

Phosphatogenèse en atolls polynésiens : la filiation mattes cyanobactériennes - phosphorites

Phosphatogenèse
Atoll
Mattes cyanobactériennes
Endo-upwelling

Phosphogenesis
Atoll
Cyanobacterial mats
Endo-upwelling

Caroline JEHL et Francis ROUGERIE

Laboratoire Halieutique-Ecosystèmes Aquatiques, Centre ORSTOM,
911, avenue d'Agropolis, BP 5045, 34032 Montpellier Cedex 1, France.

Reçu le 15/07/94, révisé le 5/01/95, accepté le 17/01/95.

RÉSUMÉ

Des mattes cyanobactériennes épaisses (kopara) sont présentes dans certaines mares et lagons saumâtres des atolls polynésiens. La matière organique ainsi accumulée est préservée grâce à l'anoxie du milieu. La productivité élevée de ces mattes microbiennes repose sur la richesse en sels nutritifs du milieu interstitiel des carbonates sous-jacents, et procède donc du fonctionnement global des atolls par endo-upwelling géothermique (Rougerie et Wauthy, 1986, 1993). Des analyses chimiques ainsi que des observations en microscopie électronique d'échantillons de phosphates insulaires ont été effectuées, parallèlement à une analyse comparative kopara-phosphate menée sur la fraction hydrocarbures de la matière organique. Les résultats indiquent une relation causale entre l'évolution diagénétique des mattes algaires (kopara) et la précipitation *in situ* des apatites selon le modèle suivant:

- croissance des mattes microbiennes (kopara) en milieu lagunaire fermé et saumâtre, séquestration anoxique de matière organique;
- dégradation oxydative du matériel organique, libération des ions PO_4^{3-} dans le milieu interstitiel jusqu'au stade de la saturation pour l'apatite;
- précipitation d'apatite primaire et phosphatisation des carbonates encaissants par substitution de CO_3 par PO_4 ;
- enrichissement du dépôt phosphaté en fonction des variations eustatiques, par dissolution des apatites primaires et précipitation d'apatites secondaires.

Ce modèle de phosphatogenèse rend compte des facteurs qualitatifs (piégeage de matière organique et présence d'éléments substitués dans l'apatite avec des rapports semblables à ceux de l'océan profond) et quantitatifs (dépôts de 10^6 à 10^8 tonnes de phosphate sur de petits atolls entourés d'un océan oligotrophe), mal explicités par les modèles antérieurs (dégradation de guano ou de matériaux volcaniques).

ABSTRACT

Phosphogenesis in Polynesian atolls : Cyanobacterial mats-phosphorite filiation.

Brackish ponds and lagoons located on Polynesian atolls are frequently colonized by thick cyanobacterial mats. The accumulated organic material (OM) is preserved due to prevailing anoxia. The high productivity of these microbial mats is controlled by high nutrient contents in the interstitial waters of the underlying limestone, in accordance with the geothermal endo-upwelling process (Rougerie and Wauthy, 1986, 1993). Observations and micro-analysis carried out on insular phosphate samples, and a comparative study of hydrocarbons extracted from kopara and phosphate, indicate a genetic link between the diagenetic evolution of the trapped OM and the apatite precipitation as follows:

- growth of thick microbial mats in brackish ponds and closed lagoons, and anoxic preservation of OM;

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 42814

Cpte : B M Ex1 P20

13 NOV. 1995

ORSTOM Documentation



010000767

- oxydative degradation of these OM, liberation of PO_4^{3-} ions to apatite saturation;
- primary apatite precipitation and phosphatization of the detrital carbonates through substitution of CO_3 by PO_4 ;
- polyphasic enrichment of the phosphate deposit induced by eustatic changes, through primary apatite dissolution and secondary apatite precipitation.

This model of phosphogenesis provides explanations that are both qualitative (trapped organic matter and apatite substitution by elements in ratios corresponding to those of deep marine waters) and quantitative (10^6 to 10^8 tons of apatite accumulated on small atolls), lacking in previous models (degradation of guano or volcanic material).

Oceanologica Acta, 1995, 18, 1, 79-93.

à leur genèse: un flux important de matière organique (O'Brien et Veeh, 1983) et un milieu à basse teneur en oxygène (suboxie ou anoxie) afin de préserver cette matière organique de la dégradation. D'après Froelich *et al.* (1988), en milieu marin, la précipitation d'apatite est précédée d'une concentration du PO_4 minéral dissous dans le milieu interstitiel des sédiments jusqu'au point de saturation. L'abondance du magnésium (inhibiteur de la croissance cristalline de l'apatite) dans l'océan constitue un facteur *a priori* défavorable à la précipitation d'apatite (Martens et Harriss, 1970). Les phénomènes actuels de phosphatogénèse sur les marges ennoyées du Chili, du Pérou, de Californie, d'Afrique du sud, d'Inde (Baturin et Bezrukov, 1979) prouvent cependant que l'inhibition par le magnésium ne constitue pas une contrainte insurmontable. La genèse de dolomite, comme la précipitation bactérienne de struvite (Hirschler, 1990) sont des mécanismes capables de piéger l'excès de magnésium.

D'autres faciès phosphatogènes ont existé le long de marges continentales (Froelich *et al.*, 1983), dans des domaines côtiers peu profonds (Belayouni *et al.*, 1990) où la forte productivité était probablement contrôlée par un upwelling côtier adjacent. Les études géochimiques sur les fractions organique et minérale des phosphates ont démontré que l'accumulation de matière organique constituait un des mécanismes en amont permettant la concentration du phosphore dans les environnements marins (Lucas et Prévot, 1984). Il est également important de souligner que ce type de phosphorites côtières abrite des vestiges et des restes de tapis cyanobactériens fossiles (Dahanayake et Krumbeyn, 1985; Soudry et Lewy, 1988; Moutaouakil et Giresse, 1993; Sarfati *et al.*, 1993) qui ont pu jouer un rôle significatif dans leur formation. Par leurs propriétés stromatolitiques, les cyanobactéries peuvent induire la précipitation de certains minéraux à partir des solutions interstitielles. La réorganisation de leurs polysaccharides membranaires en réseau tridimensionnel induit la formation de pores où s'effectue la nucléation de cristaux de minéraux carbonatés (Defarge, 1983; Defarge et Trichet, 1990; Defarge *et al.*, 1994). Des expériences *in vitro* ont montré que de nombreux types de micro-organismes étaient également capables de provoquer la précipitation de l'apatite à partir de calcite (os de seiche) et d'une source biologique de phosphore (ARN), en l'espace de quelques semaines, dans des conditions très variables de salinité, pH, alcalinité, potentiel d'oxydo-réduction, température (Lucas et Prévot, 1981). Les cyanophycées pourraient donc jouer un double rôle capital dans la phosphatogénèse: celui de concentrer le phosphore avant la précipitation, puis de déclencher et favoriser celle-ci (Hirschler *et al.*, 1990).

Cependant, ces schémas de phosphatogénèse faisant appel à un apport de phosphore par upwelling ne peuvent s'appliquer aux phosphorites insulaires formées en zone tropicale oligotrophe, avec un océan très pauvre en plancton et bien oxygéné. Bien que les contraintes de l'environnement océanique intertropical soient relativement variables, les caractéristiques géochimiques de ces phosphates d'atolls sont très semblables d'un gisement à l'autre, ce qui sous-tend *a priori* un mode de formation unique. Pour comprendre et rendre compte de cette phos-

phatogénèse en atolls, deux aspects essentiels doivent être élucidés, concernant:

- l'origine du phosphore qui, *in fine*, se trouve séquestré au sommet des édifices coralliens, sous forme d'apatite.
- la succession des étapes et la nature des processus biogéochimiques qui ont initié et contrôlé la formation de ces gisements.

Plusieurs modèles de phosphatogénèse insulaire ont été proposés, le plus classique étant le schéma upwelling-guano-phosphate (Hutchinson, 1950). Bien que les déjections d'oiseaux de mer (le guano) puissent effectivement fournir des quantités importantes de phosphore, des hiatus géochimiques empêchent de lier la composition des phosphates, enrichis en éléments-traces d'origine marine, avec celle des guanos qui en sont dépourvus (Bourrouilh-Le Jan *et al.*, 1985). Ce modèle n'est pas généralisable aux îles de la zone intertropicale du Pacifique, oligotrophe depuis l'Oligocène et donc pauvre en oiseaux (et en guano).

Un autre schéma de phosphatogénèse (Bourrouilh-Le Jan, 1980) privilégie la dégradation de matériel volcanique accumulé (cendres et pierre-ponces), dont la teneur en P_2O_5 peut atteindre 1 %. Là encore, une incompatibilité qualitative concerne les rapports de certains éléments, différents entre les basaltes et l'apatite. L'obstacle quantitatif est encore plus important, des épaisseurs de plusieurs centaines de mètres de cendres altérées étant nécessaires pour accumuler un mètre d'épaisseur de phosphate, alors que le volcanisme de point chaud ne produit de cendres qu'occasionnellement.

Les premières analyses de la matière organique contenue dans les phosphates insulaires (Mataiva, Nauru, Clipperton, Makatea) ont conduit Fikri en 1991, à reconnaître dans ceux-ci des biomarqueurs essentiellement microbiens, et à considérer l'existence d'une filiation entre le phosphore accumulé dans des biomasses microbiennes lagonaires (cyanobactéries et bactéries) et le phosphore des phosphates apatitiques. Cette filiation se ferait alors selon un schéma très semblable à celui couramment admis pour expliquer la genèse des phosphates marins épicontinentaux (les biomasses étant, dans ce dernier cas, planctoniques et non microbiennes).

