flux diffus provenant des sédiments sus-jacents, comme l'ont décrit Wheat et al. (2002) au niveau de Baby Bare. De nombreux oxydes Mn/Fe, précipités sous la forme de nodules et croûtes, ont été décrits dans les sédiments marins recouvrant la plaque Cocos au niveau de l'aire d'étude Ticoflux (Fisher et al., 2002). Leur contact avec un fluide réducteur pourrait donc engendrer la mise en solution de  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  dans le fluide hydrothermal circulant dans la croûte, ainsi que d'éléments traces (Ni, Co et Cu) initialement piégés dans les oxydes Mn et/ou Fe du sédiment. Cet enrichissement peut être couplé à un apport provenant des sédiments situés au contact avec le conduit de décharge du fluide hydrothermal. Toutefois, les faibles températures du fluide ascendant ne permettent probablement pas la mise en place d'un gradient de densité entre la zone de décharge et les sédiments voisins, à l'origine de la diffusion d'éléments chimiques.

D'après ce modèle, les fluides de décharge, lorsqu'ils arrivent à l'interface sédiment-basalte, présentent des teneurs enrichies en Mn et Fe par rapport à l'eau de mer profonde. Cependant, leur fractionnement n'est pas effectué sur le même principe qu'au niveau des décharges de fluides « chaudes » de Baby Bare. Au lieu de précipiter sous la forme de sulfures dans la croûte sous-jacente, le fer est présent dans les oxydes de fer formés dans le

sédiment à l'interface avec le basalte. Ces différences peuvent être dues aux concentrations plus faibles dans le fluide déchargé au mont Dorado, exigeant des conditions plus oxydantes pour permettre la minéralisation du fer. D'après les concentrations en Fe (1.2  $\mu\text{mol/kg}$ ) et Mn (0.3  $\mu\text{mol/kg}$ ) analysées dans les eaux interstitielles des sédiments à la base de la carotte GC50, les oxydes de fer ont pu précipiter dans des gammes de  $p_e$  comprises entre -3 et 10 (potentiel d'oxydo-réduction compris entre -175 et 590 mV). Puis, par mélange du fluide ascendant réduit avec les eaux interstitielles oxydantes, les conditions d'oxydoréduction ont rapidement changé pour atteindre des  $p_e > 10$  (potentiel d'oxydo-réduction  $> 590$  mV) permettant l'oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_2$ , accumulé sous forme de dépôts d'oxydes Mn, au-dessus de 110 cm bsf dans la carotte. Ces conditions d'oxydo-réduction, simulées grâce au logiciel de modélisation Phreeqc, sont en accord avec les limites de précipitation des oxydes Mn et Fe déterminées dans les diagrammes de stabilité de ces éléments, pour un pH compris entre 7 et 8 (diagrammes de stabilité du fer et du manganèse pour des température de 25°, Krauskopf, 1979).

En résumé, les minéralisations observées à la base de la carotte GC50 résultent de la circulation d'une eau de mer qui a très faiblement interagi avec la croûte océanique mais qui s'est enrichie en Fe et Mn suite à des échanges diffus avec les sédiments sus-jacents. Le gradient minéralogique observé à la base de la carotte peut-être expliqué par des variations des conditions d'oxydo-réduction lors du mélange progressif du fluide ascendant avec les eaux interstitielles.

Le schéma ci-dessous représente le modèle de la circulation hydrothermale envisagée au niveau du mont Dorado.

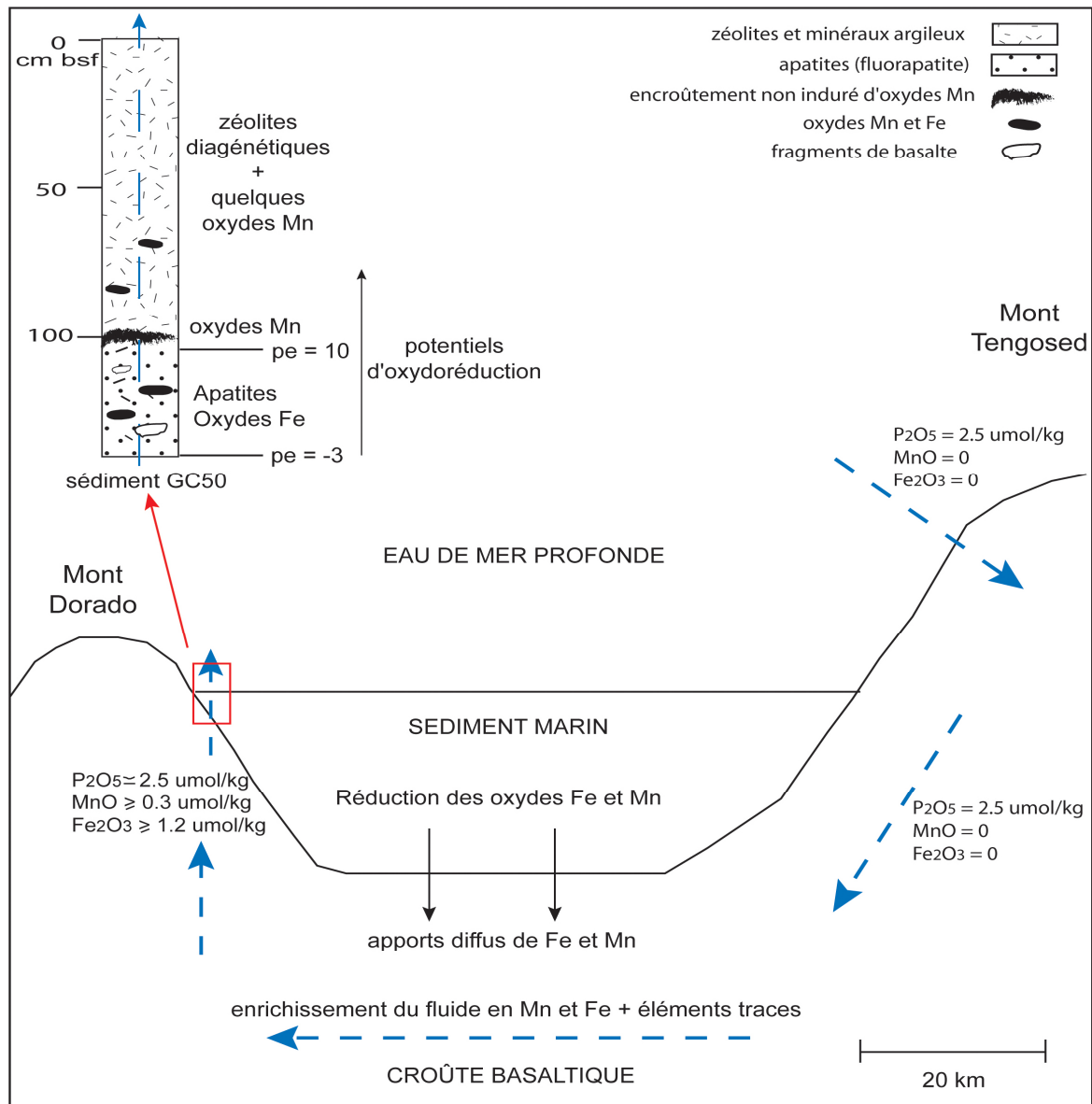


Figure V-1 : modèle schématique des flux de fluides et des réactions affectant le plancher océanique au niveau du mont Dorado. L'eau de mer profonde entre au niveau du seamount Tengosed et circule vers l'ouest pour être déchargée au niveau du mont Dorado (flèches bleues). Le long de son parcours dans la croûte, le fluide hydrothermal est peu ou pas chimiquement modifié, dû à son très faible réchauffement ( $T = 10^{\circ}\text{C}$ ). Cependant le fluide est enrichi en Mn, Fe et certainement en éléments traces, suite à des échanges diffus avec la couverture sédimentaire sus-jacente, dans laquelle la composition des fluides interstitiels a été modifiée suite à des réactions diagenétiques. Le fluide hydrothermal déchargé, présente des teneurs assez élevées en Fe, Mn et P, pour permettre la précipitation d'apatites et d'oxydes Fe et Mn dans les sédiments GC50. Les conditions d'oxydoréduction induites dans le sédiment, par la remontée d'un fluide réducteur, engendrent un fractionnement du Fe et du Mn, tous deux précipités sous forme d'oxydes.





## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

---



Cette étude a eu pour but de caractériser l'origine et les mécanismes de formation de dépôts métallifères prélevés au large du Costa Rica (Campagne Ticoflux, 2002), dans un contexte d'environnement hors axe (Marge du Costa Rica, flanc Est de la dorsale Est-Pacifique) actuellement soumis à des circulations de fluides de basse température. L'origine des fluides, les processus d'interaction eau/roche, et la nature des réactions impliquées ont été étudiés en combinant une double approche géochimique (éléments majeurs et traces, TR, isotopes du Sr et du Nd) et minéralogique (MEB, DRX, MET-EDX, et EXAFS) permettant d'étudier les phénomènes à des échelles spatiales variées.

- Deux étapes d'altération distinctes ont été mises en évidence dans la carotte étudiée (GC50). La première étape consiste en la précipitation de phillipsite, à partir des éléments chimiques libérés par la dissolution des verres volcaniques et d'une partie des microfossiles siliceux, présents en grande quantité dans le sédiment initial. Il s'agit d'un processus de diagenèse précoce. Une deuxième étape d'altération engendre la précipitation d'apatites et d'oxyhydroxydes Mn et Fe, essentiellement localisés dans la partie basale de la carotte, en-dessous de 70 cm bsf. Ces minéralisations nécessitent l'apport d'éléments chimiques par le fluide (Fe, Mn, P, Ca).

- La formation de concrétions métallifères à la base de la carotte (proche de l'interface sédiment-basalte), implique la contribution d'un fluide ayant très peu interagi avec les roches basaltiques, conservant ainsi une composition très proche de celle de l'eau de mer profonde. Les données géochimiques (isotopes Sr-Nd et TR) suggèrent qu'il s'agit d'un fluide ascendant qui interagit avec les sédiments lors de sa remontée, et dont l'influence s'atténue progressivement vers le haut de la carotte. Les réactions mises en jeu semblent essentiellement gouvernées par les rapports eau/roche et les conditions d'oxydoréduction du milieu.

- La nature et les mécanismes de formation des différents oxydes de manganèse (Mn) constituant les concrétions situées à 100 cm ont fait l'objet d'une étude minéralogique approfondie combinant analyses spectroscopiques (EXAFS) et imagerie en microscopie électronique en haute résolution. Nous avons pu déterminer que des vernadites à 7 Å servent de support à la précipitation de vernadites à 10 Å qui, suite à une transformation topotactique, permettent la formation de fibres de todorokite. La todorokite formée présente des défauts selon l'axe  $a^*$ , reflétant la structure désordonnée de la vernadite précurseur. Le Ni est

essentiellement piégé dans la structure de la vernadite à 10 Å, au sein des feuillets octaédriques. Le mécanisme de transformation topotactique de vernadite en todorokite a ainsi été clairement démontré, pour la première fois, dans un échantillon naturel.

