

LES ISOTOPES DE L'URANIUM ET DU THORIUM ET LES TERRES RARES DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Michel BERNAT

RÉSUMÉ

A travers l'analyse des isotopes du thorium et de l'uranium contenus dans les minéraux néoformés séparés sur les mêmes niveaux de plusieurs carottes de sédiments, on a tenté de déterminer les limites de validité des méthodes de datation des sédiments. Cette étude a apporté des éléments d'information sur la façon dont ces minéraux se formaient et quel était leur comportement vis-à-vis de ces isotopes. Pour préciser ces derniers points les terres rares ont été analysées. Celles-ci présentent certaines analogies de comportement avec l'uranium et le thorium. A partir de ces résultats on a essayé d'établir un bilan des relations de ces éléments entre la mer, le sédiment et les minéraux néoformés.

ABSTRACT

The object of this work has been to determine within what limits some sediment-dating methods are valid. Thorium and uranium isotopes contained within authigenic minerals have been analysed, taken separately from several sediment cores, though on the same sedimentary level. Some information has been provided on the way in which the minerals were formed, and on their behaviour in relation to these isotopes. For more precision on the latter, the rare earths were analysed. Certain similarities of behaviour with uranium and thorium may be noted. From the results obtained the writer has attempted a review of the relationship of these elements between the sea, the sediment and the authigenic minerals.

РЕЗЮМЕ

Путём анализа изотопов тория и урана находящихся в новообразованных минералах, отделенных на одних и тех-же уровнях нескольких колонок отложений, была сделана попытка определить пределы годности методов датирования отложений. Это исследование позволило получить сведения об образе возникновения этих минералов и об их отношении к указанным изотопам. Для уточнения последних пунктов, были проанализированы редкие земли. По своим проявлениям, они представляют некоторые аналогии с ураном и торием. Исходя из этих результатов, был сделан опыт установления баланса отношений этих элементов между морем, отложением и новообразованными минералами.

1. INTRODUCTION

Les chaînes radioactives naturelles sont composées d'isotopes de 12 éléments. Certains des isotopes radioactifs des trois premiers éléments U, Pa, Th sont utilisés dans la chronométrie géologique des époques récentes et notamment dans l'étude de la sédimentation marine. Parallèlement, ces isotopes peuvent jouer un rôle important comme traceurs géochimiques, ils apportent alors de nombreux enseignements sur le milieu qui sert de support chronométrique et parfois sur les conditions de formation de ce milieu. Ces enseignements seront fortement améliorés si nous étudions d'autres éléments présentant des affinités géochimiques avec ces isotopes.

Nous avons donc analysé en plus des isotopes de l'uranium et du thorium ^{230}Th (^{230}Th) U234, U238,

Th232, Th228, les dix éléments de la série des terres rares qui sont, grâce à certaines propriétés physico-chimiques, des traceurs remarquables.

Les fils de l'uranium et du thorium auxquels nous nous intéressons sont eux-mêmes isotopes de ces éléments. On sait que les isotopes de l'uranium prennent dans la nature deux états de valences : IV et VI. Sous la valence VI, l'uranium est soluble, il forme notamment, avec l'ion carbonate, des complexes très stables qui lui assurent une grande mobilité ; sous la valence IV, il est très insoluble et présente alors des similitudes de comportement avec le thorium.

On imagine facilement qu'une chaîne soumise aux conditions naturelles subissent des fractionnements. Ces fractionnements modifieront son état d'équilibre radioactif et pourront provoquer la quasi-séparation de certains éléments. C'est ce qui se produit dans la mer où l'ionium Th230, isotope du thorium très vite adsorbé sur les particules en suspension, est en déficit par rapport à son père l'uranium 238. alors qu'il est en excès dans les sédiments superficiels. Ce déséquilibre constitue la base du chronomètre. L'ionium va décroître jusqu'à ce que l'équilibre radioactif soit à nouveau réalisé, ce qui se produira à une profondeur plus ou moins grande suivant la vitesse de dépôt.

La remise en équilibre se fait selon la formule :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Les terres rares sont au nombre de 15 et vont du lanthane au lutétium. A cause de leur structure électronique particulière, leur comportement varie peu lorsque l'on passe d'un élément à l'autre et ils auront donc tendance à rester groupés. Cependant certaines caractéristiques vont provoquer dans certaines conditions des divergences de comportement. Leur potentiel de Goldsmicht (Z/r) les situe à la limite des cations solubles et des hydrolysats ; entre Ca et Al. Les terres légères se rapprochent de Ca, alors que le comportement des terres lourdes ressemble davantage à Al (ces rapprochements sont confirmés par d'autres propriétés). Aussi, de faibles variations du pH au voisinage de la neutralité modifieront non seulement leur comportement global, mais feront apparaître des fractionnements entre les éléments lourds et les éléments légers. Dans la nature, les terres rares se trouvent dans le seul état d'oxydation 3+, sauf le cérium et l'euporium qui peuvent prendre les états Ce4+ et Eu 2+, ce qui va entraîner un comportement parfois anormal de ces éléments.

On a donc une série d'éléments relativement liés, mais dont les termes ultimes pourront subir des frac-

tionnements plus ou moins importants, et qui présenteront des anomalies plus ou moins marquées du cérium ou de l'euporium, ou les deux, selon les conditions oxydo-réductrices des milieux impliqués.

Dans ce travail, nous avons analysé non seulement le sédiment total mais aussi les minéraux séparés de ce sédiment suivant en cela une tendance générale de la chronologie et de la géochimie. La roche totale représente en effet une somme de minéraux de provenance très diverses et en tous cas de conditions de formations différentes. Les minéraux néoformés soumis aux conditions qui ont présidé à la formation du sédiment devraient nous fournir les supports chronométriques et les témoins les plus sûrs.

II. MÉTHODES D'ANALYSES

Toutes les analyses effectuées reposent sur le principe de la dilution isotopique. L'analyse de l'uranium et du thorium a été faite par spectrométrie α , après séparation chimique et dépôt des espèces en couches minces. L'essentiel de ces méthodes a été publié par Goldberg et Koïde (1958), Kaufman et Broecker (1965), Te'h Lung Ku (1965), et résumé dans un article précédent par Bernat (1970). Nous avons analysé les terres rares au spectromètre de masse après séparation chimique préalable de façon à éviter les nombreuses interférences isobariques. La méthode de séparation utilisée est celle de Schnetzler et Philpotts (1967) ; elle permet d'obtenir trois lots : les terres lourdes, Yb, Er, Dy, Lu, les terres moyennes Eu, Sm, Nd, Gd, enfin le cérium et le lanthane. Certains recouvrements persistent mais les conditions d'analyse au spectromètre de masse permettent de les supprimer (émission à température différente). La seule correction systématique due à ces recouvrements portera sur le lanthane.

En spectrométrie α , l'erreur prédominante est due à l'erreur statistique de comptage ; dans les tables de résultats, l'erreur n'est pas précisée lorsque l'erreur statistique est inférieure à 5 % (ce qui est réalisé lorsque la mesure est faite avec un enregistrement d'au moins 2 000 coups). Les autres erreurs sont peu importantes en regard de celle-ci.

En spectrométrie de masse, l'erreur, lorsqu'il n'y a pas recouvrement isobarique, dépend des erreurs de calibration (erreur systématique) de la discrimination de masse qui n'est pas corrigée dans ce cas des erreurs de lecture de la hauteur des pics, des erreurs de pesées. En définitive, les doublés d'ana-

lyses montrent que l'erreur relative est de l'ordre de 5 à 7 %, sauf pour le lanthane où elle peut atteindre 15 %. L'analyse des échantillons-étalons ne révèle pas d'erreur systématique.

III. RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

Localisation des échantillons

Les sédiments analysés proviennent de l'Océan Pacifique ; ils ont été carottés par les navires de la Scripps Institution of Oceanography au cours de différentes campagnes. Le nodule de Tuamotou fut prélevé par le CNEXO dans les eaux de l'archipel du même nom.

On trouvera ci-après et ci-jointe la localisation de ces prélèvements (tabl. I, fig. 1).

TABLEAU I

JYN 49 P et G...	175	17°10 N	134°50	O	5 188 m
LSDH 96 P et G...	600	15°10 N	164°39	O	5 523 m
MSN 124 G...	100	26°20 S	156°34	O	5 087 m
PIQ 1 G...	145	10° N	118°	O	
SCAN 74 G...	127	24° S	154°	O	4 915 m
SCAN 70 G...	80	11° S	155°	O	5 760 m
AMPH 48 G...	100	13° S	161°	E	4 500 m
Tuamotou	Non communiqué				
DRAG		8° N	119°	O	

P : prélèvement par carottier à piston
G : prélèvement par carottier à gravité

Géographiquement ces prélèvements se localisent dans deux zones : la première au Nord, entre Hawaï et la côte mexicaine, la seconde au Sud dans la région des îles de la Société.

Du sédiment total, analysé en tant que référence, nous avons séparé selon les méthodes classiques de la sédimentologie et analysé la fraction minéralogique inférieure à 2 μ , les phillipsites, les débris de poissons (apatites organiques) et dans un cas les barytines (Church et Bernat, 1972).

La coupure à 2 μ dans la taille des particules du sédiment est utilisée surtout pour des raisons pratiques. En effet, bien que les minéraux argileux y soient enrichis, le quartz et le feldspath y sont toujours présents sous forme de très fins débris. Les teneurs en U et Th et terres rares de ces minéraux étant faibles, on pourra admettre que les teneurs analysées sont caractéristiques des argiles (à un facteur de correction de poids près).

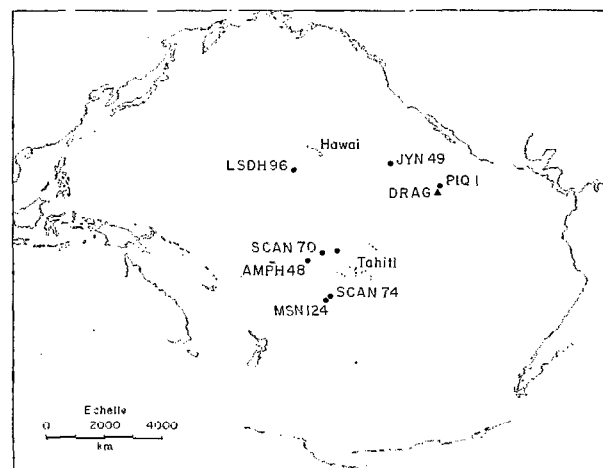


FIG. 1.

Océan Pacifique, d'après J.-Paul Goodes, Université Chicago, Illinois.

Heath *et al.* (1970) donnent pour les argiles du Pacifique Central la composition suivante (pourcentage du total des minéraux argileux) :

M	Ill	Cl	Kaol
46	36	11	7

(Dans la fraction inférieure à 2 μ , le pourcentage de quartz serait encore de 12 %, celui des plagioclases de 11,5 % et celui des pyroxènes de 3,5 %.)