Le modèle le plus récent de phosphatogénèse est lié au processus d'endo-upwelling géothermique (Rougerie et Wauthy, 1986, 1993). Ce processus est basé sur l'existence d'une convection thermique à l'intérieur du socle des récifs barrières des îles coralliennes. Cette convection, due au gradient géothermique provenant du soubassement basaltique, entretient une ascension d'eau interstitielle originelle des couches océaniques riches en sels nutritifs, situées à partir de - 400 m. Bien que les lagons ne soient que faiblement alimentés par un reliquat du flux endo-upwellé, ils peuvent, lorsqu'ils sont fermés, capitaliser ce flux et s'enrichir en phosphate dissous, éventuellement jusqu'au stade de la précipitation d'apatite (Rougerie et Wauthy, 1989). Ce modèle a été confirmé sur le plan géochimique par l'étude des phosphates de Nauru (Bernat *et al.*, 1991), avec la mise en évidence d'une identité entre les rapports d'éléments originaires de l'océan profond et ceux des éléments substitués dans l'apatite. L'article présenté ici s'appuie sur l'hypothèse de Fikri (phosphore issu

INTRODUCTION

Des dépôts phosphatés (phosphorites) ont été découverts sur de nombreuses îles coralliennes et atolls de la zone intertropicale Indo-Pacifique (fig. 1). Les phosphorites peuvent constituer de simples croûtes phosphatées (Tuvalu) ou des dépôts de plusieurs centaines de millions de tonnes (Nauru, île Christmas de l'Océan Indien). Les teneurs en P_2O_5 de ces phosphorites insulaires ($P_2O_5 > 30\%$) sont généralement plus élevées que celles des phosphorites côtières (Piper *et al.*, 1990; Fikri, 1991). Par rapport au niveau actuel de l'océan, les gisements de phosphate se trouvent soit en position soulevée (+ 120 m à Makatea, + 30 m à Nauru), soit en affleurement (Clipperton), soit ennoyés (- 8 m à Mataiva). Ces gisements reposent généralement sur un soubassement carbonaté fortement karstifié et dolomitisé (Owen, 1923; Stoddart et Scoffin, 1983; Bourrouilh-Le Jan, 1989). Cette karstification est généralement interprétée comme résultant des grands cycles de variations climato-eustatiques ayant entraîné des régressions du niveau océanique pouvant atteindre 100 à 150 m: les couronnes récifales coralliennes et les lagons étaient alors exondés et soumis à une dissolution par les pluies (Montaggioni, 1989). Une agression chimique de l'encaissant calcaire par des solutions contenant de l'acide phosphorique (Dessay *et al.*, 1991) pourrait également rendre

compte à la fois des particularités de l'implantation des gisements, enfouis en profondes « poches », et de leur nature chimique: hydroxy-fluor-apatite et carbonate-fluor-apatite (Stoddart et Scoffin, 1983). Les atolls à phosphates sont situés dans deux types d'environnements océaniques: bande équatoriale enrichie par un upwelling semi-permanent qui s'affaiblit ou disparaît pendant l'été austral et les périodes d'anomalies hydroclimatiques ENSO (Nauru, Océan, île Christmas de l'Océan Pacifique), et zone tropicale oligotrophe (Tuamotu, île Christmas de l'Océan Indien), dont la productivité primaire est basse, de l'ordre de 50 g C/m²/an. Ce chiffre est à comparer à ceux des zones d'upwelling côtiers (Chili, Pérou, Californie, côte ouest africaine) où la productivité dépasse 500 g C/m²/an.

Des phosphorites marines sont presque systématiquement associées à ces zones côtières à upwelling. Ces phosphorites sont localisées à des niveaux compris entre 200 et 400 m de profondeur, qui correspondent à un minimum d'oxygène, voire une suboxie (Burnett *et al.*, 1983). Cet épauement en oxygène est une conséquence directe de la production de l'upwelling puisqu'il résulte de la reminéralisation de la matière organique détritique (plancton, poissons) issue des couches superficielles à haute productivité (Burnett *et al.*, 1982). Ces phosphorites marines formées *in situ* témoignent donc de la double contrainte nécessaire

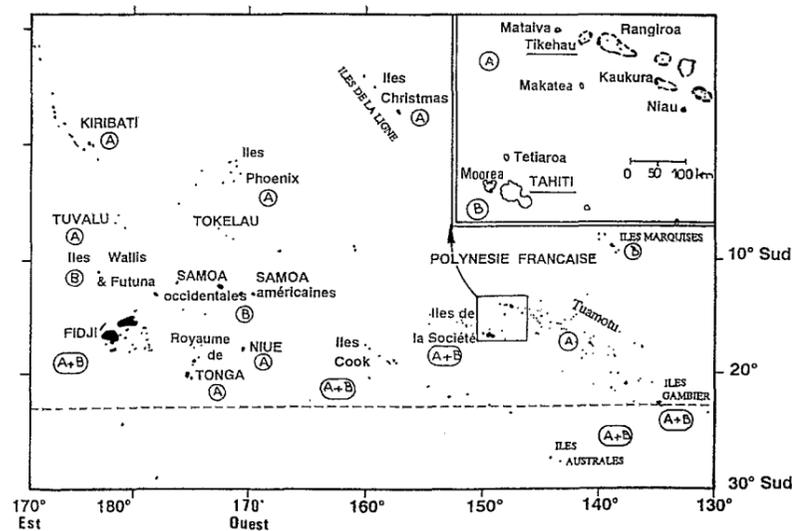


Figure 1

Localisation des atolls (A) et îles basaltiques avec barrières récifales (B) du Pacifique Central. Les atolls possèdent couramment des mares (situées sur les îles basses ou motu), et/ou des secteurs lagonaires saumâtres colonisés par d'épais tapis cyanobactériens (kopara). Les îles de Makatea et Mataiva (Tuamotu) portent des gisements de phosphate exploitables.

Distribution of atolls (A) and basaltic islands with barrier reefs (B) in the Central Pacific Ocean. These atolls often bear ponds (on islets or motu), and/or brackish lagoonal sectors colonized by thick cyanobacterial mats. Exploitable phosphate deposits are encountered on Makatea and Mataiva islands (Tuamotu archipelago).

de biomasse microbienne lagonaire) et sur le processus de fonctionnement des atolls par endo-upwelling.

À ce titre, l'existence d'épaisses mattes cyanobactériennes dans des mares et lagons peu salés d'atolls des Tuamotu, nous paraît constituer un maillon essentiel dans la formation des apatites des atolls polynésiens. Ces mattes cyanobactériennes, appelées kopara par les habitants des Tuamotu, occupent des dépressions et des mares saumâtres sur des flots émergés (motu) des couronnes d'atolls (Defarge *et al.*, 1985) (fig. 2). Le kopara se présente comme un tapis algair de couleur verte à orange, à consistance spongieuse et gélatineuse. Son épaisseur est variable, allant de quelques centimètres à plus d'un mètre. Il peut coloniser la totalité de la superficie des mares et être recouvert d'eau saumâtre (fig. 3). Ce kopara est en fait constitué d'une association de micro-organismes stratifiés en fonction des conditions d'oxydo-réduction: cyanobactéries vivantes en surface (≈ 1 cm), bactéries pourpres sulfo-oxydantes (≈ 5 mm), puis matière organique sédimentaire d'origine cyanobactérienne colonisée par les sulfato-réducteurs et les méthanogènes (épaisseur variant de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres) (fig. 4) (Defarge, 1983). Des conditions anaérobies se mettent en place immédiatement sous la couche vivante de surface qui, du fait des mucilages cyanobactériens, constitue une barrière aux échanges gazeux entre l'eau libre et les couches de kopara plus anciennes. Les cyanobactéries composant le kopara sont connues pour leurs propriétés stromatolitiques (Trichet, 1967). Leurs débris organiques sont capables d'initier la synthèse de minéraux carbonatés, le kopara pouvant apparaître strié de fines laminations blanches (Defarge *et al.*, 1994). En période de sécheresse, des polygones de dessiccation peuvent apparaître dans les zones exondées. Ces mares à kopara existent sur l'ensemble des atolls du Pacifique et de l'Océan Indien. Le dépôt majeur de kopara connu en Polynésie est constitué par le lagon saumâtre (9 km de diamètre) de l'atoll fermé de Niau ($16^{\circ}10$ S - $146^{\circ}20$ O). L'épaisseur du kopara y atteint plusieurs mètres et des strates enrichies en P_2O_5 y ont été mises en évidence par forage (Landret, 1978). D'autres cas de présence simultanée de kopara et de phosphate ont été rapportés dans des lacs saumâtres de Palau en Micronésie (Burnett *et al.*, 1993) et à Aldabra (Océan Indien) (Braithwaite *et al.*, 1989). Dans la plupart des atolls de l'archipel Tuvalu dans le Pacifique Sud, des croûtes de phosphates sont associées aux dépressions anciennement occupées par des mares, et la matière organique mucilagineuse piégée dans ces phosphates (Rodgers, 1992) s'apparente au kopara.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les échantillons de phosphate choisis pour cette étude proviennent de l'atoll de Mataiva (15° S, 149° O), en Polynésie Française (fig. 1). Le dépôt de phosphate de Mataiva se trouve sous une couche de 4 à 7 mètres de sable lagonaire (Rossfelder, 1990). Des forages à travers le lagon et l'ouverture d'un bassin d'extraction expéri-

mental ont permis d'évaluer la quantité de phosphate 10-15 millions de tonnes. Les échantillons ont été prélevés sur les sédiments dragués dans le bassin d'extraction. Les nodules ont été débarrassés de leur partie externe afin d'ôter toute contamination exogène, puis sciés en petits cubes. Ceux présentant des fossiles ou des motifs de précipitation secondaire intéressants ont été utilisés pour la préparation de lames minces polies, en vue d'observations et d'analyses chimiques au microscope électronique à balayage (M.E.B.). L'importance quantitative de la substitution PO_4/CO_3 a été évaluée par la mesure du rapport CaO/P_2O_5 (Fikri, 1991). Ce rapport augmente avec la teneur en carbonate incorporé dans la maille de l'apatite: selon la valeur de ce rapport, le minéral constituant l'échantillon est appelé apatite ($CaO/P_2O_5 < 1,4$) ou carbonate-apatite ($CaO/P_2O_5 > 1,4$).