- Un modèle de circulation hydrothermal hors axe est proposé, tenant compte de la circulation actuelle au niveau de la zone étudiée et des données acquises dans le cadre de cette étude. Ce modèle suggère la circulation d'un fluide froid (environ 10°C) et jeune (zone de recharge située à 20 km de la zone étudiée) ayant très peu interagi avec la croûte basaltique, et remontant à travers la fine couche sédimentaire au niveau du flanc ouest du mont Dorado. L'apatite et les oxydes de fer et de manganèse, constituant les dépôts métallifères ainsi formés, nécessitent des rapports eau/roche très élevés ( $\times 10^7$  L/kg) et des conditions d'oxydoréduction rapidement modifiées à la base de la colonne sédimentaire (passage de –175 à 590 mV, dans les premiers 50 cm de sédiments traversés).

Cette étude a permis, grâce à une approche combinant plusieurs techniques d'analyses et d'imagerie à différentes échelles spatiales, de déterminer l'origine et les mécanismes de formation des dépôts métallifères marins GC50. L'étude de ces dépôts géochimiques a ainsi permis de mieux contraindre le modèle de circulation hydrothermal de basse température affectant la plaque Cocos, sur la marge du Costa Rica.

Elle confirme l'implication de fluides froids et jeunes de composition proche de celle de l'eau de mer. Ce type de fluide joue probablement un rôle minime dans le budget chimique océanique, comparé aux circulations hydrothermales hors axe de plus haute température et aux événements chauds décrits dans les zones axiales. Cependant, il participe activement au refroidissement de la croûte océanique.





## **BIBLIOGRAPHIE**

---





- Adatte, T., Stinnesbeck, W., and Keller, G. (1996) Lithostratigraphic and mineralogic correlations of near K-T boundary clastic sediments in northeastern Mexico: Implications for origin and nature of deposition. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **307**, 211-226.
- Alt, J.C. (1988) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.* **81**, 227-239.
- Alt, J.C. (2003) Hydrothermal fluxes at mid-ocean ridges and on ridge flanks. *C.R. Geoscience* **335**, 853-864.
- Alt, J.C., Teagle, D.A.H., Brewer, T., Shanks, W.C., and Halliday, A. (1998) Alteration and mineralization of an oceanic forearc and the ophiolite-ocean crust analogy. *Journal of Geophysical Research* **103**, 12365-12380.
- Aplin, A.C. and Cronan, D.S. (1985) Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific Ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 427-436.
- Arrhenius, G. and Tsai, A.G. (1981) structure, phase transformation and prebiotic catalysis in marine manganese minerals. *SIO reference series*(81-28), 1-19.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A., and Yamazaki, T. (1999) Provenance of the north Pacific sediments and process of source-material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics. *Chemical Geology* **158**, 271-291.
- Baker, P.A., Stout, P.M., Kastner, M., and Elderfield, H. (1991) Largescale advection of seawater through oceanic crust in the central equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 522-533.
- Banerjee, R., Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S., and Miura, H. (1999) Petrogenesis of ferromanganese nodules from East of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Mar. Geol.* **157**, 145-158.
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., and Nesbitt, R.W. (2002) An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* **187**, 179-199.
- Becker, K. and Fisher, A. (2000) Permeability of upper oceanic basement on the eastern flank of the Endeavor Ridge determined with drill-string packer experiments. *J. Geophys. Res.* **105(B1)**, 897-912.
- Berner, R.A. (1980) Early Diagenesis, pp. 241. Princeton University Press, Princeton, N. J.
- Bilinski, H., Giovanoli, R., Usui, A., and Hanzel, D. (2002) Characterization of Mn oxides in cemented streambed crusts from Pinal Creek, Arizona, USA, and in hot-spring deposits from Yuno-Taki falls, Hokkaido, Japan. *Am. Mineral.* **87**, 580-591.
- Bischoff, J.L. and Seyfried, W.E. (1978) Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C. *American Journal Sciences* **278**, 838-860.
- Bodeï, S. (2004) Transferts de matière et interactions eau-sédiment en environnement océanique (flanc de dorsale). pp. 32. Université de Franche-Comté.
- Bolton, B.R., Both, R., Exon, N.F., Hamilton, T.F., Ostwald, J., and Smith, J.D. (1988) Geochemistry and mineralogy of seafloor hydrothermal and hydrogenetic Mn oxide deposits from the Manus Basin and Bismarck Archipelago region of the southwest Pacific Ocean. *Mar. Geol.* **85**, 65-87.
- Bonatti, E., Honnorez, J., Joensuu, O., and Rydell, H. (1972) Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In *Ferromanganese deposits on the ocean floor.* (ed. H. D.R.), pp. 149-166.
- Boström, K., Joensuu, O., and Brohm, I. (1974) Plankton: its chemical composition and its significance as a source of pelagic sediments. *Chemical Geology* **14**, 255-271.

- Boström, K., Kraemer, T., and Gartner, S. (1973) Provenance and accumulation rates of opaline silica Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni, and Co in Pacific pelagic sediments. *Chemical Geology* **11**, 123-148.
- Buatier, M.D., Guillaume, D., Wheat, C.G., Hervé, L., and Adatte, T. (2004) Mineralogical characterization and genesis of hydrothermal Mn oxides from the flank of the Juan de Fuca Ridge. *Am. Mineral.* **89**, 1807-1815.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, N.F., and Otto, J.B. (1982) Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology* **10**, 516-519.
- Burns, R.G. and Burns, V.M. (1977) Mineralogy of ferromanganese nodules. In *Marine Manganese Deposits*, Vol. Chap. 7 (ed. G. P. Glasby), pp. 185-248. Elsevier.
- Burns, R.G. and Burns, V.M. (1979) Manganese oxides in marine minerals. *Reviews in Mineralogy* **6**, 1-46.
- Burns, V.M. and Burns, R.G. (1978a) Post-depositional metal enrichment processes inside manganese nodules from the north equatorial Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* **39**, 341-348.
- Burns, V.M. and Burns, R.G. (1978b) Authigenic todorokite and phillipsite inside deep-sea manganese nodules. *American Mineralogist* **63**, 827-831.
- Buser, W. and Grutter, A. (1956) Über die Natur der Mangankollen. *Scweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **36**, 49-62.
- Butterfield, D.A., Nelson, B.K., Wheat, C.G., Mottl, M.J., and Roe, K.K. (2001) Evidence for basaltic Sr in midocean ridge-flank hydrothermal systems and implications for the global oceanic Sr isotope balance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **22**, 4141-4153.
- Calvert, S.E. and Price, N.B. (1970) Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **29**, 215-233.
- Chavagnac, V., German, C.R., Milton, J.A., and Palmer, M.R. (2005) Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36°14'N, MAR). *Chemical geology* **216**, 329-352.
- Chester, R. and Hughes, M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* **3**, 199-212.
- Ching, S., Krukowska, S., and Suib, S.L. (1999) A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides. *Inorganic chemical Acta* **294**, 123-132.
- Chukhrov, F.V., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sakharov, B.A., and Dikov, Y.P. (1987) Structural models for vernadite. *Int. Geol. Rev.* **29**, 1337-1347.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Berezovskaya, V.V., and Sivtsov, A.V. (1979) Contribution to the mineralogy and authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Mineral. Deposit.* **14**, 249-261.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., and Dikov, Y.P. (1985a) Structural varieties of todorokite. *Intern. Geol. Rev.* **27**, 1481-1491.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Rudnitskaya, Y.S., Berezovskaya, V.V., and Sivtsov, A.V. (1980) Manganese minerals in clays: A review. *Clays clay Mineral.* **28**, 346-354.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., and Berezovskaya, V.V. (1979b) New data on natural todorokite. *Nature* **278**, 631-632.
- Chukhrov, F.V., Sakharov, B.A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., and Dikov, Y.P. (1985b) Crystal structure of birnessite from the Pacific Ocean. *Intern. Geol. Rev.*, **27**, 1082-1088 (translated from *Investiya Akademii Nauk, SSSR, Seriya Geologicheskaya*, **8**, 66-73) **27**, 1082-1088.

- Clauer, N., Chaudhuri, S., Kralik, M., and Bonnot-Courtois, C. (1993) Effects of experimental leaching on Rb-Sr and K-Ar isotopic systems and REE contents of diagenetic illite. *Chem. Geol.* **103**, 1-16.
- Corliss, J.B., Lyle, M., Dymond, J., and Crane, K. (1978) The geochemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* **40**, 12-24.
- Dasch, E.J. (1969) Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1521-1552.
- Davis, E.E., Becker, K., and He, J. (2004) Costa Rica Rift revisited: Constraints on shallow and deep hydrothermal circulation in young oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 863-879.
- Davis, E.E., Chapman, D.S., Forster, C., and Villinger, H. (1989) Heat-flow variations correlated with buried basement topography on the Juan de Fuca Ridge flank. *Nature* **342**, 533-537.
- Davis, E.E., Chapman, D.S., Mottl, M.J., Bentkowski, W.J., Dadey, K., Forster, C., Harris, R., Nagihara, S., Rohr, K., Wheat, C.G., and Whiticar, M. (1992) FlankFlux: An experiment to study the nature of hydrothermal circulation in young oceanic crust. *Canadian Journal of earth Sciences* **29**, 925-952.
- Davis, E.E., Chapman, D.S., Villinger, H., Robinson, S., Grigel, J., Rosenberger, A., and Pribnow, D. (1997) Seafloor heat flow on the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge: Data from "FlankFlux" studies through 1995. *Proc. Ocean Drill. Program, Initial Report* **168**, 22-33.
- Davis, E.E., Chapman, D.S., Wang, K., Villinger, H., Fisher, A.T., Robinson, S.W., Grigel, J., Pribnow, D., Stein, J., and Becker, K. (1999) Regional heat flow variations across the sedimented Juan de Fuca Ridge eastern flank: Constraints on lithospheric cooling and lateral hydrothermal heat transfer. *J. Geophys. Res.* **104**, 17675-17688.
- Davis, E.E., Lister, C.R.B., Wade, U.S., and Hyndman, R.D. (1980) Detailed heat flow measurements over the Juan de Fuca Ridge system. *Journal of Geophysical Research* **85**, 299-310.
- DePaolo, D.J. and Ingram, B.L. (1985) High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science* **227**, 938-941.
- Drits, V.A., Silvester, E., Gorshkov, A.I., and Manceau, A. (1997) The structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. Part 1. Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction. *Am. Mineral.* **82**, 946-961.
- Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Cornard, R., and Pisias, N. (1984) Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S, and R- control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 931-949.
- Elderfield, H., Wheat, C.G., Mottl, M.J., Monnin, C., and Spiro, B. (1999) Fluid and geochemical transport through oceanic crust: A transect across the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **172**, 151-169.
- Faure, G. (1986) Isotope geology of neodymium in sedimentary rocks. In *Principles of isotope geology* (ed. Wiley), pp. 239-248.
- Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y., and Ooi, K. (1995) Metal ion extraction/insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in aqueous phase. *Chem. Mater* **7**, 1722-1727.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., and Yamazaki, T. (1998) Hydrothermal soft chemical process for synthesis of manganese oxides with tunnel structures. *J. Porous Mat.* **5**, 153-161.
- Feng, X.H., Tan, W.F., Liu, F., Wang, J.B., and Ruan, H.D. (2004) Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chem. Mater* **16**, 4330-4336.
- Fisher, A., Silver, E., Wheat, G., Harris, R., Stein, C., Underwood, M., Buatier, M., Costa, P., Spinelli, G., and Moser, C. (2002) The thermal state of 20-25 Ma lithosphere