La plupart de nos échantillons ont une composition proche de cette composition-type, à l'exception notable de LSDH qui, en plus d'une teneur très élevée en phillipsite (50 à 60 %), montre les pourcentages de minéraux argileux suivants :

M	Ill	Cl	Kaol
75	18	< 1	< 1

Il faut y voir l'influence du volcanisme, les deux principaux produits d'altération des verres étant la phillipsite et la montmorillonite.

Seules PIQ 1 et AMPH présentait des teneurs en CO_3Ca . Pour PIQ elle est de 60 %, alors que pour AMPH ces teneurs varient régulièrement de 80 à 3 % du sommet vers le bas.

Vitesses de sédimentation

Présentation des résultats

La concentration des isotopes radioactifs est donnée en activité (nombre de désintégrations par minute et par gramme : dpmg). L'ionium est dit en excès lorsque son activité est supérieure à celle de son père U238, on calcule sa valeur en soustrayant de l'ionium total la partie en équilibre avec l'uranium (partie égale à l'activité de l'uranium présent).

Dans l'équation $N = N_0 e^{-\lambda t}$, le terme N_0 d'une couche donnée est inconnu, cela nous oblige, soit à supposer que N_0 est constant et qu'il est donc égal au N_0 de la couche superficielle actuelle, soit à la suite de Picciotto (1954), puis Goldberg *et al.* (1958), à normaliser l'ionium par le thorium 232, élément isotope de l'ionium dont la période est suffisamment longue pour qu'on puisse admettre que sa teneur reste constante pendant la durée du temps envisagée. Cette normalisation a été l'occasion d'une dispute portant sur sa légitimité ; en effet, elle ne peut être admise que si le comportement et l'histoire géochimique de ^{10}I et ^{232}Th sont semblables. Or dans la mer, l' ^{10}I chronométrique est fabriqué par l'uranium dissous (dont le temps de résidence est très long) alors que le ^{232}Th est apporté inclus ou adsorbé sur les particules venant des continents (particules dont le temps de résidence est de l'ordre de 300 ans (Arrhenius, 1963)) ; les facteurs qui régissent les variations des concentrations de ces deux isotopes sont donc très différents. Il est bon d'ajouter que pour n'avoir affaire qu'au ^{232}Th soluble qui a de plus grande chance d'avoir subi la même histoire que l'ionium, Goldberg et Koide (1958) recommandent de ne faire qu'une attaque partielle du sédiment (lixiviation acide à chaud pendant 1 heure). Mais cette façon de faire se heurte à la possibilité d'une induration du sédiment au cours de son vieillissement, qui aurait pour effet de soustraire une partie des isotopes au lessivage. L'induration affecterait surtout les hydroxydes de fer qui sont avec la matière organique les supports d'adsorption les plus efficaces de l'ionium (Goldberg, 1957 ; Kutnetsov, 1964) et conduirait donc à calculer une vitesse de sédimentation erronée.

Que l'on choisisse ou non de normaliser les teneurs en ionium, les résultats sont présentés sur un diagramme où la profondeur dans la carotte est en abscisse et ^{10}I en excès ou $^{10}\text{I}/^{232}\text{Th}$ en ordonnée. Si l'on utilise en ordonnée une échelle logarithmique, les différentes valeurs obtenues pour les différents niveaux analysés s'alignent si la vitesse de sédimen-

tation est restée constante. Cette vitesse est donnée par la pente de la droite $\left(-\frac{\lambda}{v}\right)$.

Vitesse de dépôt des sédiments du Pacifique.

Validité des déterminations.

JYN 49, MSN 124, PIQ 1 (Bernat *et al.*, 1970, Church, Bernat, 1972).

SCAN 74, SCAN 70, AMPH 48, tabl. II, fig. 2, 3 et 4.

Les faibles vitesses de dépôt obtenues (0,7/1 000 ans) confirment les vitesses déjà reportées par divers auteurs ; elles sont caractéristiques des sédiments du Pacifique Sud. Ce bassin immense est compartimenté par des rides qui diminuent encore les apports continentaux fluviaux, faibles à l'Est. La sédimentation éolienne est très importante.

D'une façon générale, exception faite des sédiments contenant des carbonates, c'est-à-dire si l'on ne considère que les sédiments prélevés à plus de 4 500 m, on constate que les méthodes ^{10}I excès et $^{10}\text{I}/^{232}\text{Th}$ donnent les mêmes résultats :

- quelle que soit la fraction analysée,
- quelle que soit la méthode d'attaque choisie.

Cela n'est plus vrai lorsqu'il s'agit de sédiments où la teneur en CO_3Ca varie régulièrement comme c'est le cas pour AMPH. Dans les 10 premiers centimètres de cette carotte, la teneur en carbonate varie progressivement de 80 à 2-3 %, on voit alors apparaître des divergences entre les deux méthodes.

Les deux principaux arguments avancés contre la détermination de vitesses de dépôt par les méthodes radiochronométriques portaient sur l'induration de sédiments et sur la diffusion des isotopes de l'uranium et du thorium. L'absence de différences marquées entre les résultats donnés par les divers constituants quelle que soit la méthode utilisée montre l'insignifiance des effets de l'induration lorsque l'on a affaire à des sédiments d'âge inférieur à 300 000 ans.

La diffusion de l'U est possible (Bonatti *et al.*, 1971). Elle peut se produire dans les zones océaniques situées près des côtes lorsque l'épaisseur de la couche oxydante du sédiment se limite à quelques 10 ou 20 cm ; il peut y avoir alors piégeage de l'U de l'eau de mer, à travers les couches oxydantes,

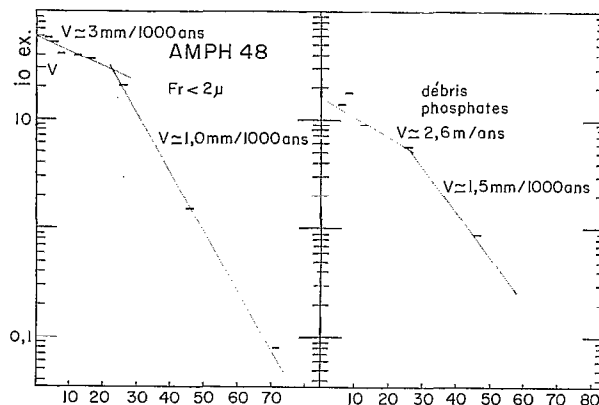
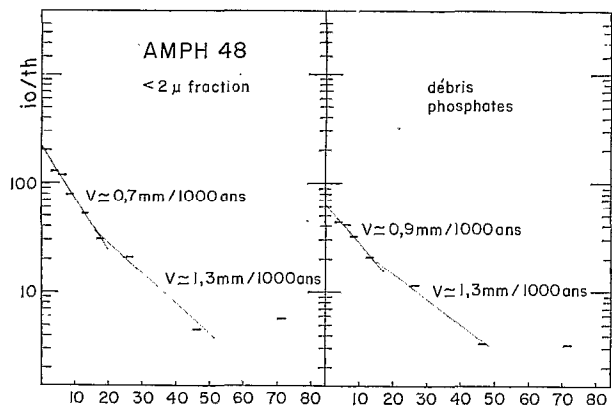


FIG. 2

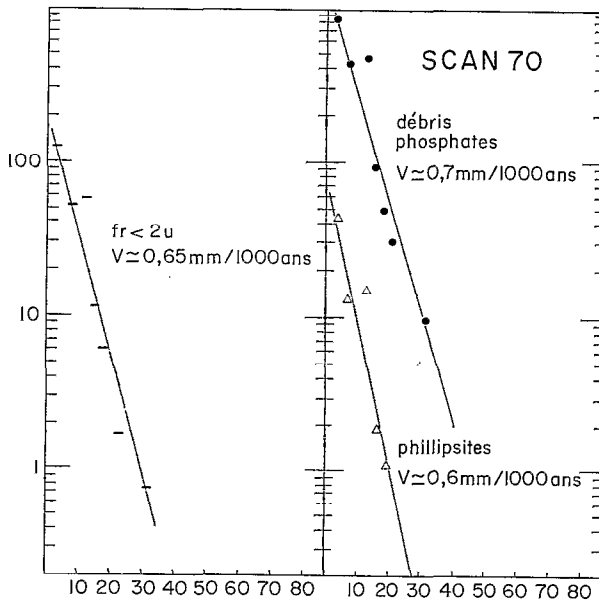
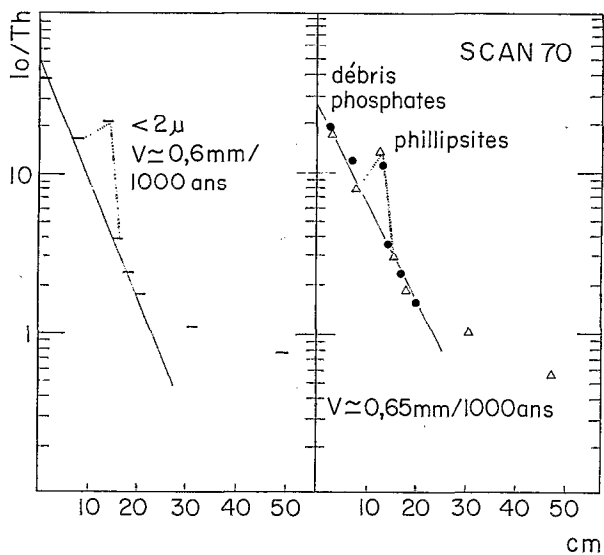


FIG. 3

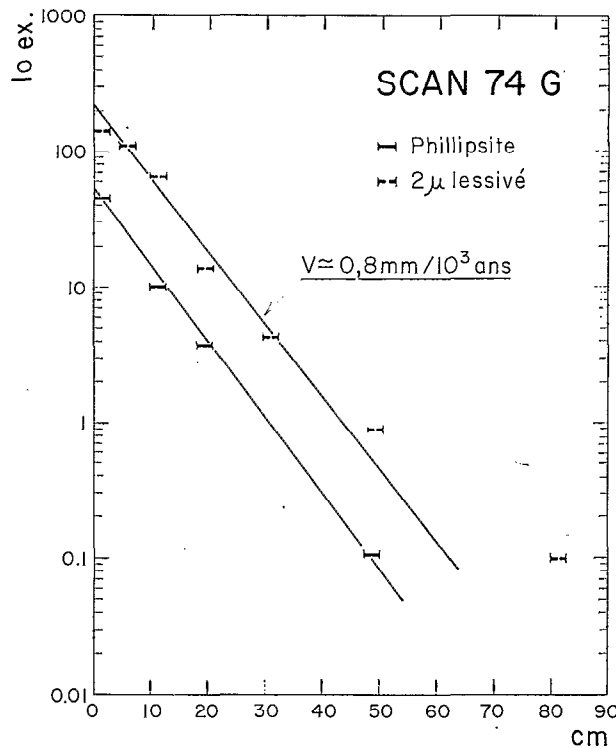
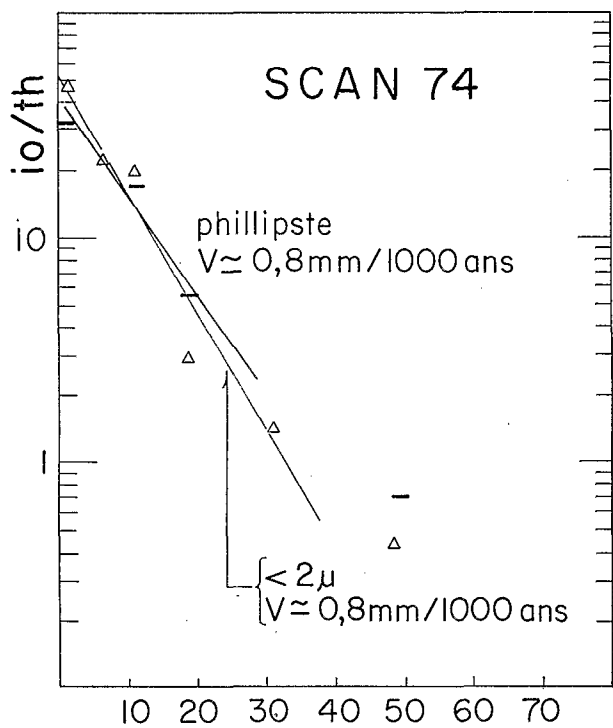