Les échantillons restants ont été broyés finement. À partir de la poudre obtenue, la fraction lipidique du phosphate a été extraite par quatre fois son volume en dichlorométhane/méthanol (3:1). L'extrait a été concentré par évaporation au rotavapor avant d'être saponifié par KOH 2N dans du méthanol, en présence de toluène. Après neutralisation, la phase organique a été extraite par un mélange hexane-éthyle (8:2) puis séchée une nuit par addition de $MgSO_4$. Une fois filtrée, elle a été lavée par l'hexane-éthyle (8:2) puis évaporée et séchée sous azote. La séparation des hydrocarbures non aromatiques a été réalisée par chromatographie sur silice activée dans une microcolonne de verre. Les fractions 1, 2, 3 et 4 contenant respectivement les hydrocarbures non aromatiques, les hydrocarbures aromatiques, les acides gras, et les composés polaires ont été éluées avec de l'hexane, de l'acétate d'éthyle à 2 % dans l'hexane, de l'acétate d'éthyle, et du méthanol. Les hydrocarbures non aromatiques ont été identifiés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

En ce qui concerne le kopara, notre investigation a principalement concerné l'atoll de Tikehau (15° S - 148° O) situé à l'ouest de l'archipel des Tuamotu (fig. 1). Les mares choisies pour cette étude se situent sur des motu inhabités et dépourvus d'activités de pêche ou d'agriculture, ce qui les protège des pollutions anthropiques: motu Ura (petite et grande mare: PM et GM), motu Aramuramu, motu Pahitomo, motu Kereto (fig. 5). Les eaux de surface, les eaux interstitielles du kopara et celles du calcaire corallien sous-jacent ont été prélevées à l'aide de piques enfoncées à travers les mattes. Ces piques étaient équipées de trois à cinq tubes en polyéthylène permettant des prélèvements à trois ou cinq niveaux par pompage péristaltique. Le pH, l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydo-réduction ont été mesurés *in situ* grâce à des électrodes spécifiques. Les échantillons d'eau nécessaires aux analyses chimiques ont été transportés dans l'heure jusqu'au laboratoire installé dans le village de l'atoll (fig. 5). Les analyses par colorimétrie ont porté sur les nutriments dissous (phosphates, nitrates, nitrites, ammoniacque, silicates), la matière organique dissoute (phosphore et azote), le pH, l'alcalinité et la salinité.

Des carottages à main de 5 à 15 cm de diamètre et de 10 à 30 cm de longueur ont été effectués à travers le kopara.

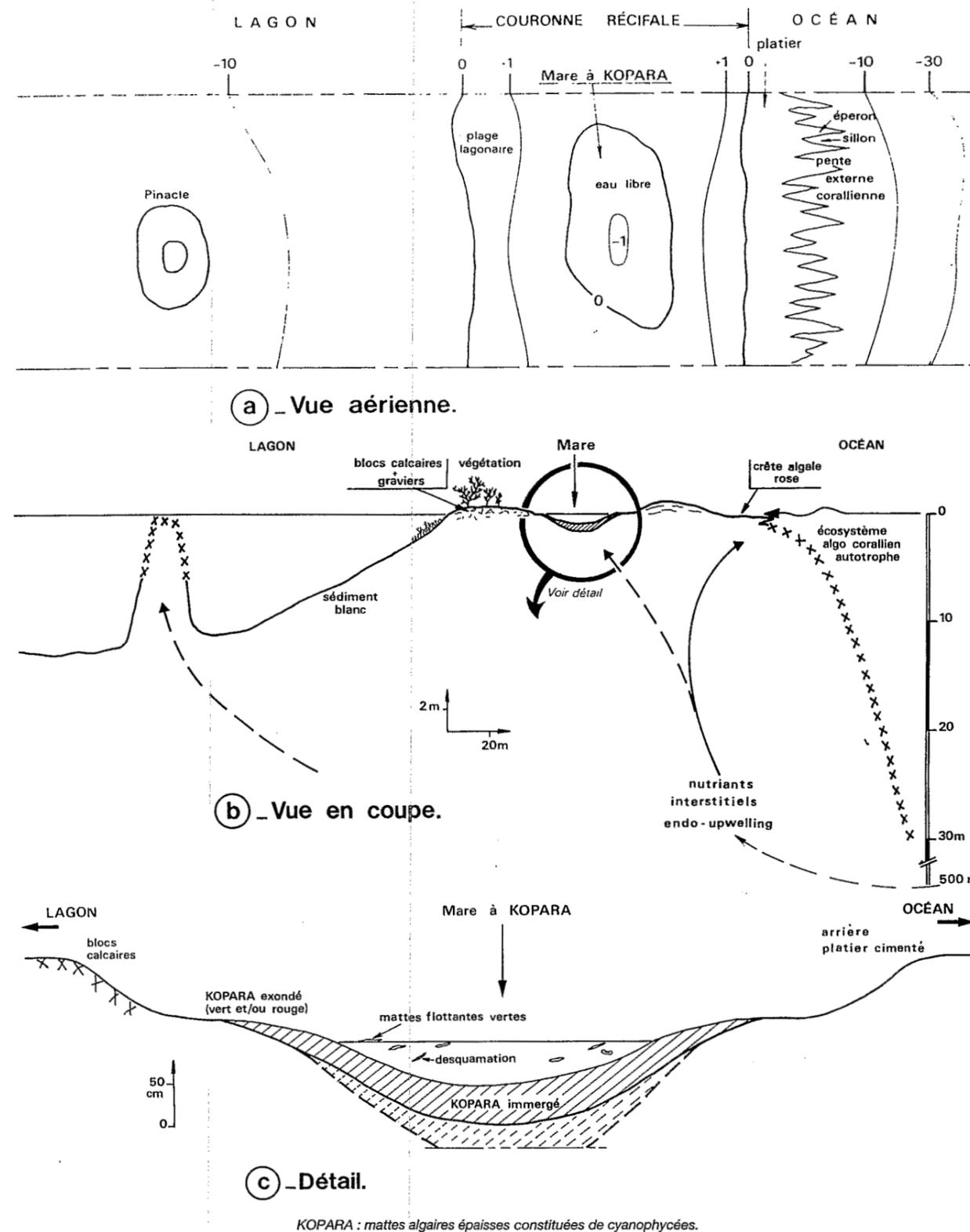


Figure 2

Schéma-type d'une implantation de mare à kopara sur la partie exondée d'une couronne d'atoll (motu). Les mares à kopara ne peuvent persister que dans les dépressions protégées des invasions océaniques et lagonaire, où elles constituent des « fenêtres » ouvertes sur le milieu phréatique récifal. Des platiers exondés et des motu lagonaire d'îles hautes peuvent également être colonisés par le Kopara (Maïao, Tahaa, Moorea).

Sketch of a pond with cyanophyceae mats, on the emerged part of an atoll rim (motu). These ponds can only persist in depressions protected against storm overwashes (from lagoon or ocean), where they constitute windows opened through the underground-phreatic water of motu. Similar kopara ponds also exist in flat reefs and lagoonal motu of several high islands in French Polynesia (Maïao, Tahaa, Moorea).



Figure 3

Mare à kopara de l'atoll de Tikehau (Tuamotu). La surface du kopara est verte et/ou rouge du fait de la présence des pigments (chlorophylles et caroténoïdes) des organismes engendrant le kopara. Elle peut être exondée en saison sèche.

Cyanobacterial mat from Tikehau atoll (Tuamotu archipelago). Surface layers are green and/or red-coloured by chlorophyll and carotenoids synthesized by micro-organisms. They tend to desiccate during the dry season.

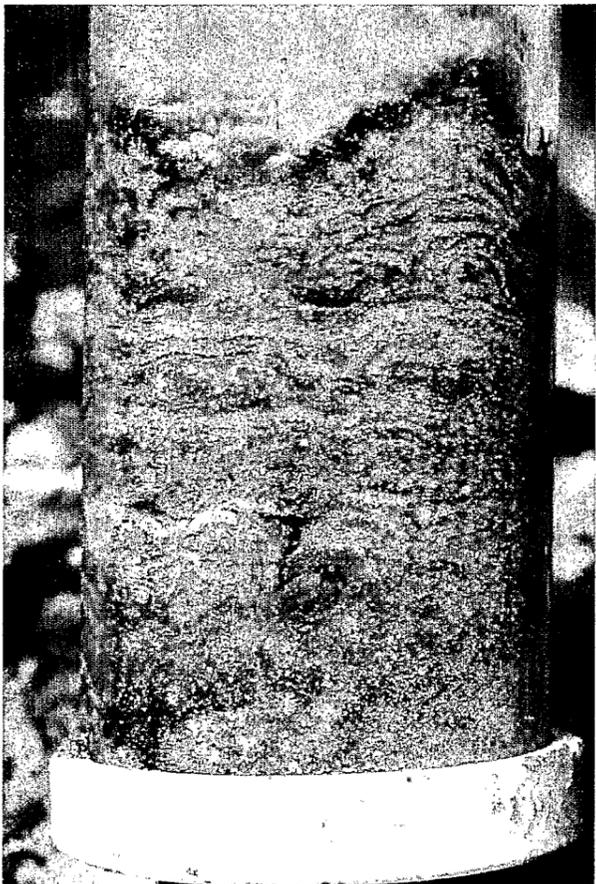


Figure 4

Carotte de kopara prélevée dans une mare de Tikehau. Hauteur de la carotte 18 cm. Diamètre 10 cm. Les laminations de calcite magnésienne précipitées *in situ* sont bien visibles dans les premiers centimètres.

Kopara core sampled in a pond from Tikehau. Core height is 18 cm. Diameter is 10 cm. In situ precipitated magnesian calcite laminations are recognized at the top of the core.