- subducting at the Costa Rica Margin: implications for hydrogeology, fluxes and seismogenic zone. Preliminary Cruise Report, Ticoflux 2 Expedition.
- Fisher, A., Stein, C.A., Harris, R.N., Wang, K., Silver, E.A., Pfender, M., Hutnak, M., Cherkaoui, A., Bodzin, R., and Villinger, H. (2003b) Abrupt thermal transition reveals hydrothermal boundary and role of seamounts within the Cocos Plate. *Geophysical Research Letters* **30**(11), 1-4.
- Fisher, A.T. (1998) Permeability within basaltic oceanic crust. *Rev Geophys* **36**, 143-182.
- Fisher, A.T. (2005) Marine hydrogeology: recent accomplishments and future opportunities. *Hydrogeology Journal* **13**, 69-97.
- Fisher, A.T. and Becker, K. (1995) Correlation between seafloor heat flow and basement relief: Observational and numerical examples and implications for upper crustal permeability. *Journal of Geophysical Research*(100), 12 641-12 657.
- Fisher, A.T., Davis, E.E., Hutnak, M., Spiess, V., Zühlsdorff, L., Cherkaoui, A., Christiansen, L., Edwards, K.M., Macdonald, R., Villinger, H., Mottl, M.J., Wheat, C.G., and Becker, K. (2003a) Hydrothermal recharge and discharge across 50 Km guided by seamounts on a young ridge flank. *Nature* **421**, 618-621.
- Fisher, A.T., Giambalvo, E., Sclater, J., Kastner, M., Ransom, B., Weinstein, Y., and Lonsdale, P. (2001) Heat flow, sediment and pore fluid chemistry, and hydrothermal circulation on the east flank of Alarcon Ridge, Gulf of California. *Earth and Planetary Science letters* **188**, 521-534.
- Fitzgerald, C.E. and Gillis, K.M. (2006) Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean. *Marine Geology* **225**, 145-156.
- Fron del, C., Marvin, U.B., and Ito, J. (1960) New occurrences of todorokite. *Am. Mineral.* **45**, 1167-1173.
- Giambalvo, E.R., Fisher, A.T., Martin, J.T., Darty, L., and Lowell, R. (2000) Origin of elevated sediment permeability in a hydrothermal seepage zone, eastern flank of the Juan de Fuca Ridge, and implications for transport of fluid and heat. *J. Geophys. Res.* **105**, 913-928.
- Giambalvo, E.R., Steefel, C.I., Fisher, A.T., Rosenberg, N.D., and Wheat, C.G. (2002) Effect of fluid-sediment reaction on hydrothermal fluxes of major elements, eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1739-1757.
- Gillis, K. and Robinson, P.T. (1988) Distribution of alteration zones in the upper oceanic crust. *Geology* **16**, 262-266.
- Gillis, K.M., Coogan, L.A., and Pedersen, R. (2005) Strontium isotope constraints on fluid flow in the upper oceanic crust at the East Pacific Rise. *Eart. Planet. Sci. Lett.* **232**, 83-94.
- Giovanoli, R. and Arrhenius, G. (1988) Structural chemistry of marine manganese and iron minerals and synthetic model compounds. In *The manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean; Geological Environment, Nodule Formation, and Mining Aspects.* (ed. P. H. e. al.), pp. 20-37. Ferdinand Enke Verlag.
- Giovanoli, R. and Bürki, P. (1975) Comparison of X-ray evidence of marine manganese nodules and non-marine manganese ore deposits. *Chimia*(29), 266-269.
- Giovanoli, R., Bürki, P., Giuffredi, S., and Stumm, W. (1975) Layer structured manganese oxide hydroxides. IV: The buserite groups; structure stabilization of transition elements. *Chimia* **29**, 517-520.
- Giovanoli, R., Stähli, E., and Feitknecht, W. (1970) Über oxidhydroxide des vierwertigen mangans mit schichtengitter 2. Mangan(III)-manganat(IV). *Helv. Chim. Acta* **53**(454-464).
- Glasby, G.P. (1972) The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. *Marine geology*(13), 57-72.

- Glover, E.D. (1977) Characterization of marine birnessite. *Am. Mineral.* **62**, 278-285.
- Goldberg, E.D. (1954) Marine geochemistry. Chemical scavengers of the sea. *Journal of Geology* **62**, 249-255.
- Goldberg, E.D. (1961) Chemistry of the oceans. In *In Oceanography* (ed. e. M. Sears), pp. 538-597. American Association for the Advancement of Science, Publication 67.
- Golden, D.C., Chen, C.C., and Dixon, J.B. (1986) Synthesis of Todorokite. *Science* **231**, 717-719.
- Golden, D.C., Chen, C.C., and Dixon, J.B. (1987) transformation of birnessite to busserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays Clay Miner.* **5**, 271-280.
- Gresens, R.L. (1967) Composition volume relations of metasomatism. *Chem. Geol.* **2**, 47-65.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., Zindler, A., Prospero, J., and Chester, R. (1988) Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* **87**, 367-378.
- Grousset, F.E., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G., and Ellam, R., M. (1998) Saharian Nd regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: last glacial maximum vs today. *Quaternary Science Reviews* **17**, 395-409.
- Halbach, P., Segl, P., Puteanus, D., and Arrhenius, G. (1983) Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamounts. *Nature* **304**, 716-718.
- Hamelin, B., Dupré, B., Brévar, O., and Allègre, C.J. (1988) Metallogenesis at paleo-spreading centers: lead isotopes in sulfides, rocks and sediments from the Troodos ophiolite (Cyprus). *Chem. Geol.* **68**, 229-238.
- Hein, J.R., Gibbs, A.E., Clague, D., and Torresan, M. (1996) Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii. *Mar. Georesour. Geotechnol.* **14**, 1977-2003.
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J.K., and Lubich, N. (1997) Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits* (ed. H. J. R. Nicholson K., Bühn B., Dasgupta S.), pp. 123-138. *Geol. Soc. London Spec. Publ.*
- Hemming, S.R., Biscaye, P.E., Broecker, W.S., Hemming, N.G., Klas, M., and Hajdas, I. (1998) provenance change coupled with increased clay flux during deglacial times in the western equatorial Atlantic. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* **142**, 217-230.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., and Garrido, J.R. (1991) Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology* **19**, 24-27.
- Honnorez, J. (1981) The aging of the oceanic crust at low temperature. In *The Oceanic lithosphere, The sea.*, Vol. VII, pp. 525-587. Ed. Cesare Emiliani, Wiley-Interscience publication.
- Hooker, P.J., Hamilton, P.J., and O'Nions, R.K. (1981) An estimate of the Nd isotopic composition of Iapetus seawater from ca. 490Ma micelliferous sediments. *Eart. Planet. Sci. Lett.* **56**, 180-188.
- Hunsoo, C. (1994) Mineralogical study on the Interlayer Water in 10A phyllo-manganates, Geological Sciences. Thèse de doctorat, Seoul-Corée, p. 130.
- Hutnak, M., Fisher, A., Zühlsdorff, L., Spiess, V., Stauffer, P.H., and Gable, C.W. (2006) Hydrothermal recharge and discharge guided by basement outcrops on 0.7-3.6 Ma seafloor east of the Juan de Fuca Ridge: Observations and numerical models. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, Q07O02, doi:10.1029/2006GC001242.
- Hutnak, M. and Fisher, A.T. (2007) The influence of sedimentation, local and regional hydrothermal circulation, and thermal rebound on measurements of heat flux from young seafloor. Submitted to *Journal of Geophysical Research*.

- Iizasa, K., Kawasak, K., Maeda, K., Matsumoto, T., Saito, N., and Hirai, K. (1998) Hydrothermal sulfide-bearing Fe-Si oxyhydroxide deposits from the Coriolis Troughs, Vanuatu backarc, southwestern Pacific. *Mar.Geol.* **145**, 1-21.
- Ingram, B.L., Hein, J.R., and Farmer, G.L. (1990) Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1709-1721.
- Innocent, C., Fagel, N., and Stevenson, R.K. (1999) Do leaching experiments in deep-sea clays isolate a seawater component? *Can. J. Earth Sci.* **79**, 707-713.
- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R.K., and Hillaire-Marcel, C. (1997) Sm-Nd signature of modern and late quaternary sediment from the northwest north Atlantic: implications for deep current changes since the last glacial maximum. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 607-625.
- Jacobson, R.S. (1992) Impact of crustal evolution on changes of the seismic properties of the uppermost oceanic crust. *Rev. Geophys.* **30**, 23-42.
- Johnson, H.P., Becker, K., and Herzen, R.P.V. (1993) Near-axis heat flow measurements on the northern Juan de Fuca Ridge: implications for fluid circulation in oceanic crust. *Geophysical Research Letters*(20), 1875-1878.
- Jones, C.E., Halliday, A.N., Rea, D.K., and Owen, R.M. (1994) Neodymium isotopic variations in North Pacific modern silicate sediment and the insignificance of detrital REE contributions to seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **127**, 55-66.
- Jones, L.H.P. and Milne, A.A. (1956) *Mineralogical Magazine*. 31, 283.
- Kimura, G., Silver, E., and Blum, P. (1997) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports. In *Ocean Drilling Program, College Station, TX*, pp. 458.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., and Mitra, A. (1994) Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(23), 5105-5113.
- Klinkhammer, G.P., Heggie, D.T., and Graham, D.W. (1982) Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 211-219.
- Koschinsky, A. and Halbach, P. (1995) Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5113-5132.
- Krauskopf, K.B. (1979) *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, New York, 617.
- Kuma, K., Usui, A., Paplawsky, W., Gedulin, B., and Arrhenius, G. (1994) Crystal structures of synthetic 7A and 10A manganates substituted by mono- and divalent cations. *Mineralogical Magazine* **58**, 425-447.
- Langseth, M.G., Becker, K., Herzen, R.P.v., and Schultheiss, P. (1992) Heat and fluid flux through sediment on the western flank of the Mid-Atlantic Ridge: a hydrogeological study of North Pond. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 517-520.
- Langseth, M.G. and Herman, B. (1981) Heat transfer in the oceanic crust of the Brazil Basin. *Journal of Geophysical Research* **86**, 10805-10819.
- Lanson, B., Drits, V.A., Gaillot, A.C., Silvester, E., Plaçon, A., and Manceau, A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part I. Results from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **87**, 1631-1645.
- Lanson, B., Drits, V.A., Silvester, E., and Manceau, A. (2000) Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH: New data from X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **85**, 826-835.
- Lei, G. and Boström, K. (1995) Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Marine Geology* **123**, 253-261.
- Lei, G.B. (1996) Crystal structures and metal uptake capacity of 10 angstrom-manganates: An overview. *Mar. Geol.* **133**, 103-112.