FIG. 4

TABLEAU II

Fraction inférieure à 2 microns lessivée					Phillipsites				Débris phosphatés				
SCAN 74 G													
Niveau	Th ppm	U ppm	Io/Th	Io/excès	Th ppm	U ppm	Io/Th	Io/excès	Th ppm	U ppm	Io	Th	Io/excès
0- 2	13,0	1,55	45,35	144	5,5	—	33,70	45					
5- 7	19,7	—	21,30	99	—	—	—	—					
10- 12	14,53	1,43	19,26	66,7	2,36	0,684	17,95	9,75					
18- 20	20,28	—	2,83	12	3,16	0,79	5,50	3,63					
30- 32	15,80	1,41	1,405	4,43	—	—	—	—					
48- 50	18,80	1,42	0,44	1,04	1,9	0,70	0,7	0,1					
80- 82	14,87	1,60	0,41	0,25	—	0,45	—	—					
125-127	10,36	1,50	0,53	0,23									
SCAN 70													
2- 4	12,5	2,48	40	125	7,5	0,715	18,8±3	40,5±12	179	20	19,6±3	843±30	
6- 8	12,14	2,51	15,6	47	9,27	0,56	7,8±1,4	14,6±1	146	18	11,9±3	417±20	
12- 14	10,18	2,50	21,1	50	5,08	0,75	14,1±2,5	16,7±1	168	18,4	11,3±12	447±20	
14- 16	14,1	2,48	3,96	12,2	3,67	0,41	2,75	1,9	152	23	3,7±0,8	100±7	
16- 18	14,6	2,75	2,43	6,57	3,25	0,39	1,83	1,08	140	21	2,15±0,3	53±6	
20- 22	10,3	2,88	1,80	1,97	2,9	0,4	—	—	167	23,3	1,5±0,4	33±6	
30- 32	12,2	3,52	1,14	0,76	3,27	0,6	1	0,1	139	18,6	1 ±0,25	10±7	
46- 48	8,66	3,27	1	0,20	2,18	0,54	0,55	—	138	25	0,56±0,24	—	
78- 80	13,47	3,60	0,76	0	0,92	0,30	—	—	140	122	0,67±0,1	—	
AMPH 48													
3- 5	1,80	0,88	130	59,4					15±2	9±3	40 ±6	—	
5- 7	2,05	2,17	120	53,4					11,6±0,8	7±1	41,5±3	138±15	
7- 9	2,15	1,34	80,6	41					30±4	20,7±4	34±3,2	180±30	
12- 14	3,10	1,96	54	40					18±2	6,0±2	21,5±3	89±12	
16- 17	4,95	2,97	31,7	38					—	—	—	—	
25- 27	5,26	5,48	21	21,4					29±1,5	22,7±3	11,4±2	56,7±7	
45- 47	3,55	4,63	4,62	0,5					22±1,2	12,0±1,8	3,3±0,5	8,86±1,4	
70- 72	3,10	5,63	5,83	—					11,3±1	14,8±1	3,2±0,3	—	

par le sédiment inférieur réducteur, ce qui provoque l'augmentation des concentrations en U vers le bas. Si la limite oxydoréductrice est très proche de la surface ou si elle en est très éloignée, le phénomène ne perturbe plus le chronomètre puisque dans le premier cas le piégeage est immédiat et dans le second cas ses effets sont négligeables. Nos échantillons se trouvaient tous dans le deuxième cas.

Vitesses d'accrétion des nodules de manganèse (tabl. III, fig. 5).

Les vitesses d'accrétion étant généralement très lentes, nous avons prélevé de fines couches à l'aide

d'une fraise de dentiste. L'épaisseur de chaque couche abrasée ne peut être qu'estimée (erreur de 20 %) ; cependant l'épaisseur totale abrasée peut être mieux connue, l'erreur ne doit pas dépasser 10 %. L'attaque de l'échantillon est faite par HCl + H₂O₂.

Nous avons analysé deux nodules, l'un de grande taille (12 × 17 × 7 cm), l'autre beaucoup plus petit (3,5 × 2,5 × 2 cm). Le premier nous a donné des vitesses d'accrétion de l'ordre de 4 mm/10⁶ années, et le second des vitesses plus fortes, environ 10 mm/10⁶ années. Les deux méthodes Io excès ou Io/Th232 donnent pratiquement les mêmes résultats. Les concentrations en U et Th de DRAG sont plus

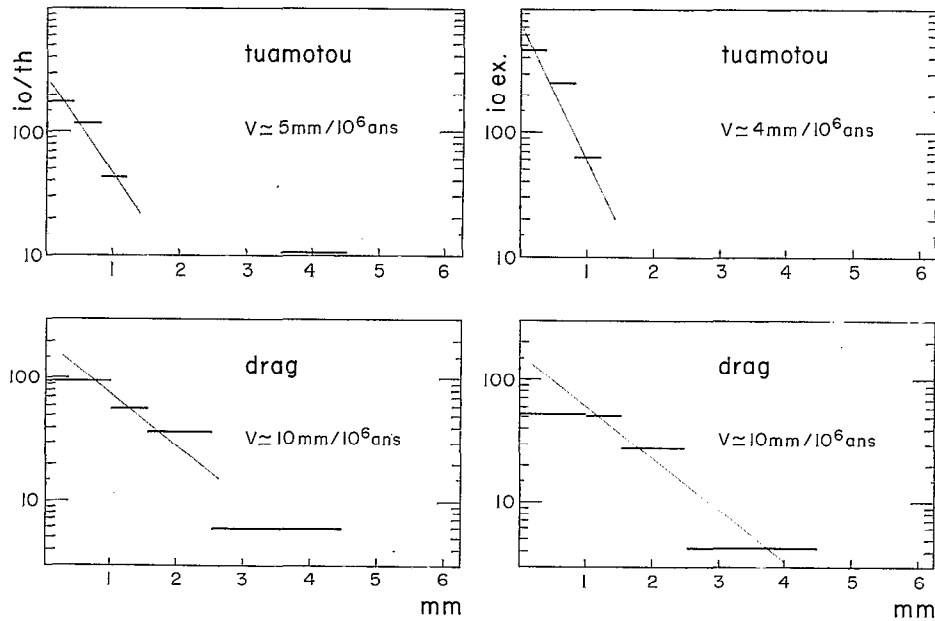


FIG. 5

TABLEAU III

TUAMOTOU				
Niveau (mm)	Th (ppm)	U (ppm)	I ₀ /Th	I ₀ excès
0 - 0,4	11,0	13,40	173,9	452
0,4 - 0,3	9,25	15,2	119,5	256
0,8 - 1,2	7,64	15,2	40,70	61,8
3,5 - 5,5	2,54	8,55	10,50	0,15
10,3 - 12,5	2,9	9,0	7,66	-0,80
13,5 - 15,0	1,90	7,50	11,9	0,1
DRAG				
NIVEAU (mm)	Th (ppm)	U (ppm)	I ₀ /Th	I ₀ excès
0 - 1	2,20	2,20	97,4	50,6
1 - 1,5	3,34	2,90	56,65	50,7
1,5 - 3,5	4,37	3,00	27,68	27,0
2,5 - 4,5	4,10	3,00	6,0	4,2

faibles que celles de Tuamotou ; dans ce dernier, toutes deux décroissent vers l'intérieur du nodule, le Th plus fortement que l'U. On trouve des exemples

d'une telle décroissance dans Barnes *et al.* (1967) et Teh Lung Ku (1967).

Concentrations du Th et de l'U dans les sédiments et les minéraux néoformés

Des résultats obtenus, on peut donner le résumé suivant :

— Les sédiments calcaires ont des teneurs en Th²³², U, I₀ inférieures à celles des sédiments non calcaires.

— Les concentrations en Th et U des phillipsites sont inférieures ou égales à celles du sédiment dont elles ont été séparées ; elles sont par contre bien supérieures dans les débris phosphatés correspondants.

— Il y a une forte corrélation entre les concentrations en thorium du sédiment et celles des débris phosphatés (fig. 6).

— Les concentrations en thorium des phillipsites décroissent avec la profondeur dans la carotte. On observe le même phénomène pour les barytines.

— Les rapports I₀/Th²³² des sédiments superficiels sont égaux ou supérieurs aux rapports donnés par les phillipsites dont elles ont été séparées mais toujours supérieurs à ceux des débris (tabl. IV).

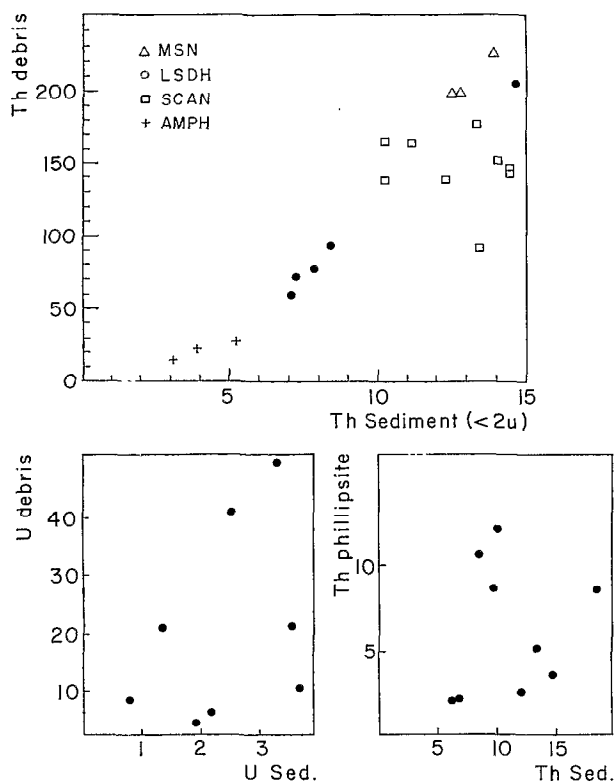


FIG. 6

— Les concentrations en I_o excès des débris sont toujours supérieures à celles des phillipsites et à celles des sédiments superficiels correspondants (tabl. IV).