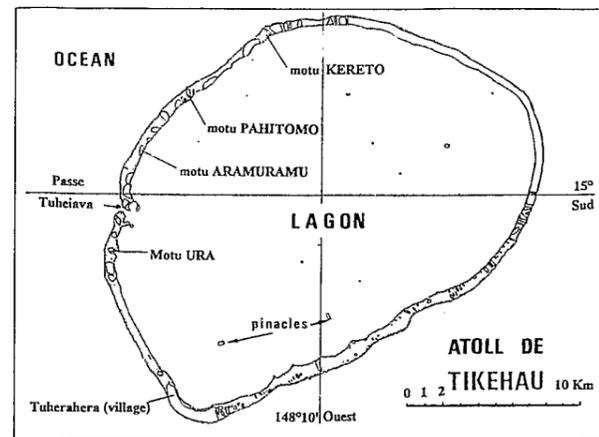


Figure 5

Carte de l'emplacement des motu où sont situées les mares à kopara étudiées (atoll de Tikehau, Tuamotu).

Location of motu on which brackish ponds were studied (Tikehau atoll, Tuamotu).

Les eaux interstitielles en ont été extraites par centrifugation. Le matériau solide (couleur et consistance différentes selon les couches) a été lyophilisé puis broyé finement pour homogénéisation. Les quantités de carbone total et organique ont été dosées par combustion à 1100 °C dans un Carmograph. Après avoir été solubilisé par une attaque acide (HNO_3 , puis HF, puis $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ et enfin $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HNO}_3$), le phosphore a été dosé à la torche à plasma (ICP-AES). Le broyat lyophilisé a également été utilisé pour une extraction des lipides suivant le même protocole que pour les phosphates. Les hydrocarbures non aromatiques extraits ont été identifiés par CG/SM.

RÉSULTATS

Phosphates du gisement de Mataiva

Les observations en microscopie électronique montrent la présence de cristaux d'apatite massifs (100 μm) dans de nombreuses cavités (fig. 6). D'autres cavités sont occupées par des formes cyanobactériennes individualisées (fig. 7a) ou filamenteuses (fig. 7b). Certains corps microbiens ont été aplatis par « dépression » (fig. 7a). Des structures filamenteuses s'étirent entre les parois des cavités et sont parfois effondrées en forme d'arc-de-cercle (fig. 7c). Les analyses chimiques par micro-sonde (MEB) donnent des teneurs pondérales en P_2O_5 comprises entre 44 et 47 % (tab. 1). Les valeurs du rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ varient entre 1,12 et 1,20.

La fraction organique de la poudre de phosphate montre un chromatogramme dominé par le squalane (fig. 8a). De nombreux composés insaturés sont présents, ainsi que des isomères de hopanes présentant des configurations variées (Jehl *et al.*, 1994). Les homohopanes (hopanes ayant plus de 30 atomes de carbone) sont dominés par les composés lourds C_{35} et C_{34} (47 % au total) et par le C_{31} (34 %).

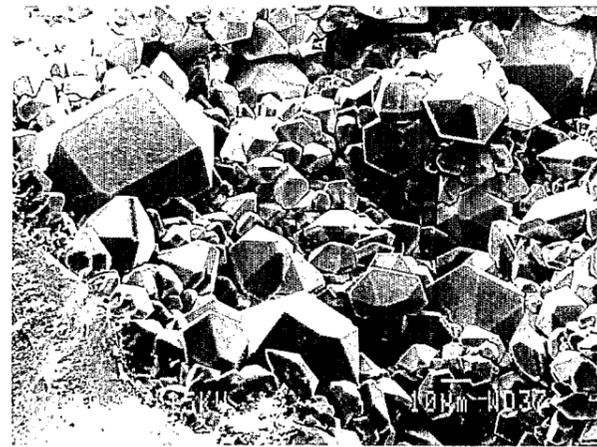


Figure 6

Cristaux massifs (100 μm) de fluor-apatite issus de précipitations secondaires dans des cavités (observations en microscopie électronique).
Massive crystals (100 μm) of apatite from secondary precipitations in cavities (SEM observations).

Tableau 1

Composition chimique des apatites de Mataiva (Tuamotu) en pourcentages pondéraux.

Chemical composition of apatites from Mataiva (Tuamotu), weight percentages of dry weight.

P_2O_5	CaO	CaO/ P_2O_5
43,92		
38,87		
38,58		
45,43	53,61	1,18
46,27	52,41	1,13
43,86	49,56	1,12
46,07	52,35	1,13
46,41	53,02	1,14
45,97	54,03	1,17
44,42	53,60	1,20

Kopara (mares de Tikehau)

Les teneurs pondérales en P_2O_5 du kopara donnent des valeurs comprises entre 0,05 et 0,15 % avec une moyenne de 0,1 % (sur 15 échantillons). Les teneurs en carbone organique s'échelonnent de 33 à 4 %, de la surface vers la profondeur.

L'étude des hydrocarbures non aromatiques présents dans le kopara (fig. 8b) montre une grande abondance de produits insaturés, distribués en deux modes ($\text{C}_{17}-\text{C}_{19}$ et $\text{C}_{29}-\text{C}_{31}$). Le premier mode perd de l'importance en profondeur, contrairement au second. Le squalane et son précurseur le squalène sont présents en quantités variables, le squalène disparaissant en profondeur au profit du squalane. Les homohopanes lourds dominent les légers, avec une prépondérance des impairs (C_{35} , C_{33} et C_{31}). Les C_{31} homohopanes prennent de l'importance dans les niveaux les plus anciens.

Eaux associées aux mares

– Les eaux superficielles:

Les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurées dans l'eau libre des mares à kopara sont groupées dans le

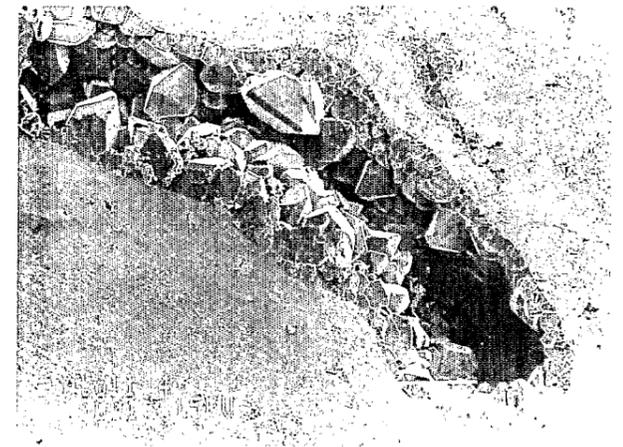


tableau 2. La salinité varie beaucoup d'une mare à l'autre (de 5 à 25 g/l) mais peu à l'intérieur d'une mare donnée. Les eaux surnageantes sont bien oxygénées et souvent sursaturées en oxygène, mais la variabilité de ce paramètre est importante. De très faibles teneurs en oxygène ont été épisodiquement mesurées, corrélées à des valeurs faibles ou négatives du potentiel Redox. Le pH élevé (8,5 à 9,6) exprime un caractère franchement basique.

La distribution des sels nutritifs dissous (tab. 3) est caractérisée par des teneurs élevées et variables, ce qui contraste fortement avec les valeurs faibles et monotones dans les milieux oligotrophes que sont le lagon et l'océan. Ces eaux surnageantes contiennent peu de nitrites, des nitrates en quantités variables (0,1 à 1,3 μM) et occasionnellement beaucoup d'ammoniaque (0,6 à 142 μM). La silice est abondante (1,5 à 12 μM) et le phosphate deux fois plus concentré que dans le lagon ou l'océan.

– Les eaux interstitielles dans le plancher calcaire sous le kopara (tab. 4):

Les salinités sont comprises entre 5 et 26 g/l. Le système aquifère interstitiel situé sous ces mares est dépourvu d'oxygène et oscille entre la suboxie et l'anoxie franche, ce qui entraîne des valeurs fortement négatives du potentiel Redox (entre -163 et -346 mV). Le pH (7,9) est moins élevé que dans les eaux superficielles. Les valeurs d'alcalinité totale augmentent avec la profondeur. Sur le plan des nutriments dissous (tab. 3), ces eaux interstitielles sous-jacentes ne contiennent pratiquement pas de nitrites/nitrates mais sont riches en NH_4 (valeur moyenne, 15 μM). Les teneurs en silice dissoute sont variables d'une mare à une autre avec des valeurs élevées, comprises entre 2 et 13 μM . Le phosphate est toujours présent et atteint 3 μM en moyenne, ce qui est plus de dix fois supérieur aux teneurs dans les milieux océanique et lagunaire. Les teneurs en espèces organiques dissoutes sont plus élevées que celles des espèces inorganiques et montrent une grande variabilité: l'azote organique dissous (NOD) oscille entre 11 et 46 μM , le phosphate organique dissous (POD) entre 1,3 et 5,1 μM (tab. 5).