- Leroux, F., Le Gal La Salle, A., Guyomard, D., and Piffard, Y. (2001) Interleaved oxovanadium cations in the rancieite manganese oxide MnO<sub>2</sub>. *Mater. Chem.* **11**, 652-656.
- Levinson, A.A. (1960) Second occurrence of todorokite. *Am. Mineral.* **45**, 802-807.
- Li, Y.H. and Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Ling, H.F., Burton, K.W., O'Nions, R.K., Kamber, B.S., Von Blanckenburg, F., Gibb, A.J., and Hein, J.R. (1997) Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science letters* **146**, 1-12.
- Lister, C.R.B. (1972) On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophys. J. R. Astron. Soc.*(26), 515-535.
- Liu, Z.H., Kang, L., Ooi, K., Makita, Y., and Feng, Q. (2005) Studies on the formation of todorokite-type manganese oxide with different crystalline birnessites by Mg<sup>2+</sup>-templating reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* **285**, 239-246.
- Luo, J., Zhang, Q., Huang, A., Giraldo, O., and Suib, S.L. (1999) Double-aging method for preparation of stabilized Na-Buserite and transformations to todorokites incorporated with various metals. *inorganic chemistry*(38), 6106-6113.
- Luo, J., Zhang, Q.H., Huang, A.M., Giraldo, O., and Suib, S.L. (1999) Double-aging method for preparation of stabilized Na-buserite and transformations to todorokites incorporated with various metals. *Inorganic chemistry* **38**, 6101-6113.
- Manceau, A. and Charlet, L. (1992) X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide/water interface. I Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **148**, 443-458.
- Manceau, A. and Combes, J.M. (1988) Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS. *Phys. Chem. Mineral.* **15**, 283-295.
- Manceau, A., Drits, V.A., Silvester, E., Bartoli, C., and Lanson, B. (1997) Structural mechanism of Co<sup>2+</sup> oxidation by the phyllo-manganate buserite. *American mineralogist* **82**, 1150-1175.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I., and Drits, V.A. (1992) Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in Mn hydrous oxides. II. Information from EXAFS spectroscopy, electron and X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **77**, 1144-1157.
- Manceau, A., Lanson, M., and Geoffroy, N. (2007) Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 95-128.
- Manceau, A., Marcus, M.A., and Tamura, N. (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science* **49**, 341-428.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., and Lanson, B. (2004) Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2467-2483.
- Manceau, A., Schlegel, M., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., and Trolard, F. (2000) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3643-3661.
- Manceau, A., Tamura, N., Celestre, R.S., MacDowell, A.A., Geoffroy, N., Sposito, G., and Padmore, H.A. (2002b) Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environmental Science and Technology* **37**, 75-80.
- Manceau, A., Tamura, N., Celestre, R.S., MacDowell, A.A., Geoffroy, N., Sposito, G., and Padmore, H.A. (2003) Molecular scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese



- nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environmental Science and Technology* **37**, 75-80.
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M.A., Tamura, N., and Chen, Z.S. (2005) Natural speciation of Mn, Ni and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4007-4034.
- Mandernack, K.W. and Tebo, B.M. (1993) Manganese scavenging and oxidation at hydrothermal vents and in vent plumes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3907-3923.
- Manheim, F.T. and Lane-Bostwick, C.M. (1988) Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific seafloor. *Nature* **335**, 59-62.
- Marcus, M.A., Manceau, A., and Kersten, M. (2004) Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3125-3136.
- Marcus, M.A., Manceau, A., and Kersten, M. (2004) Mn, Fe, Zn, and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochim. Cosmochim.* **68**, 3125-3136.
- Matocha, C.J., Elzinga, E.J., and Sparks, D.L. (2001) Reactivity of Pg(II) at the Mn(III,IV) (oxyhydr)oxide-water interface. *Environ.Sci.Technol.* **35**, 2967-2972.
- McDuff, R.E. (1985) The chemistry of interstitial waters, Deep Sea Drilling Project leg 86. *Init. Repts. DSDP* **86**, 675-687.
- McLennan, S.M. (1989) Rare Earth Elements in sedimentary Rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy*, Vol. 21, pp. 169-225.
- Mills, R.A., Wells, D.M., and Roberts, S. (2000) Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field. *Chemical geology* **176**, 288.
- Mills, R.A., Wells, D.M., and Roberts, S. (2001) Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field. *Chem. Geol.* **176**, 283-293.
- Moorby, S.A., Cronan, D.S., and Clasby, G.P. (1984) Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 433-441.
- Moore, W.S. and Vogt, P.R. (1976) Hydrothermal manganese crusts from two sites near the Galapagos spreading axis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 349-356.
- Mottl, M.J. and Wheat, C.G. (1994) Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks: fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2225-2237.
- Mottl, M.J., Wheat, G., Baker, E., Becker, N., Davis, E., Feely, R., Grehan, A., Kadko, D., Lilley, M., Massoth, G., Moyer, C., and Sansone, F.J. (1998) Warm springs discovered on 3.5 Ma crust, eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. *Geology* **26**, 51-54.
- Nakai, S., Halliday, A.N., and Rea, D.K. (1993) Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific ocean: evidence for increased productivity during glacial periods. *Paleoceanography* **8**, 651-670.
- Ostwald, J. (1984) Ferruginous vernadite in an Indian ocean ferromanganese nodule. *Geol. Mag.* **121**, 483-488.
- Ostwald, J. (1986) Some observations on the chemical composition of todorokite. *Mineralogical Magazine* **50**, 336-340.
- Parra, M., Faugères, J.C., Grousset, F.E., and Pujol, C. (1997) Sr-Nd isotopes as tracers of fine-grained detrital sediments: the Sout-Barbados accretionary prism during the last 150 kyr. *Mar. Geol.* **136**, 225-243.
- Parsons, B. and Sclater, J.G. (1977) an analysis of the variation of ocean floor bathymetry and heat flow with age. *Journal of geophysical Research* **82**, 803-829.

- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., and Tourtelot, H.A. (1970) Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 105-120.
- Piepgras, D.J. and Wasserburg, G.J. (1980) Nd isotopic variations in seawater. *Eart. Planet. Sci. Lett.* **50**, 128-138.
- Piepgras, D.J., Wasserburg, G.J., and Dasch, E.J. (1979) The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Eart. Planet. Sci. Lett.* **45**, 223-236.
- Piper, D.Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chem. Geol.* **14**, 285-304.
- Post, J.E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* **96**, 3447-3454.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1988) Rietveld refinement of todorokite structure. *Am.Mineral.* **88**, 142-150.
- Potdevin, J.L. and Marquer, D. (1987) Quantitative methods for the estimation of mass transfers by fluids in deformed metamorphic rocks. *Geodinamica Acta* **1**, 193-206.
- Potter, R.M. and Rossman, G.R. (1979) The tetravalent manganese oxides: Identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American mineralogist* **64**, 1199-1218.
- Revel, M., Cremer, M., Grousset, F.E., and Labeyrie, L. (1996) Grain-size and Sr-Nd isotopes as tracer of paleo-bottom current strength, Northeast Atlantic ocean. *Mar. Geol.* **131**, 233-249.
- Sanchez, V., Corbella, M., Fuenlabrada, J.M., Vindel, E., and Martin-Crespo, T. (2006) Sr and Nd isotope data from the fluor spar district of Asturias, northern Spain. *Journal of Geochemical Exploration* **89**, 348-350.
- Seyfried, W.E. and Bischoff, J.L. (1979) Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1937-1947.
- Shaw, H.F. and Wasserburg, G.J. (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotope in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 503-518.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., and Lewis, B.L. (1994) Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1567-1579.
- Siegel, M.D. and Turner, S. (1983) Crystalline todorokite associated with biogenic debris in manganese nodules. *Science* **219**, 172-174.
- Silvester, E., Manceau, A., and Drits, V.A. (1997) The structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite. Part. 2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *Am. Mineral.* **82**, 962-978.
- Stein, C.A. and Stein, S. (1992) A model for the global variation in oceanic depth and heat flow with lithospheric age. *Nature* **359**, 123-137.
- Steinmann, M. and Stille, P. (1997) Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd, isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry* **12**, 607-623.
- Stille, P. and Clauer, N. (1986) Sm-Nd isochron age and provenance of the argillite of the Gunflint iron metal formation in Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1141-1146.
- Stille, P. and Clauer, N. (1994) The process of Glauconitization. Chemical and isotopic evidence. *Contr. Mineral. Petrol.* **117**, 253-262.
- Stille, P., Clauer, N., and Abrecht, J. (1989) Nd isotopic composition of Jurassic Tethys seawater and the genesis of Alpine Mn deposits: evidence from Sr-Nd isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1095-1099.

- Stille, P. and Fisher, H. (1990) Secular variation in the isotopic composition of Nd in Tethys seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3139-3145.
- Stille, P., Riggs, S., Clauer, N., Crowson, R., Snyder, S.W., and Ames, D. (1994) Sr and Nd isotopic analysis of phosphorite sedimentation through one Miocene high-frequency depositional cycle on the North Carolina Continental Shelf. *Mar. Geol.* **117**, 253-273.
- Stille, P. and Shields, G. (1997) Isotopic composition of seawater. In *Radiogenic isotope geochemistry of sedimentary and aquatic systems* (ed. Springer), pp. 89-153.
- Stille, P., Steinmann, M., and Riggs, S.R. (1996) Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys oceans during the past 180Ma. *Eart. Planet. Sci. Lett.* **144**, 9-19.
- Stouff, P. and Boulègue, J. (1988) Synthetic 10-A and 7-A phyllomanganates: Their structures as determined by EXAFS. *Am. Mineral.* **73**, 1162-1169.
- Stouff, P. and Boulègue, J. (1989) Geochemistry and crystallochemistry of oceanic hydrothermal manganese oxyhydroxides showing Mn-Cu association. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 833-843.
- Straczek, J.A., Horen, A., Ross, M., and Warshaw, C.M. (1960) Studies on the manganese oxides. IV. Todorokite. *Am. Mineral.* **45**, 1174-1184.
- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A., and Usui, A. (2007) Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 984-1008.
- Takematsu, N., Sato, Y., and Okabe, S. (1984) The formation of todorokite and birnessite in sea water pumped from under ground. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1099-1106.
- Takematsu, N., Sato, Y., and Okabe, S. (1989) Mechanisms of incorporation of rare earth elements into ferromanganese concretions. *La mer* **27**, 41-52.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., and Webb, S.M. (2004) Biogenic Manganese Oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci* **32**, 287-328.
- Thompson, G. (1983) Basalt-seawater interaction. In *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers* (ed. P. A. R. e. al.), pp. 225-278.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M., and Sposito, G. (2006) Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 27-43.
- Toth, J.R. (1980) Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Bull. Geol. Soc. Am.* **91**, 44-54.
- Turner, S. and Buseck, P.R. (1981) Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides. *Science* **212**, 1024-1026.
- Usui, A. (1979) Nickel and copper accumulation as essential elements in 10-A manganite of deep-sea manganese nodules. *Nature* **279**, 411-413.
- Usui, A. (1992) Hydrothermal manganese minerals in Leg 126 Cores. Taylor B., Fujioka K. and al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results* **126**, 115.
- Usui, A., Bau, M., and Yamazaki, T. (1997) Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation. *Marine Geology* **141**, 269-285.
- Usui, A. and Glasby, G.P. (1998) Submarine hydrothermal manganese deposits in the Izu-Bonin-Mariana arc: An overview. *The Island Arc* **7**, 422-431.
- Usui, A., Mellin, T.A., Nohara, M., and Yuasa, M. (1989) Structural stability of marine 10 A manganates from the Ogasawara (Bonin) arc: implication for low-temperature hydrothermal activity. *Marine geology*(86), 41-56.