De tous ces faits, on peut tirer un certain nombre de conclusions.

Influence du CO₃Ca

On sait que la teneur en uranium des carbonates formés par les organismes vivants varie de 1 à 2 ppm, c'est cette limite qui est atteinte lorsque le % en carbonate tend vers 100 (Haye, 1969). Pour le thorium 232 il semble que la limite soit égale à zéro, les carbonates seraient stériles à son égard, ceci est confirmé par l'absence du Th232 dans les tests d'animaux marins. Cependant l'activité de l'ionium reste élevée, on relève ici une différence dans la situation de I_o et Th232. Tout se passe en fait, comme si les trois isotopes U, Th232, I_o se trouvaient portés par trois constituants différents du sédiment. L'uranium serait en partie inclus dans les carbonates et adsorbé sur les particules en suspension (matière organique, hydroxides, argiles), le Th232 serait adsorbé ou inclus dans les particules détritiques qui sont plus ou moins diluées par le CO₃Ca et l'ionium dont on sait l'absence dans les tests d'animaux vivants serait porté par la matière organique et les hydroxides de fer (Goldberg, 1957 ; Kutnetsov *et al.*, 1964).

Décroissance du thorium dans les phillipsites (Bernat et Goldberg, 1969)

Cette décroissance du thorium avec la profondeur peut s'expliquer de deux façons : la phillipsite s'équilibre avec le thorium des eaux interstitielles qui verrait sa concentration augmenter par suite de la diffusion à partir des niveaux les plus bas, ou bien elle continue de croître dans un milieu appauvri. Ce que l'on sait de la chimie du thorium, sa très faible solubilité dans les conditions ordinaires et le fait que le % des phillipsites récupéré croît souvent avec la profondeur, nous conduit à préférer la seconde

TABLEAU IV

Extrapolation des rapports I_o/Th et de I_o excès à l'origine

	Sédiment				Phillipsite				Débris			
	U	Th	I _o /Th	I _o /excès	U	Th	I _o /Th	I _o excès	U	Th	I _o /Th	I _o excès
JYN 49	—	11	50	—	—	11	50	—	—	—	—	—
O-3G-LSDH 96 ...	2,6	15	—	—	0,7	3	—	—	41	209	—	—
8-11G LSDH 96...	2,9	7	—	—	0,7	1,6	—	—	40	100	—	—
MSN 124	—	18	35	—	—	8	15	—	—	—	—	—
32-37 MSN 124...	—	14	—	—	—	3,6	—	—	21	230	—	—
96-100 MSN 124...	—	13	—	—	—	1,5	—	—	38	200	—	—
PIQ 1	—	4	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SCAN 74	1,55	15	55	200	0,7	5,5	50	50	—	—	—	—
AMPH 48	—	2 à 6	250	60	—	—	—	—	10	30	70	250
SCAN 70	2,55	13	50	200	0,7	8	30	50	20	180	30	1 500

hypothèse. La phillipsite commence à se former dans la couche superficielle du sédiment où elle acquiert généralement des concentrations en thorium peu différentes de celles du sédiment. Ceci laisse supposer que le thorium est en solution au moment où la phillipsite se forme, on pourrait donc en déduire que le thorium 232 vient de la mer, mais d'autres arguments nous conduiront à envisager de préférence une mobilisation localisée du thorium en surface du sédiment. La croissance de la phillipsite continue après son enfouissement, probablement au dépend des débris volcaniques, le milieu environnant devant être alors très appauvri en thorium libre, la concentration en thorium des phillipsites diminue. Cette diminution de la teneur en Th232 s'observe aussi pour les barytines (Church et Bernat, 1972).

Enrichissement en Th232 des débris phosphatés

On constate à propos des débris phosphatés un très fort enrichissement en uranium et thorium et si on le compare au sédiment correspondant, un enrichissement relatif du Th232 par rapport à l'Io. Ce dernier point nous donne un autre exemple du comportement différent de Th232 et Io. On a souvent signalé l'association des terres rares du thorium et de l'uranium avec les phosphates (Chervet *et al.*, 1958 ; Kochenov, 1960). Notons cependant que Kolodny (1970) et Altshuler (1958-1967) reportent des concentrations très basses pour des apatites et des phosphorites apparemment minérales ou minéralisées.

Arrhenius et Korkish (1959) font les remarques suivantes :

— Dans les sédiments à dépôt rapide, l'enrichissement des débris phosphatés est très faible.

— Dans le cas de sédiments à dépôt lent, si le milieu est oxydant, les teneurs en U sont plus faibles que les teneurs en Th232. En l'absence de matière organique, les teneurs en Th et U sont faibles.

Nous nous trouvons dans les conditions énoncées ci-dessus ; nous constatons que dès les premiers millimètres, Th et U atteignent de fortes concentrations. Ici aussi l'explication la plus facile serait d'admettre que les débris phosphatés capturent les ions de l'eau de mer.

Les terres rares dans les minéraux néoformés et les sédiments

Présentation des résultats

Les résultats sont portés dans des diagrammes où l'on trouve en abscisse le numéro atomique de l'élé-

ment et en ordonnée la concentration « normalisée aux chondrites » (rapport de la concentration d'un élément de l'échantillon sur la moyenne des concentrations de cet élément dans les chondrites). Cette normalisation fait disparaître la distribution en dents

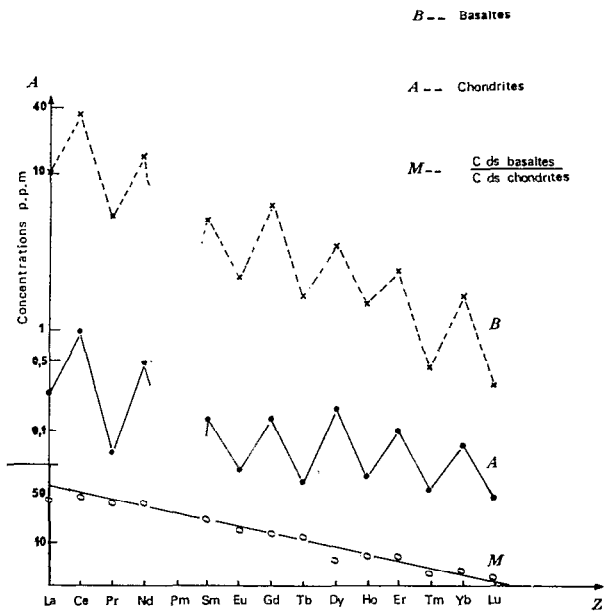


FIG. 7. — Normalisation des résultats.

de scie des terres rares (fig. 7), et permet de mettre en évidence le comportement anormal de certains éléments.

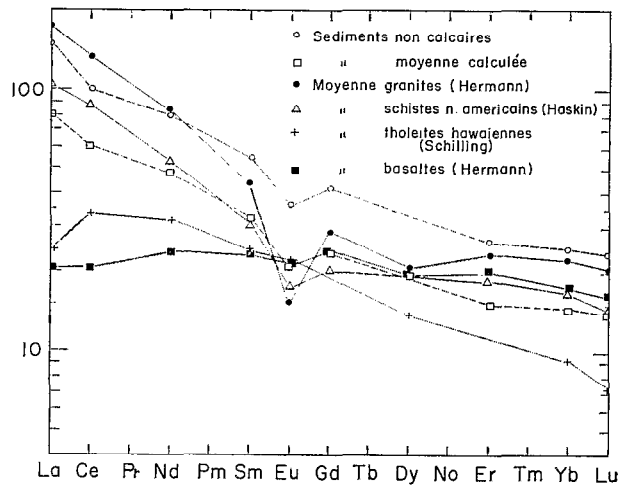


FIG. 8

Logiquement nous comparerons les distributions des terres rares des minéraux néoformés à celle des sédiments et à celle de l'eau de mer. Afin de fixer les idées, nous avons reporté (fig. 9) les concentrations en TR de quelques roches continentales. Wildeman et Haskin (1965) ont donné une distribution moyenne des TR dans les sédiments, établie à

partir d'un échantillonnage de carottes. Les sédiments calcaires jouant un rôle diluant, nous avons préféré calculer la moyenne des TR à partir de la moyenne des sédiments non calcaires pondérée des pourcentages respectifs des sédiments calcaires et non calcaires et de la teneur moyenne des sédiments calcaires (tabl. V).

TABLEAU V

Concentrations en TR des sédiments non calcaires

La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ev	Yb	Lu	Σ TR
(moyenne Wildeman et al., 1965)										
45	79,0	46,64	10	2,60	10,0		4,5	4,5	0,8	200
Sédiments moyenne calculée										
27	47,2	28	6	0,15	6		2,8	2,7	0,47	120

Sédiments calcaires (tabl. VI, fig. 9)

Outre leurs faibles teneurs, les sédiments calcaires montrent une distribution des TR normalisées en V

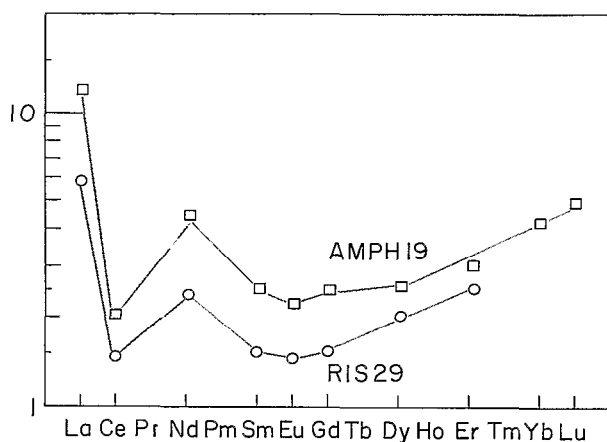


FIG. 9. — Sédiments calcaires.

très ouvert avec une anomalie en cérium très forte, que l'on ne constate pas dans la distribution de la moyenne des sédiments. (Les concentrations dans les calcaires sont trop faibles pour qu'une anomalie puisse affecter la distribution de la moyenne des sédiments.)

Phillipsites (tabl. VII, fig. 10).

La distribution des terres rares présente un profil assez plat de pente légèrement négative, l'anomalie négative en cérium est nette, la somme des terres rares est légèrement inférieure à celle de la moyenne des sédiments.

On remarquera que si l'on fait exception de l'anomalie en cérium, le profil des phillipsites est très proche de celui des sédiments et n'a aucune similitude avec les basaltes ou les tholéïtes Hawaïennes, dont elles pourraient provenir.