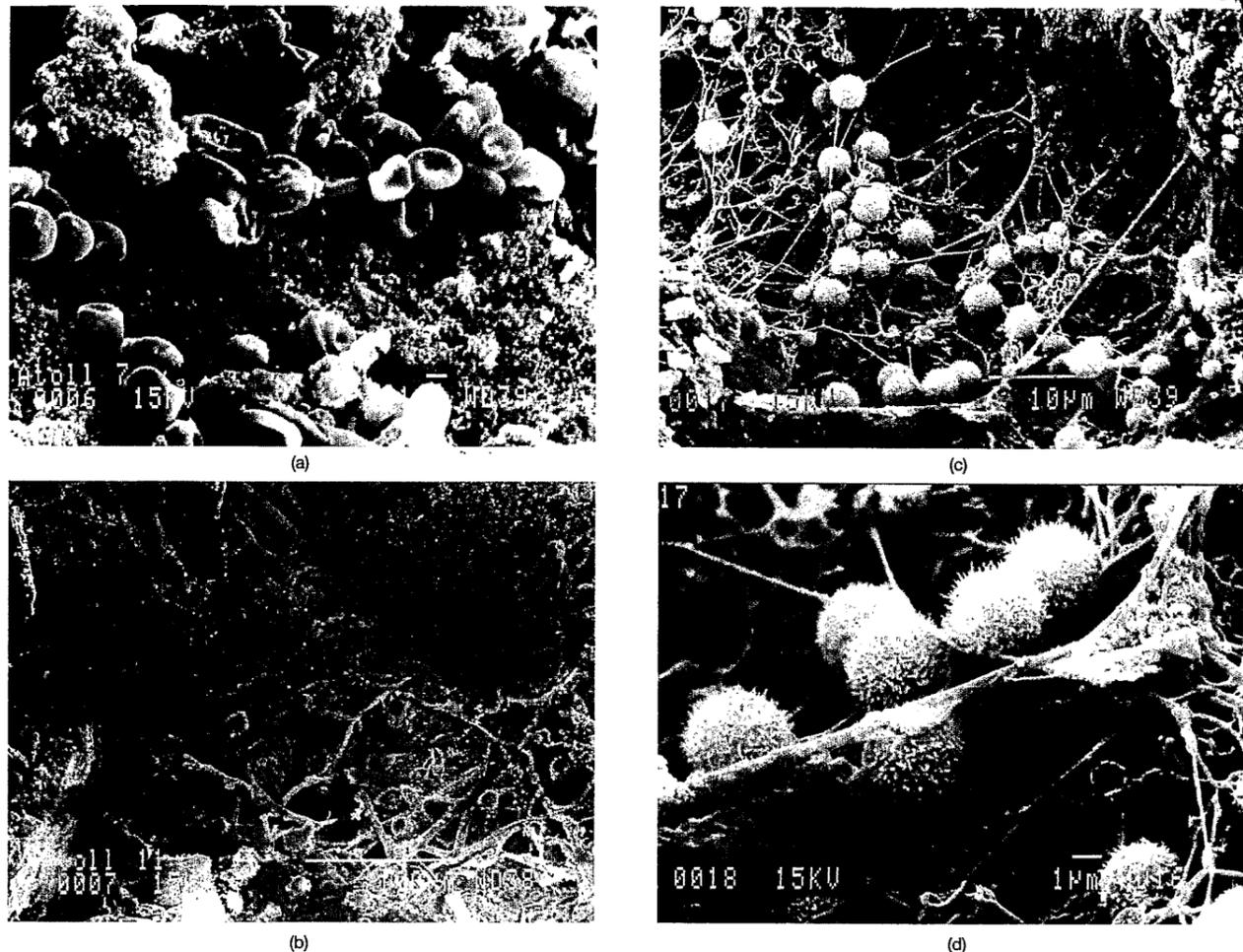


Figure 7

Observations en microscopie électronique de cyanobactéries incluses dans des pores d'échantillons de phosphate de Mataiva (Tuamotu). a: cyanobactéries individualisées, biconcaves. b: cyanobactéries filamenteuses minéralisées. c: cyanobactéries individualisées au milieu d'un réseau filamenteux, localement effondré. d: détail des corps cellulaires observés en c.

MEB pictures showing cyanobacteria inside phosphate pores from Mataiva samples (Tuamotu archipelago). a: individual biconcave cyanobacteria. b: mineralized filamentous cyanobacteria. c: individual cyanobacteria in a filamentous pathway. d: detail of cellular bodies seen in c.

- Les eaux interstitielles du kopara (tab. 6):

Les eaux interstitielles obtenues par centrifugation du kopara possèdent des teneurs en nutriments plus élevées que les eaux surnageantes et sous-jacentes. Si la fraction azotée la plus oxydée ($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$) reste inférieure à $1 \mu\text{M}$, l'azote ammoniacal fluctue entre 10 et $50 \mu\text{M}$. La silice ($2 \text{ à } 56 \mu\text{M}$) et le phosphate ($0,2 \text{ à } 8 \mu\text{M}$) sont également présents à des teneurs très élevées. La figure 9 donne le profil des teneurs en phosphate à l'intérieur de deux des mares étudiées, pour les trois compartiments (eau surnageante, eau du kopara, eau interstitielle sous-jacente). On constate que les pics en phosphate dans le kopara correspondent à des strates localisées dans la partie centrale de la carotte, et donc d'âge intermédiaire entre la partie haute (récente) et basse (la plus ancienne).

DISCUSSION

Les résultats des analyses chimiques par micro-sonde montrent la richesse en phosphore des apatites de Mataiva

(jusqu'à 47 % en P_2O_5). Les apatites observées sont très peu substituées par des carbonates, puisque les rapports $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (tab. 1) sont de l'ordre de 1,12 à 1,20. Leur composition est plus proche de la fluorapatite que de la CFA (carbonate-fluor-apatite). Les lames minces ayant été préparées à partir d'échantillons présentant des figures de dissolutions et reprécipitations successives, on peut en déduire que ces processus de remaniement s'accompagnent d'un enrichissement des apatites en phosphore, aux dépens des teneurs en carbonates substitués. La présence de macrocristaux de fluor-apatite dans les cavités (fig. 6) indique également une précipitation secondaire à partir de fluides interstitiels très enrichis en phosphore et pauvres en carbonates et autres substituants.

Les cyanobactéries observées dans les cavités et pores des phosphates étudiés ont pu coloniser ce milieu après sa formation, en s'insérant par des fissures. L'aspect biconcave de certaines d'entre elles (fig. 7a), ainsi que l'effondrement des filaments (fig. 7c) sont des artefacts liés au vide créé pour l'observation en microscopie électronique. Les

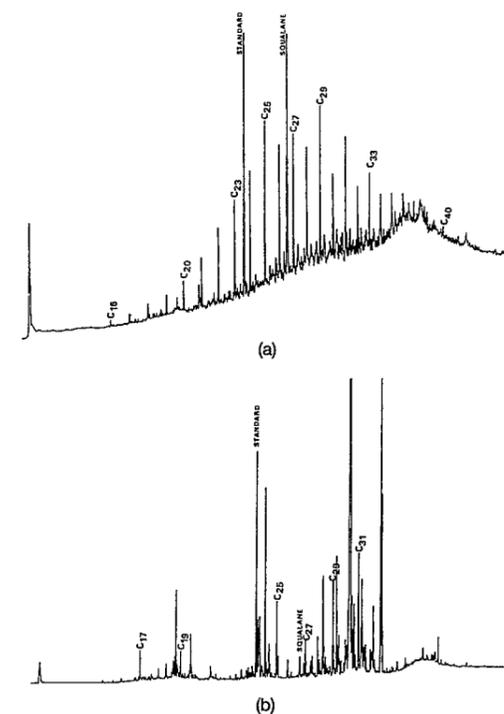


Figure 8

Chromatogrammes des hydrocarbures non aromatiques. a: matière organique piégée dans le phosphate de Mataiva. b: couche de kopara la plus ancienne de la mare de Pahitomo.

Non-aromatic hydrocarbon chromatograms. a: organic matter trapped in Mataiva phosphate rock. b: oldest kopara layer from Pahitomo pond.

Tableau 2

Caractéristiques chimiques des eaux surnageantes (1 à 100 cm) de mares saumâtres à kopara (mattes cyanobactériennes) de l'atoll de Tikehau (Tuamotu). Moyennes de trois séries (1992-93). Références pour le lagon et l'océan adjacent (couche superficielle de mélange).

Chemical features of free water (1 to 100 cm) in brackish ponds colonized by cyanobacterial mats (kopara) on Tikehau Atoll (Tuamotu Archipelago). Mean for three sets (1992-93). Lagoonal and oceanic (surface mixed layer) values are given for reference.

Mare	Salinité	Oxygène dissous (ml/l)	pH	Potentiel redox (mV)	Alcalinité totale (meq/l)
Ura PM	4,7	6,9	9,17	+199	1,52
Ura PM	15,4	8,0	9,08	-3	1,90
Ura PM	15,3	8,8	9,13	-53	
Ura GM	< 2	10,7	9,60	+57	1,38
Ura GM	12,4	9,6	9,02		2,34
Ura GM	25,7	0,2	7,87	-178	2,87
Aramuramu	7,8	5,3	8,97		3,21
Aramuramu	9,0	3,6	9,02		2,73
Kereto	11,8	7,7	8,48	+148	2,93
Lagon (0-30 m)	$35,6 \pm 0,4$	$7,5 \pm 1$	$8,30 \pm 0,05$	+200	2,40
Océan (0-100 m)	$36 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,5$	$8,28 \pm 0,02$	+220	2,39

structures molles non minéralisées ont été affectées par ce phénomène. Par contre, les corps microbiens sphériques associés aux filaments effondrés (fig. 7d) semblent consolidés par la précipitation d'aiguilles d'apatite sur leur enveloppe. Ces aiguilles d'apatite étant absentes des parois de la cavité, leur précipitation semble avoir été induite par les corps cellulaires cyanobactériens eux-mêmes, alors que les filaments sont nus. Des observations identiques (phosphatation des corps cellulaires avant celle des filaments associés) ont été faites *in vitro* sur plusieurs espèces de cyanobactéries en présence de solutions phosphatées (Tikhomirova et Orleanskiy, 1993; Gerasimenko *et al.*, 1993). Les cyanobactéries observées dans nos échantillons seraient donc capables de provoquer la précipitation de cristaux d'apatite à partir de fluides insuffisamment saturés en phosphore pour donner les mêmes précipitations en aiguilles sur les parois des cavités.