- Usui, A. and Nishimura, A. (1992) Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc. *Mar. Geol.*(106), 203-216.
- Usui, A. and Nishimura, A. (1992) Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin). *Mar. Geol.* **106**, 203-216.
- Usui, A., Nishimura, A., and Mita, N. (1993) Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific. *Mar. Geol.* **114**, 133-153.
- Usui, A. and Someya, M. (1997) Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the north-west Pacific. In *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits.*, Vol. 119 (ed. K. Nicholson, Hein, J.R., Buhn, B., Dasgupta, S. (Eds.)), pp. 177-198. *Geol. Soc. of Lond. Spec. Publ.*
- Usui, A., Yuasa, M., Yokota, M., Nishimura, A., and Murakami, M.F. (1986) Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara (Bonin) Arc, off the Japan Islands. *Mar. Geol.* **73**, 311-322.
- Varentsov, I.M., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., and Sakharov, B.A. (1991) Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis. *Marin. Geol.* **96**, 53-70.
- Villinger, H., Grevemeyer, I., Kaul, N., Hauschild, J., and Pfender, M. (2002) Hydrothermal heat flux through aged oceanic crust: where does the heat escape? *Earth and Planetary Science letters* **202**, 159-170.
- Vodyanitskii, Y.N., Vasilev, A.A., Lesovaya, S.N., Sataev, E.F., and Sivtsov, A.V. (2004) Formation of manganese oxides in soils. *Eurasian Soil Science* **37**, 572-584.
- Wang, K., He, J., and Davis, E.E. (1997) Influence of basement topography on hydrothermal circulation in sediment-buried igneous oceanic crust. *Earth and Planetary Science letters*(146), 151-164.
- Wheat, C.G. (1990) Fluid circulation and diagenesis in an off-axis hydrothermal system: the Mariana Mounds. Ph.D. dissertation, University of Washington.
- Wheat, C.G. and McDuff, R.E. (1994) Hydrothermal flow through the Mariana Mounds: Dissolution of amorphous silica and degradation of organic matter on a mid-ocean ridge flank. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2461-2475.
- Wheat, C.G. and McDuff, R.E. (1995) Mapping the fluid flow of the Mariana Mounds off-axis hydrothermal system: Pore water chemical tracers. *J. Geophys. Res.* **100**, 8115-8131.
- Wheat, C.G., Mottl, J., and Rudricki, M. (2002) Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3693-3705.
- Wheat, C.G. and Mottl, M.J. (1994) Hydrothermal circulation, Juan de Fuca eastern flank: Factors controlling basementwater composition. *J. Geophys. Res.* **99**, 3067-3080.
- Wheat, C.G. and Mottl, M.J. (2000) Composition of pore and spring waters from Baby Bare: Global implications of geochemical fluxes from a ridge flank hydrothermal system. *Geochimica and Cosmochimica Acta*(64), 629-642.
- Wheat, C.G., Mottl, M.J., and Rudniki, M. (2002) Trace element and REE composition of a low-temperature ridge flank hydrothermal spring. *Geochimica and Cosmochimica Acta*(66), 3693-3705.
- Williams, D.L. and Herzen, R.P.V. (1974) Heat loss from the earth: new estimate. *Geology* **2**, 327-328.



## **Annexe 1**

### **Techniques analytiques**



## La Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'identification des différentes phases minérales étant parfois délicate en microscopie optique, l'utilisation du MEB s'est avérée nécessaire. En effet, cette technique permet de localiser rapidement les minéraux et de connaître leur composition chimique. Les observations au MEB permettent également de caractériser l'agencement des constituants de la roche.

### Principe

Le principe du MEB est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique. Lorsque le faisceau d'électrons atteint la surface de l'échantillon, il se produit dans un petit volume de quelques  $\mu\text{m}^3$  des interactions donnant lieu à plusieurs types d'émission, en plus du faisceau transmis (Fig. 1):

- émission d'électrons secondaires, qui permet de caractériser la surface de l'échantillon et de détecter les contrastes topographiques. On obtient ainsi des images tri-dimensionnelles des échantillons. Ce sont des électrons de basse énergie. 90% des électrons qui ressortent proviennent d'une profondeur  $< 3$  nm, donc l'information provient du voisinage proche de la surface.

- rétrodiffusion d'électrons, qui apporte des renseignements qualitatifs sur la composition chimique des différentes phases. Ces électrons de haute énergie sont utilisés pour faire des cartographies chimiques des préparations dont la surface doit être plane. Ils n'ont pas été utilisés dans cette étude.

- rayonnement X, qui permet de réaliser des analyses ponctuelles semi-quantitatives. Pour cela, le MEB est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie.



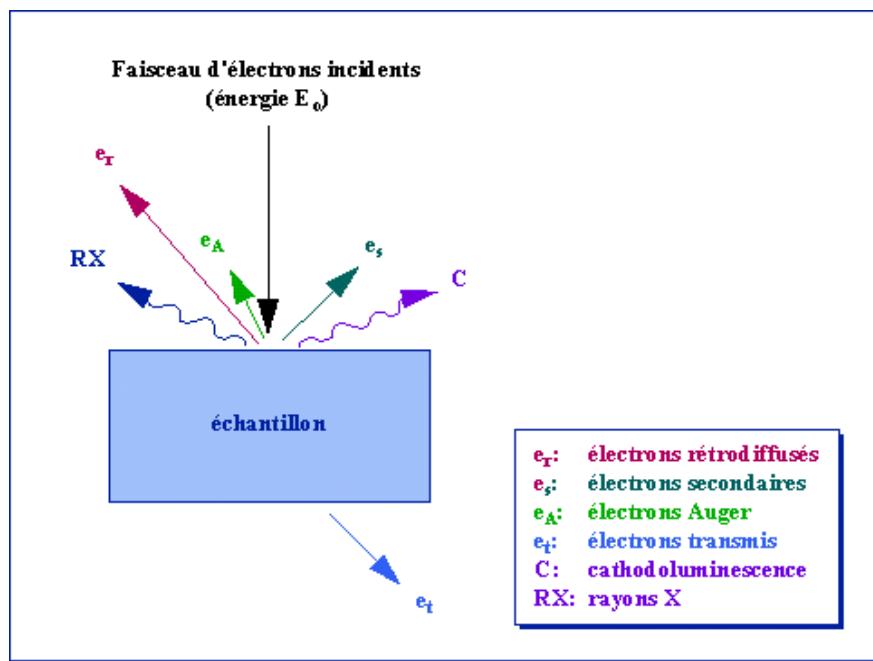


Fig. 1 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

### Conditions d'analyse et d'observation

Le microscope électronique à balayage SEM Jeol 5600 utilisé se situe au service commun de microscopie de l'Université de Franche Comté.

Les observations ont été réalisées sur des fragments de roches détachés mécaniquement, collés sur des supports, puis métallisés au carbone.

## La microscopie électronique à transmission (MET)

Des données complémentaires ont été acquises par microscopie électronique en transmission en mode diffraction et en mode imagerie haute – résolution.

### Principe du microscope électronique en transmission

Les études par microscopie électroniques en transmission (TEM) ont été réalisées sur le microscope JEOL 1260 (120kV) du laboratoire CCME – Besançon, ainsi que sur le microscope Philips CM30 (300kV) du laboratoire CCM – Lille.

Un schéma simplifié d'un microscope électronique de transmission est proposé sur la Figure 2. Les faisceaux d'électrons transmis par l'échantillon passent par un système de plusieurs lentilles électromagnétiques à focale variable et forment une image dans le plan image intermédiaire. Cette image est alors agrandie par une lentille intermédiaire pour former une seconde image sur l'écran.

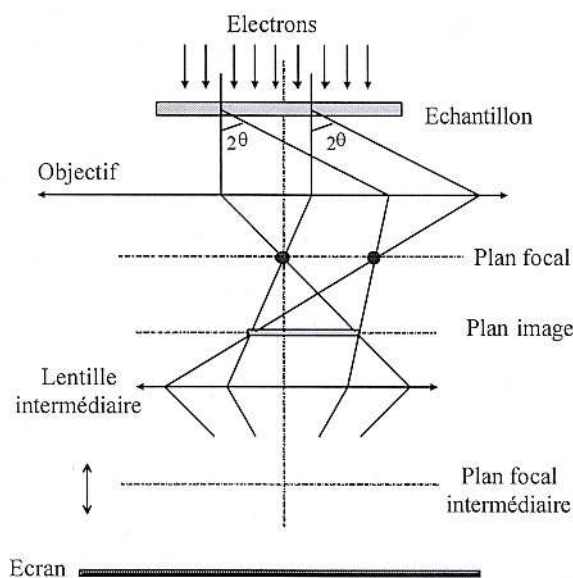


Fig. 2 : Schéma d'un microscope électronique à transmission

### Mode diffraction des électrons (SAED)

La propriété remarquable de l'optique géométrique classique utilisée en mode diffraction est que tous les faisceaux d'électrons qui arrivent avec un angle  $2\theta$  sur la lentille

intermédiaire convergent au même point (foyer secondaire) dans un plan focal intermédiaire. Dans ce plan il se forme donc une série de tâches, chacune correspondant à un angle d'incidence  $2\theta$  sur la lentille. Pour un cristal ces faisceaux d'électrons correspondent aux faisceaux diffractés par des plans particuliers du cristal, selon la loi de Bragg. Ce réseau bidimensionnel de tâches est donc la représentation du réseau réciproque.

Un changement de la focale de la lentille intermédiaire permet de former l'image de ce réseau de tâche sur l'écran du microscope : c'est le passage en mode diffraction.

Dans le cas particulier des minéraux lamellaires de morphologie très anisotrope, nous pouvons utiliser l'orientation préférentielle des cristaux lors du dépôt des cristaux sur le support. Celle-ci simplifie de façon notable l'orientation du cristal lors de l'acquisition des clichés de diffraction. De plus, dans les amas de particules un certain nombre d'entre elles peuvent se poser sur la tranche offrant la possibilité de regarder ces cristaux selon un axe parallèle au feuillet.

### **Mode imagerie – imagerie haute-résolution (METHR)**

L'utilisation d'un diaphragme de contraste dans le plan focal intermédiaire permet de sélectionner seulement quelques faisceaux diffractés pour reconstruire l'image du cristal. Celle – ci apparaît plus contrastée et permet d'obtenir, à très gros grossissement, une image des plans cristallins correspondant aux faisceaux diffractés sélectionnés.