TABLEAU VI

Sédiments calcaires, résultats

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ev	Yb	Lu
RIS 29 63-65 cm	1,79	1,13	1,43	0,29	0,106	0,41	0,60	0,41	—	—
14-19 cm	2,12	1,3	1,63	0,34	0,13	0,47	0,599	0,407	0,44	—
AMPH 19 3-6 cm	3,6	1,57	2,6	0,46	0,16	0,64	0,76	0,56	0,83	0,17

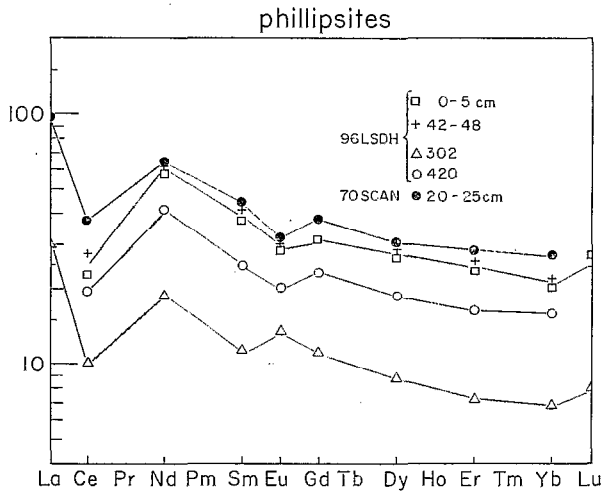


FIG. 10.

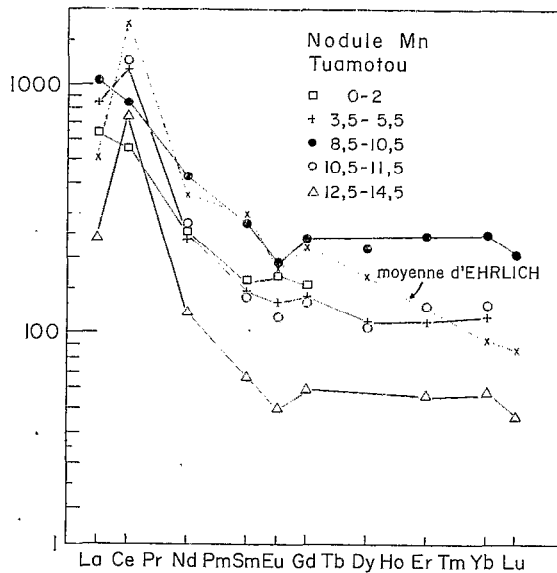


FIG. 11.

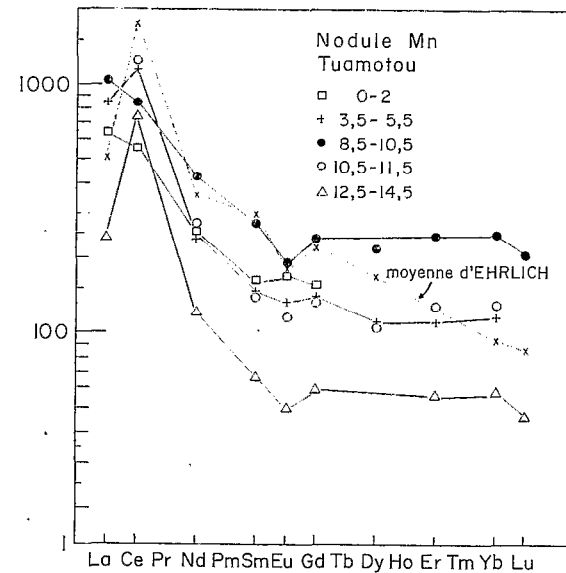
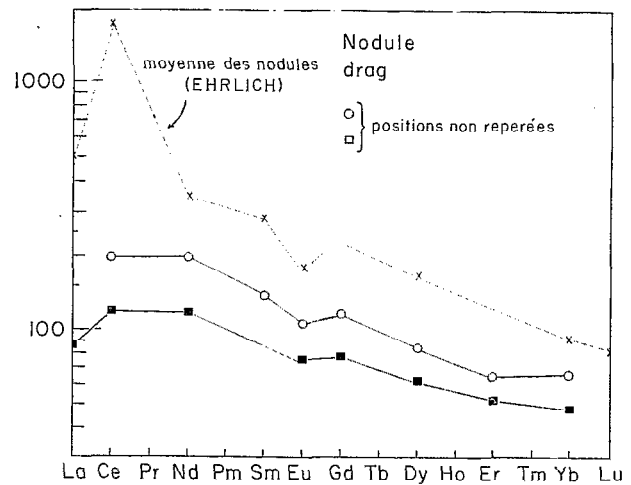


FIG. 12.



Altshuler (1967) rapporte des valeurs très faibles pour des apatites et des phosphorites (minéralisations secondaires).

Nodules de manganèse (tabl. VII, fig. 13)

Les teneurs sont supérieures à celles des sédiments, bien que variables d'un niveau à l'autre. La distribution normalisée présente un profil cassé. Les terres légères sont nettement enrichies par rapport aux terres rares lourdes dont le profil est horizontal. Cette distribution présente une légère anoma-

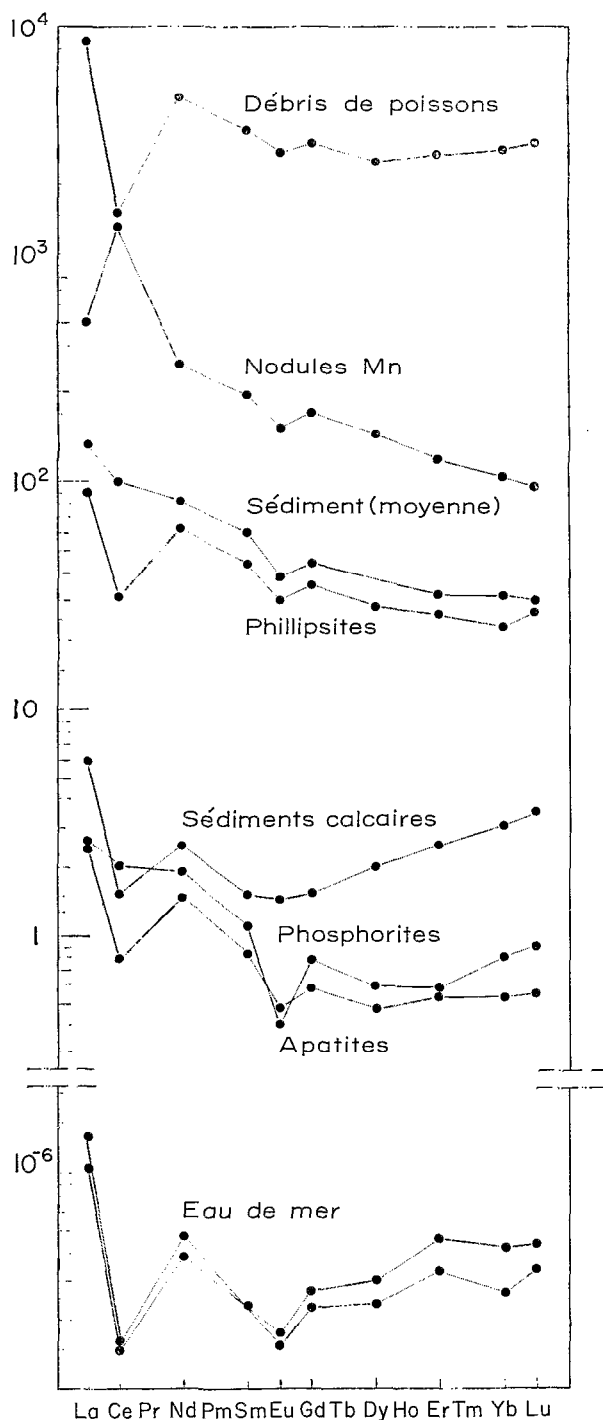


FIG. 13.

lie en europium tantôt positive, tantôt négative. Elle montre aussi une anomalie positive en cérium mais qui n'est pas systématique, on la trouve dans trois niveaux de Tuamatou sur les cinq analysés.

Le nodule DRAG s'écarte de la distribution-type des nodules, les concentrations sont faibles, l'anomalie en cérium est inexistante et le lanthane est légèrement appauvri. On retrouve ici une distribution qui rappelle celle des basaltes, ce qui pourrait être l'indice d'une formation hydrothermale.

IV. CONCLUSION

Teneur en uranium et thorium des minéraux néoformés

Les teneurs en uranium de l'eau de mer sont suffisantes (3,3 µg/l) pour expliquer tout enrichissement particulier (comme celui des sédiments à caractères réducteurs (Veeh, 1967). Pour l'ionium, il est difficile d'évaluer les concentrations en ions libres mais on sait qu'il est très rapidement enlevé de l'eau de mer par les suspensions ; un enrichissement direct est improbable. Le problème le plus intéressant est celui qui est posé par le Th232. Quelle est la source qui alimente les minéraux néoformés, à savoir : l'eau de mer ou les sédiments ? Ce qui revient à se demander si les concentrations en Th232 de l'eau de mer (0,07 µg/1 000 l, Kaufman, 1969), permettent ou non les concentrations observées dans les minéraux néoformés.

L'enrichissement des débris de poissons se fait en un temps très court ; supposons qu'il soit réalisé dans les tous premiers millimètres de sédiment, par exemple 0,5 cm, pour un sédiment se déposant avec une vitesse de 1 mm/1 000 ans, cela correspond à 5 000 ans. Si l'on admet qu'il y a peu de différence entre la densité des débris et celle du sédiment (2,2) et, s'il y a environ 0,5 % de débris phosphatés dans ce sédiment, on obtient un poids de débris égal à 0,006 g dans 0,5 cm³ de sédiment superficiel, ce qui correspond en prenant une concentration en thorium de 150 ppm à un poids de thorium de $0,8 \cdot 10^{-6}$ g. Chaque année, $0,16 \cdot 10^{-9}$ g de thorium sont capturés par les débris. Envisageons au-dessus de ce centimètre carré de sédiment, une colonne d'eau de même section, de hauteur 3 800 m (profondeurs moyenne des océans). Dans cette colonne il y a $0,027 \mu\text{g}$ de Th232 (concentration = 0,07 µg pour 1 000 l). Le temps de résidence étant d'environ 400 ans, un atome de thorium met ce temps pour parcourir la

TABLEAU VII

Concentration des terres rares de quelques minéraux néoformés

		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	
DÉBRIS	LDSH 96 4-8 cm	—	1 638	4 011	1 132	352	1 120	—	—	—	—
	— 42-48 cm	1 900	1 277	2 996	685	212	792	666	450	411	98
	— 600 cm	2 500	1 056	3 474	740	—	924	794	448	416	—
	MSN 1 10-15 cm	2 200	700	2 959	599	179	775	700	440	481	100
PHILLIPSITES	LSDH 96 0-5 cm	—	17,56	33,6	7	2	7,69	7,92	4,22	3,71	0,98
	— 42-48 cm	—	22,7	34,7	7,4	2,1	—	8,14	4,38	4,1	0,8
	— 302 cm	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	— 420 cm	8,2	7,9	10,35	2,1	0,963	2,86	—	1,20	1,27	0,3
			7,9	9,92	1,89	—	3,0	2,72	1,33	1,26	0,27
	SCAN 70	—	16,18	23,6	4,6	1,4	6,2	5,72	3	3,04	—
—	24,46	29,15	29,02	7,7	2,14	9,7	9,08	5,17	5,14	—	
NODULES	Tuamotou 0-5 mm	180	425	156,2	30,1	12,2	38,7	—	—	—	—
	— 3,5-5,5 mm	256	840	150,5	26,1	9,7	34,8	30,8	18,6	22,1	—
	— 8,5-10,5 mm	359	740	240	50,6	13,4	68,1	60,8	48,1	46,3	6,23
	— 10,5-11,5 mm	—	985	160	26,9	8,36	34,8	31,55	25,08	24,9	—
	— 12,5-14,5 mm	75	600	68,5	12,2	3,5	15,5	—	10,1	10,5	1,56
	DRAG	25,92	92,14	68,25	—	5,34	20,21	18,2	9,1	8,8	—
	—	—	135	111,3	25,5	7,49	28,7	25,25	11,48	12,2	—

colonne d'eau, ce qui signifie que en 400 ans 0,027 μg sont ajoutés au sédiment à travers 1 cm^2 , c'est-à-dire 0,067.10⁻⁹ g/an. Cette quantité n'est pas suffisante pour « alimenter » les débris phosphatés. Cependant on peut contester certaines données, par exemple en diminuant la teneur en débris phosphatés d'un facteur 10 nous pourrions boucler le bilan.