Les hydrocarbures non aromatiques préservés au sein de la fraction organique des phosphates ont subi une maturation diagenétique insuffisante pour réduire la totalité des insaturations. La répartition des homohopanes indique que le matériel organique a été accumulé dans des conditions réductrices (prépondérance des homohopanes lourds dérivés du précurseur naturel en C_{35}), mais qu'il a également été affecté par une oxydation légère qui a induit la formation des homohopanes en C_{31} (Peters et Moldowan, 1991). Le squalane est le marqueur le plus représenté dans cette matière organique résiduelle (fig. 8a). Son précurseur, le squalène, a déjà été décrit dans les apatites de Mataiva par Fikri (1991). Ce composé est également stocké par les micro-organismes anaérobies et surtout par les méthanogènes (jusqu'à 0,5 % du poids sec d'une culture). Sa présence marque les conditions anoxiques dans lesquelles ont eu lieu les synthèses et remaniements bactériens de la matière organique. L'origine vraisemblable de la matière organique présente dans le gisement de phosphate de Mataiva paraît donc se trouver dans des accumulations de cyanobactéries et surtout de bactéries méthanogènes. Ces résultats sont concordants avec les premières descriptions biogéochimiques réalisées dans les sédiments de plusieurs atolls des Tuamotu (Poupet, 1989; Fikri, 1991).

En ce qui concerne les eaux des mares à kopara de l'atoll de Tikehau, les paramètres physico-chimiques des eaux superficielles subissent des variations rapides, fonction du bilan local évaporation-précipitation et d'entrées épisodiques d'eau marine (océan et/ou lagon) lors des tempêtes. L'homogénéité semble facilement réalisée à cause de la faible profondeur (1 à 100 cm) ne permettant guère de stratification thermo-haline. Les salinités des eaux interstitielles sous-jacentes du kopara (5 et 26 g/l) sont supérieures à celles des eaux surnageantes. Elles sont cependant inférieures à celles des eaux du lagon ($35,6 + 0,4$) ou de l'océan ($36 + 0,2$). L'existence systématique d'un gradient positif avec la profondeur marque l'empreinte croissante de l'eau interstitielle d'origine marine, sur laquelle flotte l'eau phréatique, douce ou saumâtre. Des forages plus profonds faits sur la couronne de cet atoll (Rougerie et Wauthy, 1993) indiquent que des salinités supérieures à 35 g/l, caractéristiques d'eaux marines, se rencontrent à partir d'une profondeur de 5 à 10 mètres, en fonction de la charge de la nappe phréa-

Tableau 3

Concentrations (μM) en sels nutritifs des eaux surnageantes et des eaux interstitielles sous-jacentes aux mares à kopara. Moyenne de trois séries (1992-93). Références pour le lagon et l'océan adjacent.

Nutrient contents (μM) for free water and interstitial underlying water of kopara ponds. Mean for three sets (1992-93). Lagoonal and oceanic (surface) values are given for reference.

Mare	Profondeur	NO ₂	NO ₃	NH ₄	Si(OH) ₄	PO ₄
Ura (P.M.)	Surface (0-20 cm)	0,3	1,4	1,4	7,3	0,5
	-5 cm	0	0,1	21,9	13,0	2,4
	-35 cm	0	0,2	22,4	12,4	2,3
	-65 cm	0	0	17,1	12,2	2,5
	-95 cm	0	0	17,3	11,5	2,9
Ura (G.M.)	Surface (0-20 cm)	0,1	0,1	0,6	1,50	0,3
	-5 cm	0	0,1	1,7	2,2	0,4
	-35 cm	0	0,1	13,7	3,4	1,6
	-65 cm	0	0,1	19,9	4,3	2,1
	-95 cm	0	0,1	19,1	5,1	3,5
Pahitomo	Surface (0-20 cm)	0	0,3	142,1	12,0	0,5
	-15 cm	0,1	0,3	17,5	2,9	7,7
	-45 cm	0	0	12,6	2,1	3,6
	-75 cm	0	0	15,8	2,2	2,9
	-105 cm	0	0	7,4	2,8	3,8
Lagon	0-30 m	0,1	0,2	0,5	1,5	0,2
Océan	0-100 m	0,1	0,1	0,1	1,0	0,2

Tableau 4

Caractéristiques chimiques des eaux interstitielles sous-jacentes aux mares à kopara. Moyenne de trois séries (1992-93). F = fond.

Chemical features of interstitial waters underlying kopara ponds. Mean for three sets (1992-93). F=bottom.

Mare	Profondeur (cm)	Salinité	O ₂ dissous (ml/l)	pH	Potentiel redox (mV)	Alcalinité (meq/l)
Ura (PM)	F-5 cm	15,1	1,2	8,01	-274	2,56
	F-35 cm	15,9	0,4	7,96	-302	2,75
	F-65 cm	15,7	0,4	7,96	-307	2,72
	F-95 cm	21,3	0,9	7,76	-346	3,83
Ura (GM)	F-5 cm	4,9	6,4	9,04	-163	1,83
	F-35 cm	16,6	0,6	7,98	-272	2,48
	F-65 cm	24,1	0,5	7,77	-299	2,78
	F-95 cm	25,8	0,5	7,58	-231	3,36
Pahitomo	F-15 cm	10,8	0,4	7,85	-275	3,89
	F-45 cm	14,9	0,3	7,83	-324	4,31
	F-75 cm	16,4	0,3	7,78	-314	4,51
	F-105 cm	25,1	0,5	7,57	-320	5,11

tique, maximale en fin de saison de pluies (mars-avril). Des valeurs ponctuelles élevées de l'alcalinité totale des eaux superficielles (At = 2,5 à 3,2 meq/l), suggèrent l'existence de phases de dissolution au sein de ces mares. De même, les valeurs d'alcalinité totale des eaux sous-jacentes sont très fortes, souvent supérieures à 3 meq/l, ce qui reflète la vigueur des processus de dissolution de l'encaissant carbonaté par cette eau interstitielle. Le plancher des mares à kopara est ainsi attaqué à sa base, ce qui tend à les enfoncer à l'intérieur de leur « motu ». Ce processus d'érosion chimique sous-jacente aux mares est évidemment favorable à leur pérennité, en accroissant la superficie et l'emprise de ces fenêtres ouvertes à travers le milieu phréatique et interstitiel. Les conditions réductrices rencontrées sous les mares découlent de l'activité bactérienne. Ces conditions d'anoxie du milieu privilégient les formes réduites de l'azote avec une possibilité de dénitrification et d'évasion de N₂. Dans le système interstitiel sous-jacent, les teneurs en phosphate augmentent avec la profondeur (tab. 3) et avec la salinité. Ce gradient positif indique que l'eau interstitielle d'origine océanique qui pénètre ensuite le milieu saumâtre et phréatique, constitue la source de phosphate. Cette conclusion s'applique aux autres sels nutritifs, dont les teneurs augmentent également avec la profondeur et qui sont indispensables au développement des organismes autotrophes et donc du kopara. Les eaux interstitielles du kopara sont fortement enrichies en phosphate dissous (fig. 9), surtout aux niveaux intermédiaires. Ces niveaux sont ceux où la matière organique est la plus structurée et organisée en un réseau tridimensionnel (Defarge et Trichet, 1990), ce qui entraîne une limitation efficace des échanges gazeux avec l'eau de la surface. Les développements bactériens au sein de ces couches contribuent à créer des conditions très réductrices, qui favoriseraient la solubilisation du phosphate lié à la matière organique (Ingall et Jahnke, 1994).

L'étude des biomarqueurs (Jehl *et al.*, 1994) révèle que la matière organique du kopara apparaît essentiellement provenir de cyanobactéries (premier mode centré sur les C₁₇-C₁₉) et de bactéries (deuxième mode centré sur les C₂₉-C₃₁) (fig. 8b). En profondeur, les contributions cyanobactériennes s'estompent devant celles des bactéries. La prépondérance des composés insaturés et des formes biologiques instables jusqu'aux niveaux les plus anciens indique une diagenèse peu poussée, due aux conditions réductrices à l'intérieur du kopara. Les rapports de homohopanes lourds/légers confirment la présence de potentiels d'oxydo-réduction très négatifs. Cependant les couches les plus anciennes sont marquées par une légère oxydation, signalée par l'augmentation de la teneur en C₃₁ homohopane: cette oxydation pourrait être causée par une pénétration d'eaux de la nappe phréatique, enrichies en oxygène. Dans la masse du kopara, ces conditions réductrices permettent le développement de bactéries méthanogènes, qui laissent une signature spécifique, sous la forme de squalène et squalane. D'autres travaux effectués sur du kopara en provenance des atolls de Rangiroa (Miranda De Castro, 1994) et de Hao (Boudou *et al.*, 1986) montrent la prédominance du squalène parmi les hydrocarbures contenus. Une identification détaillée portant sur les 122 hydrocarbures les plus abondants des échantillons recueillis

Tableau 5

Potentiel d'oxydo-réduction (mV) et concentration (μM) en nutriments inorganiques et organiques dans les eaux surnageantes et sous-jacentes du kopara des mares URA et Pahitomo; 4 séries). NID: azote inorganique dissous (NO₂+NO₃+NH₃), PID: phosphore inorganique dissous (PO₄), NOD: azote organique dissous, POD: phosphore organique dissous.

Oxydo-reduction potential (mV) and nutrient contents (μM) for dissolved inorganic nitrogen (NID), dissolved organic nitrogen (NOD), dissolved inorganic phosphorus (PO₄) and dissolved organic phosphorus (POD) in free and underlying waters from Ura and Pahitomo ponds; 4 sets.

	NID	NOD	PID	POD	Redox
Eau surnageante	0,8-3	5-8	0,4-0,6	1,3-1,8	+200
-5 cm	1-12	11-29	0,4-2,4	2,2-4,8	-160
-50	5-20	20-39	1,9-3,2	3-4,8	-240
-100	7-19	35-46	3-3,9	3,7-5,1	-240
Lagon (0-30 m)	0,8±0,2	4±1	0,2±0,1	0,7±0,2	+200
Océan (0-100 m)	0,3±0,1	2±0,5	0,2±0,1	0,5±0,1	+220

dans le kopara de l'atoll de Tikehau, et dans le phosphate de l'atoll de Mataiva, montre que chacun des biomarqueurs présents dans le phosphate se retrouve dans le kopara (Jehl, 1995). La présence dans le phosphate de nombreux marqueurs spécifiques du kopara indique une filiation directe, sans formes intermédiaires entre le kopara et le sédiment phosphatogène. La répartition des familles d'hydrocarbures présentes au sein de la matière organique du phosphate est caractéristique d'un kopara plus évolué et donc plus ancien que celui des mattes étudiées. Le long temps de croissance des grands dépôts cyanobactériens de fond de lagon (comme celui de l'atoll de Niau) devrait être suffisant pour atteindre un état de maturation analogue à celui des sédiments phosphatogènes du gisement de Mataiva. Ainsi, sur les plans quantitatifs et qualitatifs, les résultats obtenus sur les hydrocarbures non aromatiques plaident pour une filiation directe kopara-phosphorite.