Les observations METHR ont été effectuées sur le microscope JEOL 3010 (300kV) du laboratoire CRMCN- Marseille.

### **Préparation des échantillons**

Les échantillons, conservés à une température de 5°C immédiatement après leur échantillonnage, ont été imprégnés dans une résine Spurr (d'après la méthode de Tessier (1984) et de Elsass et al. (1998)), puis coupés avec un couteau de diamant à l'ultramicrotome, avant d'être déposés sur des grilles de cuivre.

## La spectroscopie d'absorption des rayons x (EXAFS)

Cette technique d'analyse structurale, complémentaire de la diffraction X, s'est avérée indispensable car elle permet de sonder la structure locale à courte distance dans tous les matériaux : amorphes comme cristallins ou même liquides. Elle renseigne sur l'environnement proche de l'élément sondé (nature chimique, nombre et distance des premiers voisins).

### Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X

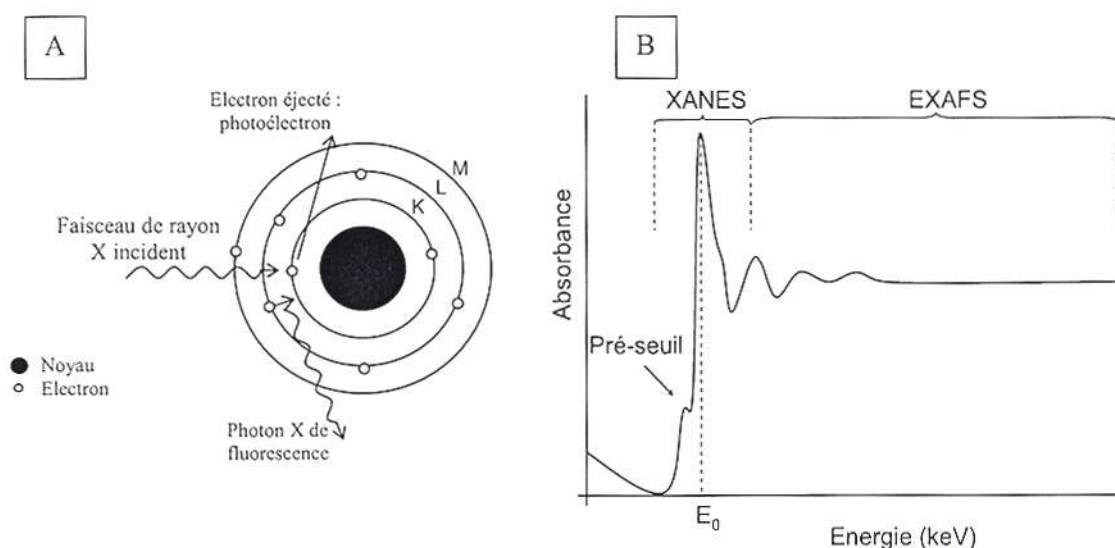


Fig. 3 : effet photoélectrique (A) et spectre d'absorption des rayons X obtenu (B) schématisés. Le signal d'absorption X (B) se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient, noté  $\mu$ , est une fonction de l'énergie  $E$  des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incident et transmis selon une loi de type Beer-Lambert :  $I = I_0 e^{-\mu x}$ .  $x$  est l'épaisseur de l'échantillon ;  $I_0$  correspond à l'intensité du faisceau incident ; et  $I$  correspond à l'intensité du faisceau transmis après traversée de l'échantillon.

La spectroscopie d'absorption des rayons X s'est développée à partir du milieu des années 1970 grâce au développement de rayonnement synchrotron, source multi-longueur d'onde (rayonnement blanc) et très brillante (très grand flux) de rayons X. Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique résultant de l'interaction entre un photon X et la matière (figure 3A). Le coefficient d'absorption d'un élément décroît en fonction de l'énergie et présente des discontinuités brusques (seuils d'absorption). La position en énergie de ces seuils (notée  $E_0$  sur la figure 3A) est liée à des transitions électroniques et est de ce fait

caractéristique d'un élément donné. Les seuils K, LI, LII, LIII... correspondent aux transitions d'un niveau de cœur 1s, 2s, 2p... vers un état vide situé au dessus du niveau de Fermi. Cette transition électronique aboutit à l'émission d'un photoélectron. Quasi instantanément (temps caractéristique de l'ordre de  $10^{-15}$  à  $10^{-16}$ s), l'atome excité se relaxe avec la transition d'un électron d'une orbitale externe vers l'état excité d'énergie plus faible (orbitale interne), comblant ainsi la lacune créée. Cette relaxation conduit à l'émission soit d'un photon X dit « de fluorescente », soit d'un électron dit « Auger ». Les énergies de ces deux processus non radiatifs ou radiatifs sont caractéristiques de chaque élément et permettent donc son identification.

Un spectre d'absorption X typique est montré en figure 3B. Sur ce spectre, on visualise les régions du pré-seuil, XANES et EXAFS, associées aux différents phénomènes physiques de l'électron excité.

La partie de spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil et jusqu'à environ 50eV au delà est appelée spectre XANES. Le spectre XANES apporte ainsi des informations sur le degré d'oxydation de l'atome étudié (position du seuil...), sur la géométrie du site et sur le nombre de coordination de l'élément ainsi que sur la nature de ses voisins.

Au delà du seuil d'absorption (domaine suivant les 50 premiers eV après le seuil), le photoélectron émis a une énergie cinétique grandissante, et par conséquent un libre parcours moyen de plus en plus limité. Les interactions qui ont lieu sont donc, dans cette région, caractéristiques d'un ordre local. L'interaction entre l'onde associée au photoélectron et les nuages électroniques des atomes voisins créent des interférences, constructives et destructives. Ces interférences conduisent à l'apparition des oscillations du coefficient d'absorption observées dans le domaine EXAFS. La fréquence des oscillations est corrélée à la longueur des distances inter atomiques alors que leur amplitude transcrit la nature et le nombre d'atomes proches voisins, mais aussi décrit le désordre thermique et structural du système. Ainsi, la simulation du spectre EXAFS permet d'obtenir des informations sur le proche voisinage de l'atome centrale : distance entre l'atome et ses voisins (R), nombre (N) et nature des voisins. Les analyses sont réalisées grâce à l'utilisation de rayonnements synchrotrons (voir article n°3).

## Les spectres EXAFS

Suite à l'extraction du signal EXAFS, grâce à des programmes spécifiques, deux solutions s'offrent à nous pour analyser les spectres obtenus : le signal expérimental est comparé à un signal EXAFS de référence, et si la superposition des signaux suffit à apporter des éléments de réponse, alors l'analyse s'arrête à ce niveau. En revanche, si cette étape ne permet pas de répondre à nos attentes, l'analyse du signal se poursuit par l'étape suivante, c'est à dire son filtrage par la transformée de Fourier.

Le signal EXAFS total est représenté en fonction du vecteur d'onde de l'espace des  $k$ , c'est à dire que toutes les contributions ou interférences destructives et constructives des différentes couches atomiques sont visualisées. Pour pouvoir décorréler chaque contribution, la transformée de Fourier du signal permet de passer de l'espace des vecteurs d'onde  $k$  (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) à l'espace réel des distances  $R$  (en  $\text{\AA}$ ). Cette transformation permet de séparer les différentes contributions au signal EXAFS total.

Le calcul de la transformée de Fourier conduit à l'obtention de deux fonctions : l'une correspond à la partie imaginaire et l'autre à la partie réelle du signal. Généralement et pour une meilleure lisibilité, on représente le module de cette fonction, aussi appelé pseudo-fonction de distribution radiale (FDR). La FDR obtenue présente des pics qui correspondent aux fréquences des différentes contributions au signal total. Avec beaucoup de précautions, chaque pic peut être grossièrement associé à une couche d'atomes localisée à une certaine distance de l'atome absorbeur. Pour aller plus loin et obtenir des informations qualitatives (nature des atomes voisins) et quantitatives (différents paramètres structuraux), il est nécessaire d'effectuer des simulations de chacune de ces contributions, que l'on peut isoler par transformée de Fourier inverse, en sélectionnant notamment le premier pic correspondant à la première couche atomique.



## **Annexe 2**

### **Annexes électroniques de l'article n°1**





Samples	GC50 core											reference sediments				Mean Pacific hydrogenous crusts	Valu Fa ridge hydrothermal crusts
	50GC 2	50GC 12	50GC 26	50GC 30	50GC 38	50GC 54	50GC 58	50GC 70	50GC 100	50GC 110	50GC 124	38GC 90	38GC 225	42GC 114	43GC 89		
SiO <sub>2</sub> (%)	20.6	48.6	46.0	46.6	45.1	43.2	44.3	43.4	15.1	26.0	25.9	53.0	63.4	54.8	50.8		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	16.1	14.7	15.0	14.9	13.7	13.4	13.6	4.7	5.8	5.9	15.2	10.1	17.1	16.2		
MgO	3.6	3.2	3.4	3.4	3.6	3.6	3.7	3.3	3.9	2.7	2.8	3.3	2.4	3.8	3.8		
CaO	1.7	2.0	2.5	2.2	2.6	3.2	2.8	4.4	4.0	22.2	21.9	1.9	2.0	1.9	1.6		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3	8.0	7.2	7.2	7.9	6.9	7.0	7.0	2.8	10.1	10.5	8.9	7.0	9.4	9.4	19.0	1.3
MnO	36.1	2.6	2.5	2.8	2.8	4.4	5.3	5.2	42.3	5.2	3.8	0.1	0.1	0.1	0.2	26.0	51.6
TiO <sub>2</sub>	0.6	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.2	0.3	0.3	0.8	0.7	0.9	0.8		
Na <sub>2</sub> O	2.3	4.6	4.6	5.2	5.0	5.4	4.5	4.9	1.5	3.5	3.7	5.0	3.2	4.6	4.8		
K <sub>2</sub> O	0.8	2.4	2.6	2.4	2.3	1.9	2.2	2.6	0.3	1.0	1.6	1.9	1.5	1.9	1.9		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	0.4	0.8	0.7	0.8	1.3	1.2	2.2	1.9	11.7	12.3	0.2	0.1	0.2	0.2		
LOI	14.0	9.4	11.3	10.9	11.5	12.0	11.6	10.8	18.7	13.1	11.2	8.9	7.8	6.4	9.1		
Sum	96.4	98.1	96.2	97.0	97.1	96.3	96.7	98.2	95.3	101.4	99.9	99.4	98.2	101.0	98.7		
Mn/Fe	4.30	0.36	0.38	0.43	0.39	0.70	0.84	0.82	16.73	0.57	0.40	0.01	0.01	0.01	0.03	1.52	43.95
Ba (ppm)	7 702	14 766	19 223	17 723	19 767	15 145	16 133	14 235	11 339	1 714	1 206	2 025	1 029	3 148	7 359		
Ni	3 844	519	1 717	543	392	692	743	1 044	6 333	1 924	1 598	230	134	170	312	4 926	44
Co	393	44	35	38	42	55	46	64	765	63	58	20	13	17	19	8 110	40
Cu	1 857	400	1 086	340	1 140	432	1 313	1 092	978	289	676	209	278	195	251	1 187	112

Table EA-1: Concentrations of major oxides (Wt%) and Ba, Ni, Co, Cu (ppm) in bulk sediment samples of core GC50 and reference sediment. For comparison, data for the mean Pacific hydrogenous crusts and Valu Fa ridge hydrothermal crusts are included (Hein et al., 1997). LOI = loss on ignition. All elements were analyzed by ICP-AES.