Mais d'autre part nos résultats mettent en évidence deux faits :

— Les débris phosphatés subissent par rapport au sédiment total un enrichissement relatif en Th232 par rapport à Io et par conséquent, il est difficile d'imaginer que Io et Th232 puissent venir de l'eau de mer puisque le sédiment à son arrivée à la mer contient déjà du Th232 mais peu d'Io et que les débris sont au départ exempts des deux.

— Il existe une relation entre les teneurs en Th232 du sédiment et celles des débris laissant supposer des échanges sédiments-débris.

De ces faits ne se dégage qu'une présomption en faveur d'une alimentation des minéraux néoformés en Th232 à partir du sédiment lui-même et non de l'eau de mer.

Teneur en terres rares des minéraux néoformés

Les terres rares semblent se comporter comme le Th232 et le problème de leur origine se pose aussi, nous allons donc voir quelles conclusions on peut tirer de l'établissement de leur bilan.

Nous avons vu que dans un 1/2 cm^3 de sédiment il pouvait y avoir en moyenne un poids de 6.10⁻³ g de débris phosphatés ; si nous prenons une concentration moyenne de néodyme égal à 3 500 ppm, cela correspond à un poids de néodyme égal à 20.10⁻⁶ g, soit à peu près 4.10⁻⁹ g de néodyme capturé par an par les débris phosphatés. D'après Goldberg *et al.* (1963) et Hogdall (1966), la concentration en néodyme des eaux superficielles serait d'environ 2,5.10⁻⁶ ppm, cette concentration croîtrait avec la profondeur (Goldberg, 1963 ; Balashov et Khitrov, 1961), ce qui conduit ces auteurs à prendre une moyenne de concentration quatre fois plus élevée, soit 10.10⁻⁶ ppm. On peut se demander si ces concentrations ne sont pas surestimées ; en effet, une certaine proportion de ces terres rares peut être en fait adsorbée sur les particules très fines (Spirn, 1965). Quoi qu'il en soit, une colonne d'eau de 3 800 m de 1 cm^2 de section, située au-dessus de notre 1/2 cm^3 de sédiment contiendra environ

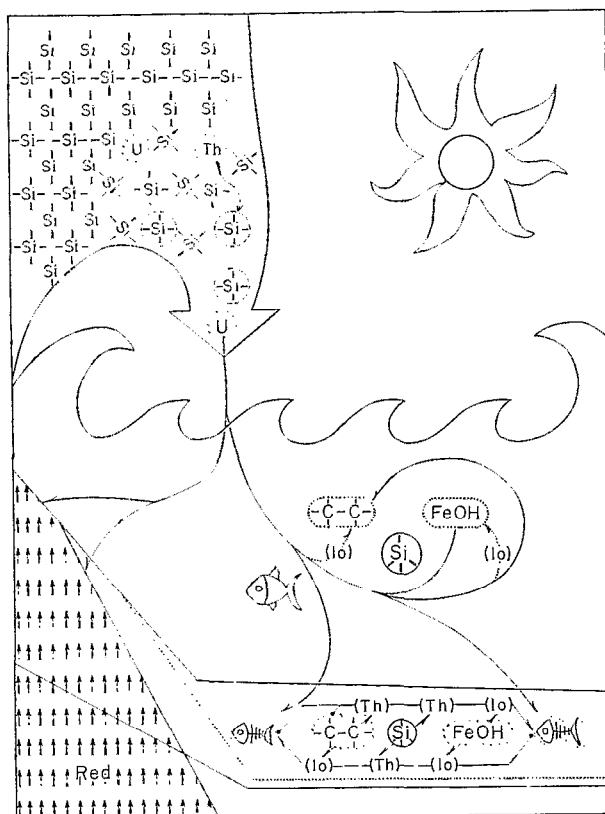


FIG. 14. — Nous avons essayé de schématiser le comportement des isotopes de l'uranium et du thorium lors des processus d'altération-sédimentation, à la lumière des conclusions que nous avons tirées de cette étude.

Le thorium 232 qui, contrairement aux isotopes de l'uranium, ne « voyage » pas sous forme libre mais sur des supports détritiques peut être partiellement mobilisé, ainsi que l'ionium (qui est lui-même « porté » par les suspensions surtout formées dans la mer), dans la couche superficielle des sédiments, grâce à la formation de complexes organiques. On expliquerait ainsi l'enrichissement de certains minéraux néoformés.

$3,8 \cdot 10^{-6}$ g de néodyme. Le temps de résidence dans l'eau de mer est d'après Goldberg *et al.* (1963), de 270 ans, d'après Wildman, et Haskin (1965), de 185 ans ; il faut donc 180 ou 270 ans pour qu'un ion de néodyme parcoure la colonne d'eau et pour que $3,8 \cdot 10^{-6}$ g de néodyme soient ajoutés aux sédiments à travers 1 cm^2 , soit environ $20 \cdot 10^{-9}$ g/an. Par conséquent les concentrations en terres rares de l'eau de mer sont suffisantes pour alimenter les débris phosphatés, si l'on accepte les conditions ci-dessus mentionnées.

Aux débris, il faut ajouter les autres minéraux néoformés, notamment les nodules de manganèse. Ces derniers à cause de leurs teneurs pourraient être importants dans l'établissement d'un bilan. Admettons que 25 % du fond du Pacifique soit couvert par des nodules (Skornyakova et Andruchenko, 1964), 25 % du cm^2 envisagé est donc couvert par une portion de nodule, ce nodule se forme à la vitesse de $0,5 \text{ mmg/cm}^2/1\ 000 \text{ ans}$, avec 150 ppm de néodyme, cela représente $75 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^2/1\ 000 \text{ ans}$, c'est-à-dire dans notre cas, à peu près $18 \cdot 10^{-9} \text{ g/1\ 000 ans}$ ou $18 \cdot 10^{-12} \text{ g/an}$ qui sont capturés par cette portion de nodule, par conséquent la formation de nodules ne modifie pas le bilan.

Nous ne ferons pas intervenir dans le bilan les phillipsites, la montmorillonite néo-formée, les phosphorites, les barytines, etc. Il est en effet difficile d'estimer leurs proportions, de toutes façons le bilan ne serait guère modifié : ces minéraux ne sont pas plus riches que le sédiment ou sont peu répandus.

En définitive, si nous admettons que les concentrations en terres rares de l'eau de mer sont correctes, qu'elles croissent effectivement de quatre fois avec la profondeur, elles sont suffisantes pour expliquer l'enrichissement des minéraux néoformés.

Anomalie en cérium des nodules de manganèse

La formation même des nodules pose un problème. Le manganèse est dans la mer sous l'état de valence +2, pour expliquer son oxydation sous la forme 3+ et son dépôt en concrétions, on a invoqué des processus mettant en jeu la matière organique (Dieulafait, 1883) ou les réactions catalytiques. (Le rôle de catalyseur serait joué par les oxydes de fer).

L'anomalie en cérium a suscité la curiosité des chercheurs dès les premières analyses de terres rares dans les nodules. Il faut certainement y voir un effet du changement de valence de cet élément (Goldberg et Arrhenius, 1958), qui passe de la valence III à la valence IV, forme donnant des composés plus insolubles. Son oxydation dans les conditions d'environnement marines ordinaires étant thermodynamiquement impossible, il est possible que le bioxyde de manganèse agisse comme catalyseur.

Les modules de manganèse sont-ils capables de créer le déficit en cérium que l'on constate dans l'eau comme l'avait suggéré Goldberg et Arrhenius (1958), nous supposons évidemment que le profil de la distribution normée du total des terres rares entrant dans l'eau de mer ne présente aucune anomalie. (C'est le cas, semble-t-il, pour les terres rares portées

par les suspensions détritiques, mais nous ne savons pas s'il en est de même pour les eaux de rivières et de ruissellement. Une anomalie peut exister dans la distribution des terres rares dans les eaux sans que cela se répercute dans le solide, les concentrations en présence étant très différentes.)

L'anomalie négative en cérium des débris (2 500 ppm avec une concentration en débris de 0,5 %) correspond à un déficit de l'ordre de $15 \cdot 10^{-6}$ g dans $0,5 \text{ cm}^3$, soit environ $3 \cdot 10^{-9}$ g de déficit par an. Il est malaisé de calculer le déficit enregistré par les autres minéraux mais on peut évaluer celui des sédiments calcaires. Si ceux-ci correspondent à 60 % des sédiments, soit environ $0,3 \text{ cm}^3$ de notre $0,5 \text{ cm}^3$ et en admettant que le déficit qu'ils enregistrent est en moyenne de 2 ppm, on obtient un déficit de $1\,300 \cdot 10^{-9} / 5\,000$ ans, soit $0,25 \cdot 10^{-9}$ g/an, le déficit de la colonne d'eau devrait être voisin de $4,0 \cdot 10^{-6}$ correspondant à un déficit annuel de 14 à $18 \cdot 10^{-9}$ g (temps de résidence 180 à 250 ans), soit en tout environ $20 \cdot 10^{-9}$ g/an.

Or l'excès enregistré par les nodules en prenant un excès moyen de 600 ppm de cérium est d'environ $300 \cdot 10^{-9}$ g/cm²/1 000 ans ou $0,075 \cdot 10^{-9}$ g/an (on considère que le nodule ne couvre que 25 % du cm²). Nous sommes loin du compte, le déficit des eaux marines et du sédiment ne peut s'expliquer par un « enlèvement » du cérium par les nodules.

Rôle des nodules - vitesses d'accrétion

La vitesse d'accrétion adoptée (0,5 mg/cm²/1 000 ans) est de l'ordre de celles que nous avons trouvées et que nous reportons plus haut (Drag, Tuamotou) aussi bien que de celles calculées par divers auteurs : quelques millimètres par million d'années.

Cependant la vitesse de formation réelle des nodules est peut-être beaucoup plus rapide, sans pour autant que les vitesses données par les méthodes chronométriques soient fausses.