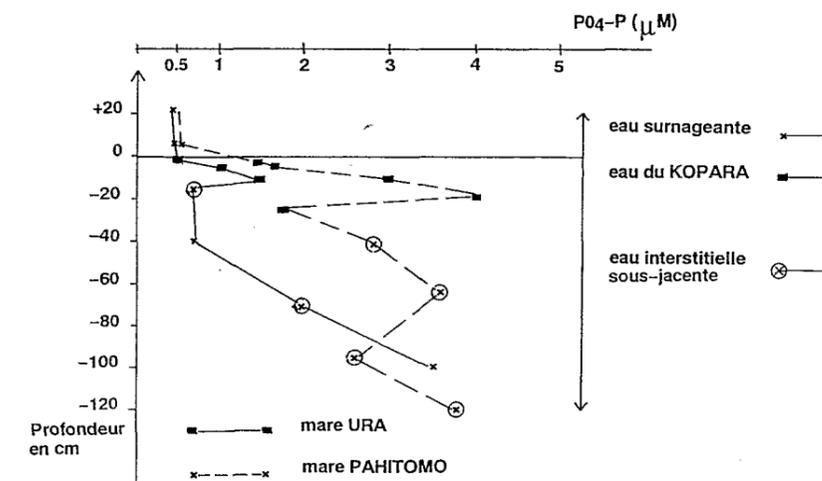


Figure 9

Profil vertical des concentrations (μM) en phosphate inorganique dissous à travers les trois compartiments étudiés: eau surnageante, eau interstitielle du kopara, eau interstitielle sous-jacente, dans les mares des motu Ura et Pahitomo.

Vertical profile in dissolved inorganic phosphate (μM) along the three system studied: free water, algal mat interstitial water, interstitial water underlying kopara, in motu Ura and Pahitomo ponds.

Tableau 6

Concentrations (μM) en sels nutritifs des eaux interstitielles du kopara, extraites par centrifugation.

Inorganic nutrient contents (in μM) of kopara interstitial waters, extracted by centrifugation.

Mare	Profondeur	NO ₂	NO ₃	NH ₄	Si(OH) ₄	PO ₄
Kereto	-1 cm	0,1		29,6	1,6	0,2
	-4 cm	0,3	0,3	13,3	10,0	8,6
	-5 cm	0,2	0,1	9,8	9,4	8,2
	-6 cm	0,1		30,3	6,3	8,3
	-7 cm	0,1	0,1	28,8	7,1	6,4
Pahitomo	-8 cm	0,1	0,1	31,9	7,1	5,7
	-5-9 cm	0,2	0,6	26,7	26,1	1,6
	-9-13 cm	0,1	0,7	29,8	11,9	1,8
	-13-17 cm	0,1	0,4	32,6	3,5	1,9
	-17-21 cm	0	0,4	49,3	56,2	4,2
-21-25 cm	0,2	0,2	31,1	5,9	2,1	

LA FILIATION KOPARA - PHOSPHORITE

Les investigations sur le contenu organique des phosphates d'atolls, des mares à kopara et de certains lagons fermés envahis par un kopara localement enrichi en P₂O₅, ont donc conduit à envisager une relation générique entre kopara et phosphorite (Fikri, 1991; Rougerie *et al.*, 1994). Les étapes conduisant à la phosphatogénèse pourraient intervenir selon la séquence suivante:

Fermeture-dessalure des lagons et mares d'atolls: accumulation de kopara

Les atolls sont soumis aux variations eustatiques et tectoniques qui peuvent modifier leur élévation par rapport au niveau océanique (Montaggioni, 1989). En période de régression marine ou de soulèvement tectonique, les couronnes coralliennes sont exondées et les lagons sont peu

profonds, et sans communication directe avec l'océan. Comme la rétention d'eau phréatique (alimentée par la pluie) est proportionnelle au volume de la couronne exondée, les lagons peuvent devenir saumâtres. Ces conditions sont donc particulièrement favorables au développement de cyanophycées: c'est le cas du lagon de Niau qui, soulevé par le réajustement tectonique dû à l'émergence du volcan Tahiti (il y a un million d'années), contient des eaux saumâtres et se trouve totalement colonisé par un épais kopara. Le lagon de l'atoll de Mataiva est, pour les mêmes raisons, moins salé que l'océan et sa bordure interne est riche en kopara (Bonvallot *et al.*, 1994).

Dégradation oxydative du kopara: libération du phosphate inorganique

Si un lagon fermé, saumâtre et riche en kopara se trouve en phase d'assèchement, pour les raisons eustatiques et/ou tectoniques précitées, les conditions d'une oxydation massive du kopara sont alors réunies. La pénétration d'oxygène est aisée dans une matrice organique en voie de dessiccation, d'autant que des bioturbateurs seraient actifs, en particulier certains crabes comme *Geocarcinus planatus* très abondants dans les atolls exondés, et qui peuvent creuser de profondes galeries (Owen, 1923 ; Bourrouilh-Le Jan *et al.*, 1985). L'oxydation pourrait également s'effectuer de façon continue dans les strates anciennes de kopara en contact croissant avec les eaux de la nappe phréatique, comme semble l'indiquer la diminution des teneurs en carbone organique et la présence de biomarqueurs légèrement oxydés dans les strates reposant sur le calcaire sous-jacent. Pendant cette phase de dégradation oxydative, le phosphore lié à la matière organique se décroche pour former des ions phosphates qui envahissent les zones plus basses de l'ancien lagon. Cette solution riche en ions phosphates est très agressive pour l'encaissant carbonaté: l'attaque des calcaires et leur dissolution enrichit l'eau interstitielle en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} . Cette phase de libération du phosphate préalablement lié au kopara aboutit ainsi à la création d'une solution engendrant une intense karstification du plancher de l'ancien lagon.

Saturation des solutions et précipitation d'apatite

Si la composition de ce fluide interstitiel, générée par l'oxydation du matériel organique du kopara, atteint la saturation en phosphate dissous, une précipitation d'apatite peut intervenir. Cependant, selon la richesse en CO_3^{2-} issu de l'attaque acide de l'encaissant calcaire, cette apatite sera plus ou moins riche en carbonates. Dans les zones de contact direct avec le calcaire, la substitution $\text{PO}_4\text{-CO}_3$ sera importante et les apatites précipitées auront un rapport $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ élevé, caractéristique de la carbonate-fluor-apatite (C.F.A.). Les apatites cristallisées au sein du fluide saturé seront plutôt substituées par des carbonates d'origine biologique (comme le montrent les analyses isotopiques de ^{13}C de Piper *et al.* (1990), et donc caractéristiques des fluor-apatites. Cette phase de précipitation de l'apatite avec le fluor ($\leq 3\%$) et une cohorte d'éléments traces (Sr, Ba, U, etc.), pourra être favorisée par la présence de résidus cyanobactériens, qui

joueront le rôle de sites de nucléation chimiques et physiques. En effet, outre nos observations de corps cyanobactériens phosphatisés, de nombreux grains oncolitiques ont été signalés dans les phosphates meubles de Mataiva, et attribués à des précipitations d'apatite autour de fragments cyanobactériens (Fikri, 1991).

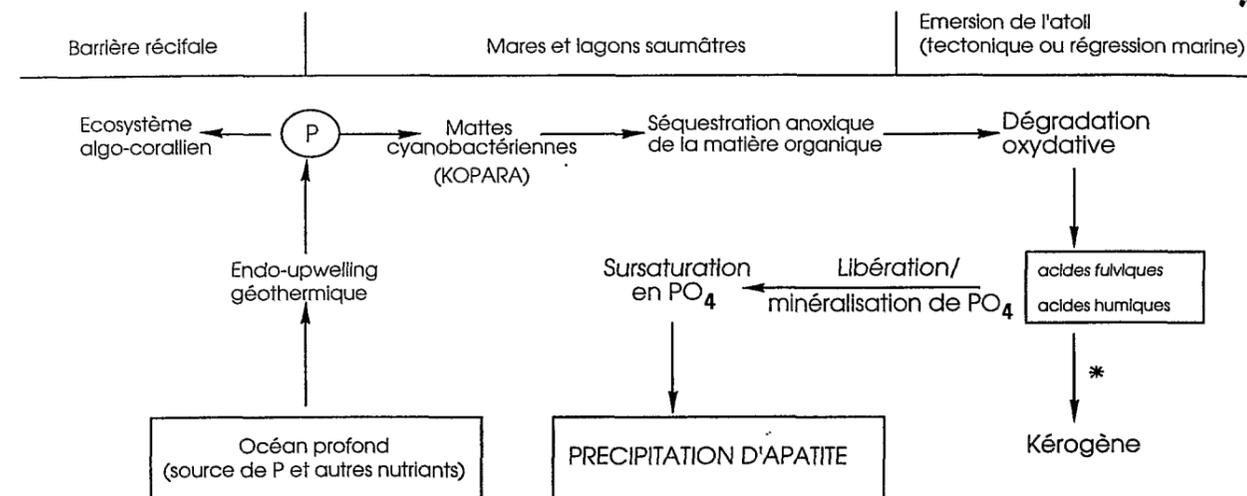
Mise en place du dépôt et enrichissements secondaires

Du fait de l'érosion et des phénomènes dynamiques (tsunamis, cyclones), des remaniements physiques peuvent modifier les conditions de dépôt des phosphates primaires; de façon générale, les grains phosphatés auront tendance à s'agréger et à s'accumuler dans les parties les plus basses du karst (Obelliane, 1963). Des phases successives de dissolution et de reprécipitation pourront toucher les phosphates localisés au niveau des nappes d'eau phréatique (Rodgers, 1994). Ces dissolutions affecteront en priorité la C.F.A., moins stable que la fluor-apatite (Nathan *et al.*, 1990). Au cours du temps et des aléas de l'histoire de l'atoll, de nouveaux apports de phosphore, issus de la dégradation d'accumulations organiques plus récentes, pourront conduire à ré-enrichir les fluides interstitiels. Par reprécipitations séquentielles, on obtiendra ainsi des apatites secondaires plus riches en P_2O_5 et moins substituées par les carbonates, ce qui tendra à souder les phosphates primaires meubles. Ces précipitations secondaires sont responsables de la présence des macrocristaux de fluor-apatite observés dans les pores, et constituent ainsi un mécanisme efficace d'enrichissement des phosphorites (Nathan, 1990). Quant à l'enrichissement en fonction de l'âge par des éléments d'origine marine, décrit notamment pour le fluor (Stoddart et Scoffin, 1983), il serait une conséquence du mélange eau marine interstitielle-eau phréatique.