<b>Samples</b>	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ce/Ce*	Eu/Eu*
<b>GC50 core (ppm)</b>																	
50GC 2	44.40	50.31	145.29	11.51	50.09	11.65	3.81	11.24	1.66	10.93	2.47	5.89	1.01	6.00	1.01	1.33	1.57
50GC 12	79.00	38.79	38.88	8.09	35.25	8.16	4.04	8.22	1.29	9.27	2.33	5.73	1.01	5.92	1.02	0.48	2.32
50GC 26	122.20	62.88	42.15	12.05	53.50	11.55	5.52	12.58	2.16	13.77	3.47	8.66	1.60	7.85	1.63	0.33	2.16
50GC 30	131.10	60.81	41.81	11.52	51.08	10.83	5.21	11.76	1.80	13.95	3.59	9.12	1.60	9.58	1.62	0.34	2.17
50GC 38	149.80	70.27	40.96	12.17	54.11	11.38	5.45	13.10	2.24	15.29	3.91	10.04	1.91	9.26	2.00	0.29	2.10
50GC 54	173.30	77.18	47.02	13.27	58.47	12.00	5.07	12.94	2.09	15.71	4.31	11.36	2.05	12.59	2.25	0.31	1.92
50GC 58	175.90	76.64	44.59	13.02	57.97	12.06	5.04	13.71	2.33	15.99	4.31	11.06	2.14	10.50	2.26	0.29	1.85
50GC 70	201.70	84.14	41.22	14.15	65.32	13.33	5.34	15.86	2.73	18.53	4.98	12.79	2.49	12.16	2.67	0.25	1.73
50GC 100	67.60	44.60	17.92	8.37	40.02	8.75	3.91	9.56	1.51	10.31	2.41	5.56	0.94	5.43	0.93	0.19	2.01
50GC 110	138.40	58.36	16.69	9.33	42.25	8.75	2.59	10.62	1.67	13.22	3.67	9.67	1.71	9.82	1.71	0.15	1.27
50GC 124	129.80	58.18	17.34	9.06	40.28	8.36	2.51	10.20	1.93	13.30	3.61	9.69	1.83	8.91	1.93	0.15	1.28
<b>Reference sediments (ppm)</b>																	
38GC 90	25.70	17.98	32.32	4.24	17.21	3.91	1.30	3.77	0.56	3.98	0.94	2.33	0.41	2.46	0.40	0.84	1.59
38GC 225	14.00	15.45	32.07	3.71	15.54	3.44	0.99	2.83	0.41	2.81	0.59	1.46	0.24	1.42	0.23	0.95	1.50
42GC 114	27.30	18.91	33.58	4.62	18.00	4.36	1.45	3.58	0.64	4.41	0.94	2.37	0.46	2.40	0.40	0.83	1.73
43GC 89	44.40	24.47	33.63	5.89	25.97	5.73	2.45	5.73	0.90	6.45	1.54	3.74	0.67	4.08	0.66	0.62	2.02
<b>Seawater (10<sup>-9</sup> ppm)</b>	772.11	142.72	6.25	83.45	104.37	125.44	178.69	234.53	234.08	293.75	394.43	472.44	517.22	521.57	598.05	0.05	1.04

Table EA-2: Rare earth element and Y data (in ppm) for bulk sediment samples from core GC50 and reference sediment . Analyzed by ICP-MS. Sea water composition is given for comparison ( in 10-9 ppm).

## **Annexe 3**

### **Annexes électroniques de l'article n°3**





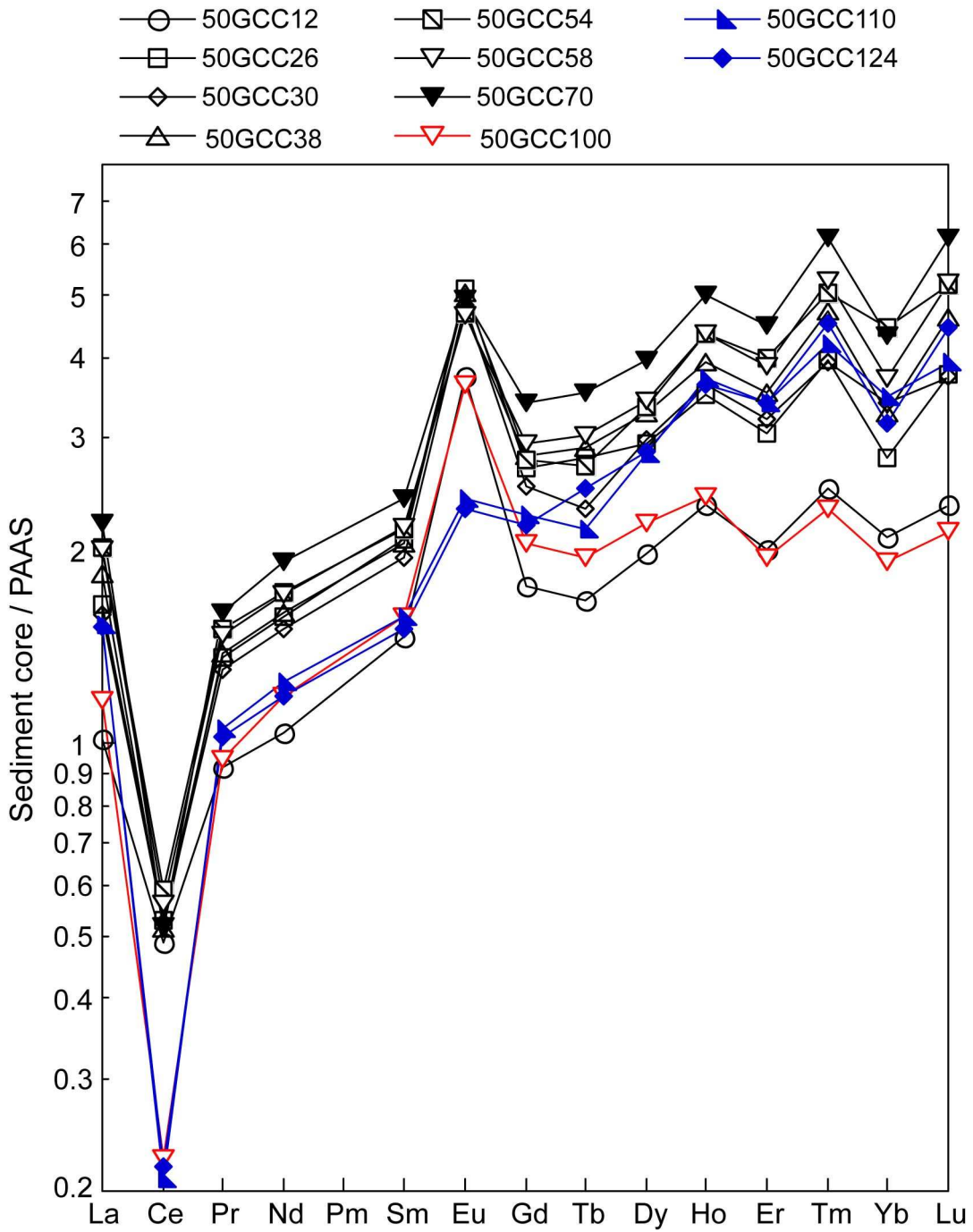


Fig.EA-1.REE patterns normalized to abundances in Post-Archean Australian Shale (PAAS, McLennan, 1989) for the sediment core. The digits to the right of the sample name is the depth in centimeter.The sample referred to as 50GCC in the article is 50GCC100.

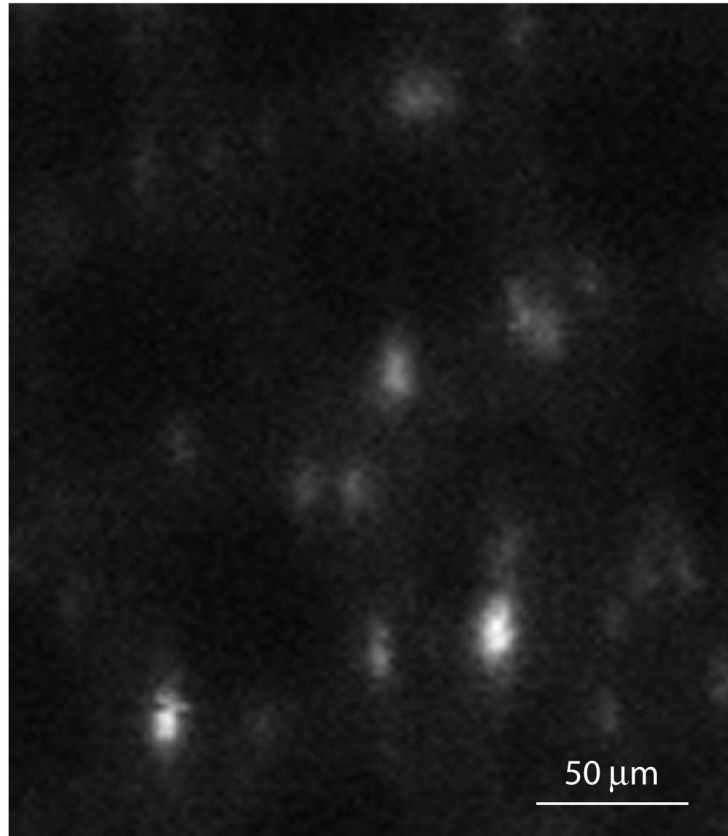


Fig. EA-2. Typical micro X-ray fluorescence map of Ni in a fine powder from the nodule dispersed on a TEM beryllium grid. The map was scanned at  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  resolution with a  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  beam size. Micro XRD data were collected on the center and rim of bright (Ni-rich) particles and on dim (Ni-poor) particles.