Les résultats de l'analyse (déséquilibre radioactif) de certains nodules conduisent Ku et Broecker (1967) à supposer que les nodules pourraient subir une dissolution de leur face en contact avec le sédiment. Michard (à paraître) propose alors de considérer le nodule comme étant perpétuellement reconstruit sur sa face supérieure avec le manganèse dissous sur sa face inférieure. Il fait remarquer que le fait que l'on trouve généralement des nodules sur des sédiments oxydants n'est pas un obstacle à leur dissolution si l'on admet que l'état d'oxydation du sédiment est moins dû à l'oxygène dissous dans l'eau de mer qu'à

la propre réduction du bioxyde de manganèse (qui constitue donc une réserve d'oxydation).

Si la vitesse d'accrétion est peu différente de la vitesse de sédimentation, on explique alors aisément pourquoi le nodule reste à la surface des sédiments. Vitesse d'accrétion et de dissolution peuvent varier, selon leur rapport le nodule peut évoluer en conservant son poids en grossissant ou en diminuant plus ou moins vite. On ne peut faire aucune supposition au sujet de ces vitesses ou de leurs successions au cours du temps. Cependant, dans certains cas, l'étude des isotopes de U et Th nous apprend que depuis environ 500 000 ans la différence entre vitesse d'accrétion et vitesse de dissolution est positive, puisque on obtient des vitesses d'accrétion « apparentes » (par déséquilibre radioactif) de l'ordre de quelques millimètres par 1 000 000 d'années et que le déséquilibre se décèle sur 2 ou 3 mm. La sphérité de beaucoup de nodules serait due à des mouvements de rotations dont on peut imaginer de nombreuses causes.

Si cette hypothèse est correcte, il faut reconsidérer le rôle des nodules dans la géochimie des terres rares et du thorium (et sans doute de quelques autres éléments). En effet, si la vitesse d'accrétion réelle des nodules est de l'ordre de la vitesse de dépôt des sédiments, tous les effets que nous avons mentionnés sont à multiplier par environ 500, c'est-à-dire que (si l'on admet que les terres rares libérées lors de la dissolution du nodule sont piégées par les sédiments), les concentrations en terres rares et Th232 de l'eau de mer ne sont plus suffisantes pour alimenter ces nodules et les autres minéraux néoformés, mais par contre l'excès de cérium enregistré par les nodules rend compte du déficit en cérium de l'eau et des minéraux néoformés.

Mécanismes d'incorporation

On doit donc admettre que le Th232 comme les terres rares qui alimentent les minéraux néoformés viennent du sédiment.

Pour les débris phosphatés, on peut envisager le schéma suivant : nous avons deux sources, l'eau de mer et la partie détritique des sédiments et trois mécanismes d'incorporation des isotopes de U et Th.

1. Enrichissement direct de l'uranium à partir de l'eau de mer.

2. Piégeage de l'ionium dans l'eau par les suspensions (hydroxydes et matières organiques) puis transfert.

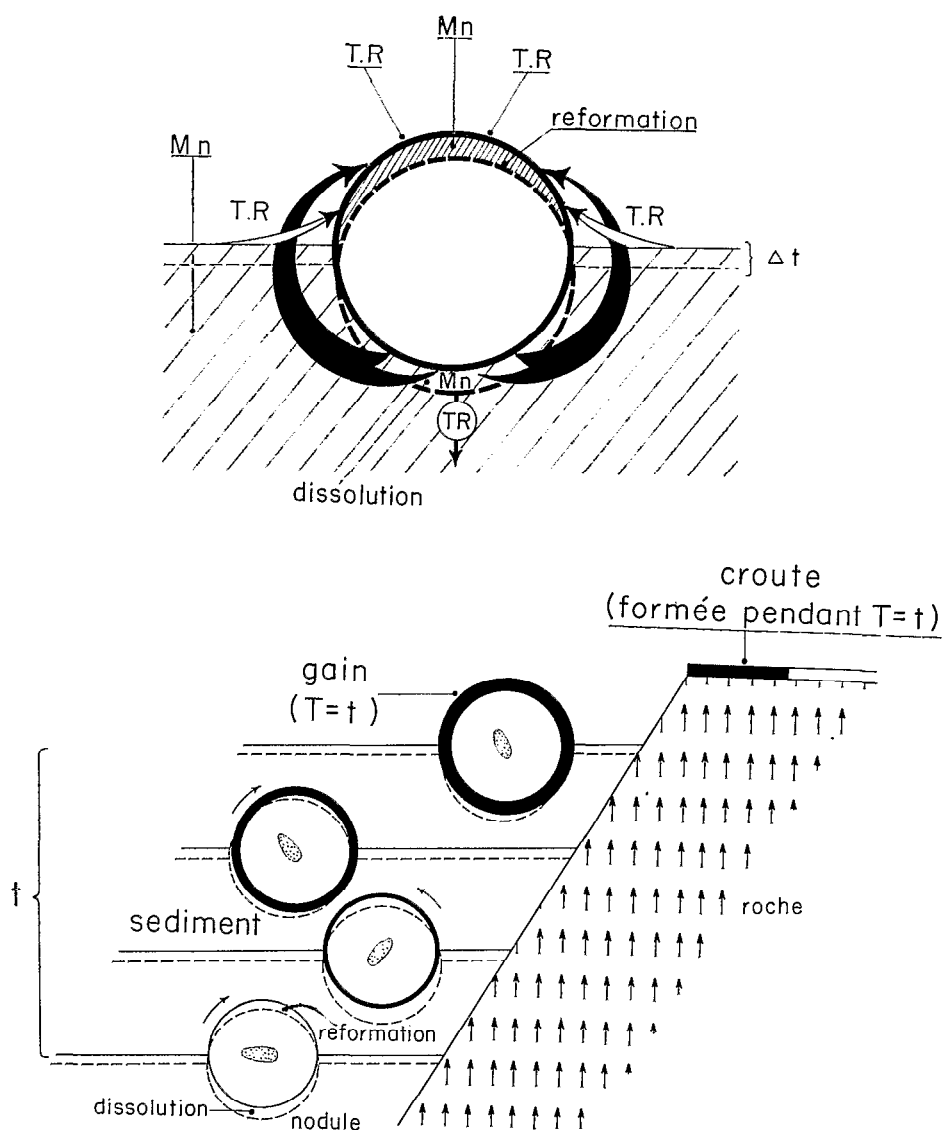


FIG. 15. — Le schéma du haut représente le « trajet » du manganèse, ce dernier, dissout sur la face inférieure du nodule, s'accrétionne à nouveau sur la face supérieure. A ce manganèse recyclé s'ajoute le manganèse venant de l'eau de mer. Les terres rares viennent en partie de l'eau de mer, mais surtout du sédiment.

Le schéma du bas représente le nodule à différentes époques. La dissolution de la face inférieure doit provoquer des mouvements du nodule, ce qui contribue à régulariser sa forme.

La périphérie de plus en plus épaisse symbolise la croissance du nodule, elle est due au manganèse qui vient de l'eau de mer. Une croûte se formant sur un socle rocheux aurait la même épaisseur (le manganèse n'étant pas recyclé).

3. Enfin, transfert de Th232 à partir du détritique. Dans ces conditions, l'enrichissement relatif en Th232 serait dû aux propriétés différentes des supports vis-à-vis du mécanisme de remobilisation.

La capacité de capture et l'existence de sources ne sont pas suffisantes pour expliquer l'enrichissement des minéraux, il faut que le transfert de la source au minéral puisse se faire, en d'autres termes que l'ion enrichissant soit suffisamment mobile. Le problème ne se pose généralement pas pour l'uranium, mais la mobilité du thorium qui présente toujours des caractères très insolubles est difficile à expliquer.

Le fait que les débris soient enrichis brutalement dès les premiers millimètres, et que cet enrichissement ne soit pas fonction de l'enfouissement mais uniquement de la teneur du sédiment, suggère que les mécanismes d'enrichissement trouvent place dans les tous premiers millimètres du sédiment. Le vecteur d'une partie de ces échanges pourrait être la matière organique, plus précisément ses produits de dégradation ; les faibles taux de dépôt permettant tout à la fois l'accumulation et l'oxydation de cette matière (fig. 15).

On peut adopter pour les terres rares le même schéma que pour le Th232. Il y a mobilisation des terres rares (apportées par les particules détritiques) dans la couche superficielle des sédiments et uniquement dans cette couche, puisque la concentration en terres rares des débris phosphatés, est constante avec la profondeur, cette mobilisation pourrait être, comme pour le thorium, provoquée par la formation de complexes avec certains molécules provenant de l'oxydation de la matière organique. Les minéraux se forment dans ce milieu où la croissance des nodules introduit une anomalie négative du cérium (fig. 15).

Les terres rares libérées par la dissolution du nodule présentent évidemment une anomalie positive du cérium, il faut donc que ces terres rares soient capturées définitivement par le sédiment. Cette anomalie ne provoque pratiquement aucun effet sur le sédiment lui-même, les concentrations en cérium « en excès » libérées étant faibles par rapport aux concentrations en cérium du sédiment, mais il n'est pas impossible que certains minéraux proches l'enregistrent (c'est ce que semblerait montrer une barytine prélevée au contact d'un nodule et analysée par Church (communication orale).

Ces composés organiques capables de désorber et de complexer le thorium ont sans doute une vie

courte, mais suffisante, pour que les minéraux néoformés puissent s'équilibrer avec ce thorium soluble.

Dans un sédiment réducteur, les débris sont enrichis en uranium, mais les concentrations en thorium sont faibles, il y aurait alors, soit un effet compétitif entre l'uranium IV et le thorium, soit une absence de mobilisation du thorium.

La matière organique, vecteur de mobilisation

L'association matière-organique-enrichissement en uranium a été maintes fois signalée, non expliquée. On a invoqué la formation de complexes, de polymères, l'action directe ou indirecte (produit du métabolisme) des bactéries (Breger, Deul, 1956 ; Swanson, 1963 ; Eddington, 1963 ; Szalay, 1964). On a aussi invoqué l'intervention de cette matière pour expliquer les anomalies géochimiques de certains éléments (éléments de transition) (Goldberg, 1957 ; Duursma, 1971, etc.), l'enrichissement du thorium et des terres rares (Szalay, 1964).

Dans les sédiments et la mer, la matière organique identifiée représente moins de 10 % du total, il s'agit de sucres, d'acides gras, de phénols, d'acides aminés libres (Degens, 1971). Les calculs faits sur la complexation compétitive des ions par divers acides aminés montrent que les ions Mg, Ca, Fe, bloquent toutes possibilités de complexation d'autres éléments (Duursma, 1971 ; Marchand, 1970). Seuls des produits de structures semblables aux acides humiques peuvent effectivement en présence de Ca, Mg, Fe complexer d'autres ions tels que Cu, etc. (Marchand, 1970).

V. CONCLUSIONS

En résumé :

La concordance des résultats obtenus sur les minéraux néoformés et les résultats donnés par le sédiment nous ont montré que les méthodes géochronologiques donnent des résultats dignes de confiance. Cependant il y a quelques exceptions, la méthode Io/Th dans certains cas de sédiments carbonatés donne des résultats erronés et la méthode Io excès sera inutilisable dans certaines régions de l'océan où il existe une diffusion de l'uranium à partir de l'eau de mer vers les couches réductrices du sédiment, phénomène qui se révèle immédiatement par une élévation des concentrations en uranium avec la profondeur.

De la croissance des concentrations en thorium dans les minéraux néoformés (phillipsites, barytines), nous avons conclu qu'ils continuaient de croître après enfouissement. Cela sous-entend que l'alimentation en isotopes du thorium et probablement des terres rares cesse brutalement lorsque ces minéraux sont enfouis. L'absence de croissance des concentrations du Th232 et des terres rares des débris phosphatés, lorsque la profondeur dans le sédiment croît, semble le confirmer. L'enrichissement des minéraux néoformés en ces éléments se fait donc à la surface du sédiment. Les conclusions que nous avons tirées de l'établissement de leur bilan nous conduisent à proposer, si l'on accepte un nouveau modèle de croissance de nodules, que Th232 et les terres rares que l'on trouve dans les minéraux néoformés viennent du sédiment et non de l'eau de mer.

Nous pouvons décrire le sédiment de la manière suivante :

— une partie détritique venant des continents qui est la plus importante en volume ; elle est formée de quartz, feldspaths, pyroxène, amphiboles, minéraux lourds, argiles, etc. ;

— une partie qui se forme pour l'essentiel dans la mer et qui comprend la matière organique les hydroxydes, les formations calcaires et siliceuses ;

— une partie qui se forme dans le sédiment, c'est-à-dire les minéraux néoformés.

La partie détritique est la source du Th232 et des terres rares. Les argiles sont le seul constituant qui pourrait avoir des échanges avec l'eau de mer, elles peuvent adsorber une partie de l'uranium et de l'ionium.

Les formations calcaires et siliceuses sont stériles pour Th232 et Io et presque stériles pour l'uranium, elles joueront un rôle diluant. Les suspensions qui naissent dans la mer (matières organiques, hydro-

xydes) par contre sont les intermédiaires essentiels de l'incorporation au sédiment de certains radionuclides et de certains éléments à long temps de résidence. La majorité de l'ionium produit par U238 et une partie de l'uranium lui-même seraient capturées par ces suspensions.

Les minéraux néoformés tirent d'une part le Th232 et les terres rares de la partie détritique du sédiment (les concentrations de ces éléments dissous dans l'eau de mer étant trop faibles) et d'autre part, l'uranium et l'ionium de l'eau de mer. (Pour une partie de l'uranium et la totalité de l'ionium par l'intermédiaire des suspensions marines.) Pour que cela puisse se faire, il doit se produire un transfert du Th232 et des terres rares à partir du détritique et un transfert de l'ionium à partir de la matière organique, des hydroxydes et des argiles. Pour expliquer la mobilisation de ces éléments, très peu mobiles, nous avons supposé qu'il se formait des complexes organiques. Les nodules de manganèse, dont la croissance est en fait supérieure à ce que laissent supposer les mesures radiométriques, se forment dans ce milieu, introduisent une anomalie négative qui se répercute dans la distribution des terres rares des minéraux néoformés et dans celle de l'eau de mer.

REMERCIEMENTS

Cet article est le résumé d'une thèse soutenue en septembre 1972 à l'Université de Paris VI.

Une partie de ce travail a été faite dans le laboratoire du Pr GOLDBERG (Scripps Institution of Oceanography La Jolla, Californie) auquel je dois mon initiation aux problèmes de la Géochimie nucléaire Marine. Il a été poursuivi dans les laboratoires du Pr C.J. ALLÈGRE (Géochimie I.P.G., Paris VI), directeur de thèse, grâce à son appui et aux nombreuses discussions que nous avons eues et grâce aux connaissances et aux critiques du Pr G. MICHARD, ce travail a pu être mené à bien.

BIBLIOGRAPHIE

ALTSCHULER (Z.S.), CLARKE (R.S.), YOUNG (E.J.), 1958. — Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 314-D, pp. 45-90.

ALTSCHULER (Z.S.), BERMAN (S.), CUTTITTA (F.), 1967. — Rare earths in phosphorites geochemistry and potential recovery. Geological Survey Research. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 314 D.D., p. 89.

ARRHENIUS (G.), KORKISH (Y.), 1959. — Uranium and Thorium in marine minerals. *Intern. Ocean. Congr. Preprints*, 497 Washington.

ARRHENIUS (G.), 1963. — Pelagic sediments, The sea. *Inter-science Publishers Inc.*, New York, 3 p. 655.

BALASHOV (Y.U.), KHITROV (L.M.), 1961. — Distribution of the rare earths in the water of the Indian Ocean. *Geochemistry*, pp. 887-890 (Anglais). *Geokhimiya* (Russe).

BARNES (S.S.), DYMON (J.), 1967. — Rates of accumulation of ferromanganese nodules. *Nature*, 213, pp. 1218-1219.

BERNAT (M.), BIERI (R.), KOÏDE (M.), GRIFFIN (J.J.), GOLDBERG (E.D.), 1970. — Uranium, Thorium, Potassium and Argon in marine phillipsites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp. 1053-1071.

- BREGER (I.A.), DEUL (M.), 1956. — The organic geochemistry of uranium. *U.S. Geol. Prof. Pap.*, pp. 300-305.
- CHERVET (R.), COULOMB (R.), 1958. — Comportement géochimique de l'uranium dans le cycle d'altération. *A. Conf. C.E. France*, 151, p. 1250.
- CHURCH (T.), BERNAT (M.), 1972. — Th and U in marine barite. *E.P.S.L.*, 14, pp. 139-144.
- DEGENS (E.T.), 1968. — Molecular nature of nitrogenous compounds in sea water and recent marine sediments. *Symposium on organic matter in natural water University of Alaska*. Edité 1970.
- DEER (W.), HOWIE (A.), ZUSSMAN (J.), 1963. — Rock-forming minerals. *Frame-Work Silicates*, John Wiley and sons, 4, pp. 387-388.
- DIEULAFAIT (L.), 1883. — Le manganèse dans les eaux de mer actuelles et dans certains de leurs dépôts. *C.R. Acad. Sci.*, 96, pp. 718-721.
- EDGINTON (D.N.), 1966. — Th and U in the natural environment, a review of present knowledge. *Annual report of radiological physics division July 1964 June 1965*. Argonne laboratory ANK 7060 (3).
- GOLDBERG (E.D.), 1954. — Marine geochemistry 1° chemical scavengers of the sea. *J. Geol.*, 62, pp. 249-265.
- GOLDBERG (E.D.), 1957. — Biogeochemistry of trace metals. *Geol. Soc. Americ. Mem.*, 67, 1, pp. 345-358.
- GOLDBERG (E.D.), KOÏDE (M.), 1958. — Ioth chrono in deep-sea sediments of Pacific. *Science*, pp. 128-1003.
- GOLDBERG (E.D.), ARRHENIUS (G.), 1958. — Chemistry of Pacific sediments. *Geo. Cosmo Acta*, 13, pp. 153-212.
- GOLDBERG (E.D.), KOÏDE (M.), SCHMITT (R.H.), 1963. — Rare earth distribution in the marine environment. *J.G.R.*, 76, pp. 2537-2541.
- GOLDBERG (E.D.), PICCIOTTO (E.), 1965. — Thorium determination in manganese nodule. *Science*, pp. 128-1003.
- HEYDE (D.), 1965. — U, Th and Ra in ocean water. *E.P.S.L.*, 6, pp. 112-116.
- HOGDALL (O.), 1966. — Distribution of the rare earth elements in sea water. *Semi Annual progress report 2, Nato research Grant 203, 10-1-65, 3-31-66 Unpublished*.
- KAUFMAN (A.), 1969. — The Th²³² concentration on surface ocean water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, pp. 717-724.
- KAUFMAN (A.), BROEKER (W.S.), 1971. — Comparison of Th²³⁰ and C¹⁴ age for carbonates materials from lakes Lahontan and Bonneville. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 115-1183.
- KOCHENOV (A.V.), ZONOLEV, 1960. — Distribution des terres rares dans les débris phosphatés de poissons des dépôts de Maikop. *Geokimiya*, 8, pp. 714-724 (en Russe). *Geochemistry*, 8, pp. 714-725 (en Anglais).
- KOCZY (F.F.), 1963. — The natural radioactive series in organic material in radioecology. *N.Y. Am. Inst. Biological Science and Reinbolt Publ.*, p. 116.
- KOLODNY (J.), 1970. — Uranium isotopes in sea-floor phosphorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp. 3-24.
- KUTNETSOV LEGIN (A.), LISITSYN (Z.), SIMONYAK, 1964. — Radioactivity of ocean suspension 1° isotopes of Th in the ocean suspensions. *Radiokhimiya*, 6, 2 (traduction anglaise).
- MARCHAND (R.), 1970. — Contribution à l'étude de l'influence de la matière organique dissoute, sur la physico-chimie d'éléments à l'état de traces dans l'eau de mer. *Thèse de troisième cycle Univ. de Paris VI*.
- PICCIOTTO (E.), WILGAIN (J.A.S.), 1954. — Th determination in deep-sea sediments. *Nature* V, 175, pp. 632-633.
- SCHNETZLER (C.T.), PHILPOTTS (J.A.), 1967. — Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric stable isotope dilution technique. *Analytical chemistry*, 39, p. 1888.
- SPIRN (R.), 1965. — Rare earth distribution in the marine environment. *Dissertation M.I.T. Massachusset*.
- SKORNYAKOVA (N.S.), ANDRUSCHENKO (P.F.), 1964. — Lithologie et minéraux utiles. *I.Z.D. Akad. Naok. URSS, Moscou*, pp. 21-36 (en Russe).
- SZALAY (A.), 1964. — Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO₂ +. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 28, n° 10, pp. 1065-1614.
- SWANSON (V.E.), 1961. — Geology and geochemistry of uranium in marine black shales. *U.S. Geol. Surv. Prof. Papers*, 356, C. 67.
- TEH LUNG KU (W.S.), BROEKER (W.S.), 1967. — Growth rates of deep-sea manganese nodules. Paper presented at 48th meeting. *Amer. Geogh. U. Trans.*, 48-239.
- TEH LUNG KU (W.S.), 1965. — An evaluation of the U²³⁴/U²³⁸ Methode as a tool for dating pelagic sediment. *J.G.R.*, 70, 14, pp. 3457-73.
- TEH LUNG KU (W.S.), BROEKER (W.S.), 1967. — Uranium, thorium and proactinium in manganese nodule. *E.P.S.L.*, 2, 4, pp. 317-320.
- VEEH (H.H.), 1967. — Deposition of the uranium from the Ocean. *E.P.S.L.*, 3, pp. 145-150.
- WILDEMAN (T.R.), HASKIN (L.A.), 1965. — Rare earth elements in Ocean sediments. *J.G.R.*, 70, pp. 2905-2910.