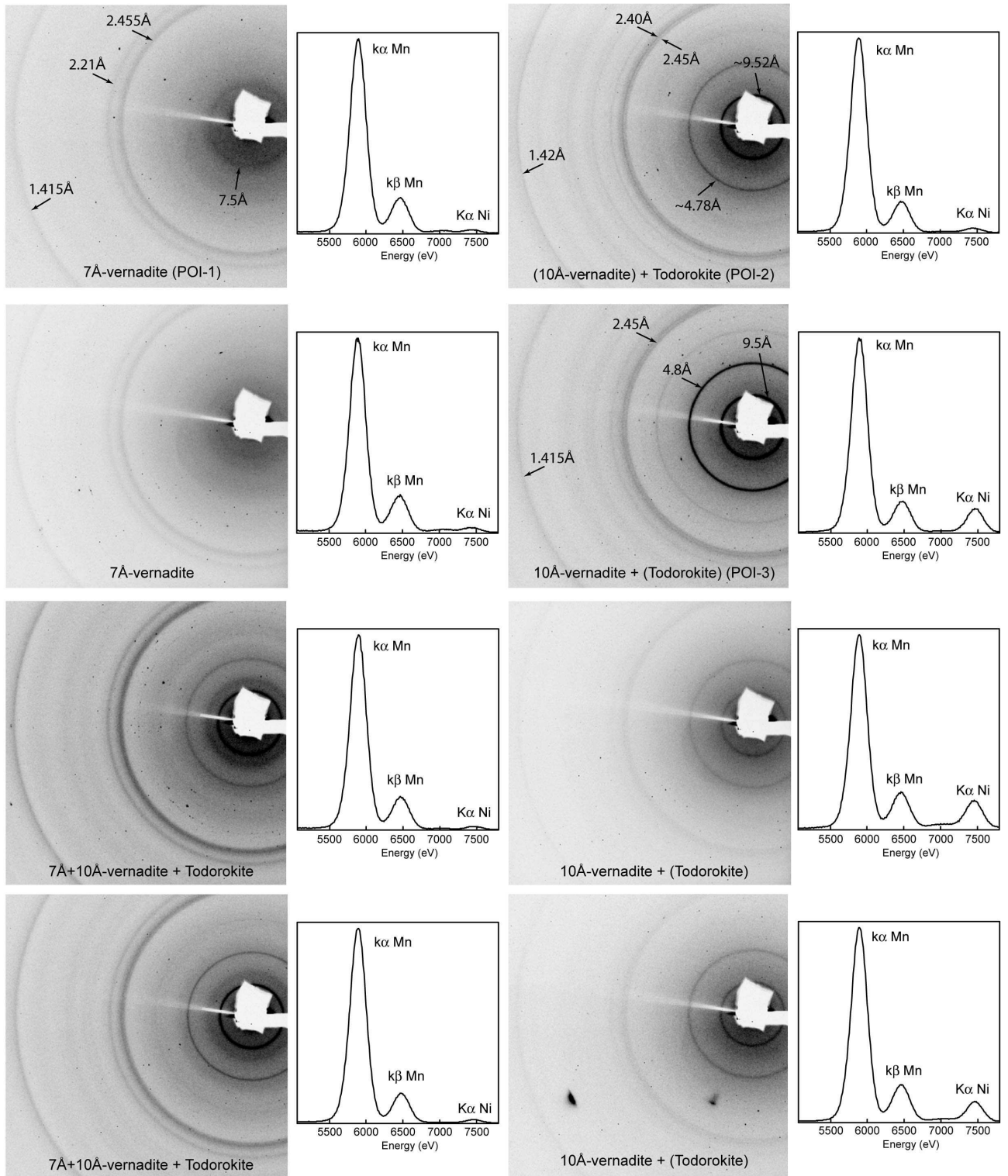


Fig. EA-3. Illustration of the variability of  $\mu$ -XRF (right) and  $\mu$ -XRD data (left) collected on Ni-rich and Ni-poor spots from XRF maps, as the one presented in Fig. EA-2. The one-dimensional XRD patterns at POI-1, POI-2 and POI-3 presented in Fig. 3 were obtained by radially integrating and background subtracting the scattered intensity from the 2D patterns.

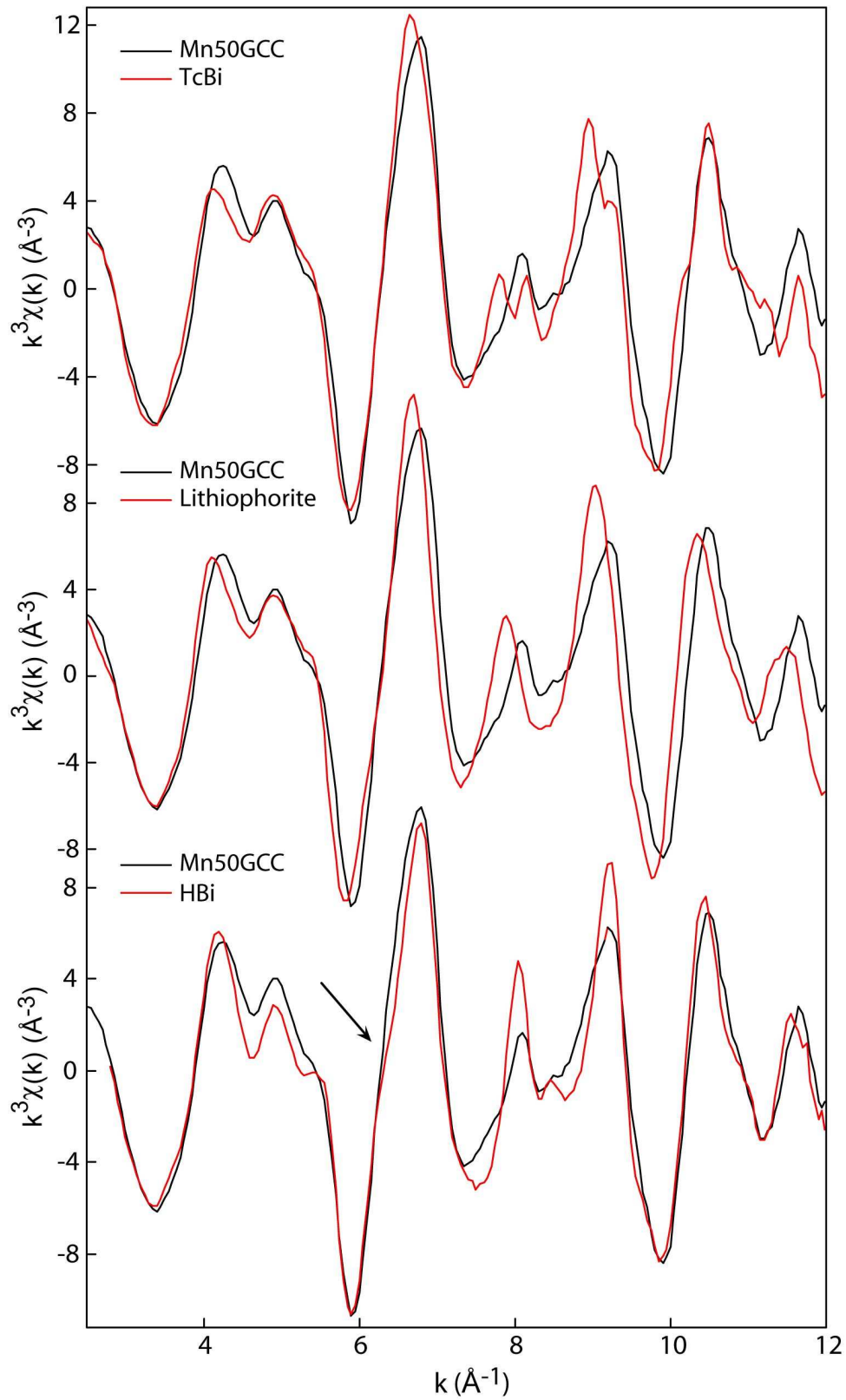


Fig. EA-4. Manganese K-edge EXAFS spectrum of 50GCC compared to three reference spectra. None of the three Mn species describe the data as well as todorokite and dBi (Fig. 4).

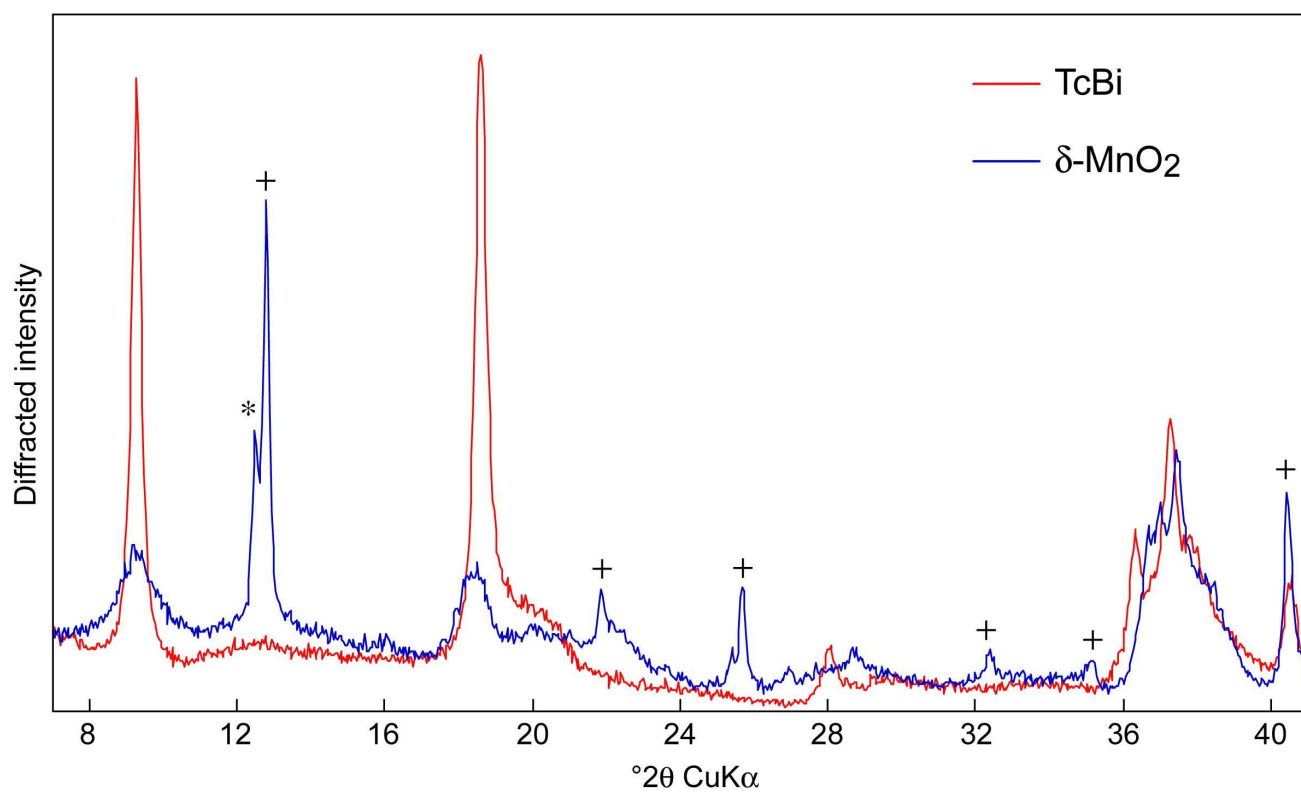


Fig. EA-5. XRD traces of Mg-exchanged triclinic birnessite (TcBi) and synthetic vernadite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) heated for 24h at 155°C and freeze-dried. TcBi has transformed completely to todorokite.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> has transformed partly to poorly-crystallized todorokite and jianshuite/Mg-chalcophanite (+). \* = unreacted  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Data recorded in air.