Au plan quantitatif, le kopara possède une teneur moyenne en P_2O_5 de 0,1 %, soit 1 kg/m³. Au cours de son oxydation, chaque m³ de kopara dégradé pourrait donc fournir 5 kg d'apatite à 20 % de P_2O_5 . Ces chiffres permettent de faire une évaluation du gisement potentiel contenu dans le lagon de l'atoll de Niau, actuellement entièrement occupé par un épais kopara. Ce lagon de 57 km², dont l'épaisseur moyenne de kopara est de l'ordre de 5 mètres, posséderait ainsi 250 millions de m³ de matière organique actuellement sequestrée en anoxie, et donc un potentiel de 1 million de tonnes d'apatite à 20 % de P_2O_5 . Notons cependant que chaque cycle de fermeture/dessalure du lagon conduira à l'accumulation de nouvelles mattes de kopara et donc *in fine* à de nouveaux apports de phosphore. Ainsi assujettis à la fréquence des cycles eustatiques liés aux phases de glaciation-déglaciation, on conçoit que les épisodes efficaces de phosphatogenèse aient été nombreux au cours des époques géologiques, ce qui explique que certains gisements d'atolls (dont les superficies sont pourtant modestes: 50 à 500 km²) puissent dépasser 100 millions de tonnes de phosphate.

VALIDATION DU MODÈLE ET PERSPECTIVES

Par rapport aux autres modèles de phosphatogenèse en atoll (filiation guano-apatite, dégradation des basaltes et pierre-ponces) qui butent sur des hiatus d'ordre qualitatifs



* Cf. Nissenbaum (1979)

Figure 10

Modèle conceptuel de la phosphatogenèse en atoll, basé sur un apport en phosphore profond par endo-upwelling:

- accumulation en anaérobiose de matières organiques microbienne (kopara)
- dégradation oxydante, libération de phosphate inorganique dans l'eau sous-jacente, attaque acide de l'encaissant carbonaté
- précipitation d'apatite: substitutions avec l'encaissant carbonaté et les éléments marins présents dans les eaux interstitielles (F, U, Sr, Ba, éléments traces).

Conceptual model of atoll phosphogenesis, lying on an input of endo-upwelled phosphorus:

- anoxic accumulation of microbial organic matter (kopara)
- oxydative degradation, enrichment in inorganic phosphate of the underlying water, acid dissolutions of carbonate rocks
- apatite precipitation: substitutions with the calcareous rock and marine elements from interstitial waters (F, U, Sr, Ba, trace elements).

(incompatibilité chimique pour certains éléments constitutifs) et quantitatifs (puissance de dépôts contenant 10⁶ à 10⁸ tonnes), ce modèle est étayé par une forte convergence des données actuellement disponibles. Des études récentes sur les neuf atolls de l'archipel Tuvalu (Pacifique central sud) confirment la relation systématique entre la présence de mares saumâtres, de matière organique, et de croûtes phosphatées (Rodgers, 1992). La généralisation de ce schéma de phosphatogenèse à l'ensemble des atolls de la zone oligotrophe de l'Indo-Pacifique ne semble donc pas poser de problèmes particuliers (Whitehead *et al.*, 1993) mais reste sous-tendue à la validation en cours du modèle d'endo-upwelling: dans ce modèle, la précipitation de phosphate ne constitue qu'un sous-produit, dans le sous-système lagon fermé, du fonctionnement global des atolls (Rougerie et Jehl, 1993; Rodgers, 1994) dont la productivité est étroitement dépendante du flux de nutriments profonds. En ce qui concerne les phosphorites épicontinentales, le cas de la Floride paraît relativement proche des conditions insulaires. Une circulation par convection thermique à l'intérieur du substrat dolomitique y a été mise en évidence par Kohout (1965) et Fanning *et al.* (1981), permettant là aussi une alimentation en nutriments et phosphore profond. Le gisement actuel représente plusieurs milliards de tonnes de phosphate (Scott et Cathcart, 1989) et témoigne de l'efficacité des mécanismes de concentration mis en jeu.

Les données et processus identifiés sur les atolls polynésiens permettent ainsi de proposer un modèle de phosphatogenèse compatible à la fois avec les paramètres de l'environnement océanographique et géophysique, et avec les contraintes chimiques de précipitation des apatites. Ce

modèle est lui-même lié au modèle de fonctionnement par thermo-convection interne ou endo-upwelling géothermique (Rougerie et Wauthy, 1986), qui rend compte du fait que l'atoll constitue, dans le champ océanique oligotrophe, une singularité bio-géochimique riche en nutriments interstitiels (formes inorganiques et organiques dissoutes). Comme indiqué en figure 10, la phosphatogenèse résulterait de processus biogéochimiques continus qui, à partir du phosphore endo-upwellé, conduirait dans les mares et lagons saumâtres, aux accumulations organiques de kopara; l'oxydation de cette matière organique entraînerait une libération du phosphore lié, la formation d'une solution saturée en phosphore et donc, *in fine*, la précipitation d'apatite. Les analyses effectuées sur les divers compartiments interstitiels d'atolls de l'ouest des Tuamotu, sur les mattes de kopara et sur les phosphates en place, permettent d'identifier les compartiments clefs de cette filiation phosphore endo-upwellé/kopara/apatite. L'existence de la boucle biologique constituée par les mattes cyanobactériennes apparaît comme une étape nécessaire et suffisante à la précipitation ultérieure d'apatite et aux diverses substitutions qui caractérisent les phosphates d'atolls. Ce modèle (fig. 10) est donc plus complet que celui précédemment proposé (Rougerie et Wauthy, 1989), basé sur une simple précipitation chimique du phosphore contenu dans les eaux lagonaires d'atolls fermés et dont la concentration augmentait jusqu'au stade de la saturation. Il permet également de confirmer le caractère microbien de la matière organique associée aux phosphates d'atolls (Fikri, 1991), dont la genèse est ainsi fortement contrainte par des processus de nature interstitielle.

Remerciements

À Jean-Louis Crémoux et Joël Orempuller pour leur support analytique et logistique sur le terrain, à Maeva Crawley pour la dactylographie, et à Corinne Ollier pour la confection des figures. Ce travail entre dans le cadre d'une

RÉFÉRENCES

- Baturin G.N. et P.L. Bezrukov (1979). Phosphorites on the sea floor and their origin. *Mar. Geol.* **31**, 317-332.
- Belayouni H., M. Slansky et J. Trichet (1990). A study of the organic matter in Tunisian phosphates series: relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin, Tunisia. *Org. Geochem.* **15**, 47-72.
- Bernat M., M. Loubet et A. Baumer (1991). Sur l'origine des phosphates de l'atoll corallien de Nauru. *Oceanologica Acta* **14**, 325-331.
- Bonvallet J., P. Laboute, F. Rougerie et E. Vigneron (1994). *Les Atolls des Tuamotu*. Ed. ORSTOM Paris, 296 p.
- Boudou J.P., J. Trichet, N. Robinson et S.C. Brassel (1986). Profile of aliphatic hydrocarbons in a recent Polynesian microbial mat. *International J. Environ. Anal. Chem.* **26**, 137-156.
- Bourrouilh-Le Jan F.G. (1980). Phosphates, sols bauxitiques et karsts dolomitiques du Centre et SW Pacifique. Comparaisons sédimentologiques et géochimiques. In: *Géologie comparée des Gisements de Phosphate et de Pétrole*. Colloque International, Orléans, Doc. BRGM, **24**, 113-128.
- Bourrouilh-Le-Jan F.G. (1989). Phosphate, bauxite et diagenèse carbonatée dans les récifs miocènes du Sud Pacifique. *Géol. Méditerranéenne* **16**, 79-96.
- Bourrouilh-Le-Jan F.G., J.L. Carsin, P.M. Niasussat et Y. Thommeret (1985). Sédimentation phosphatée actuelle dans le lagon confiné de l'île de Clipperton (Océan Pacifique). Datations, sédimentologie, et géochimie. *Mém. Sc. Géol. Strasbourg* **77**, 109-124.
- Braithwaite C.R.J., J. Casanova, T. Frevert et B.A. Whitton (1989). Recent stromatolites in landlocked pools on Aldabra, Western Indian Ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **69**, 145-165.
- Burnett W.C., M.J. Beers et K.K. Roe (1982). Growth rates of phosphate nodules from the continental margin off Peru. *Science* **215**, 1616-1618.
- Burnett W.C., S.R. Riggs, W. Orem, G. Stanton, P. Cable et B. Gilliam (1993). The origin of insular phosphate deposits of Palau. *The Pamphlet*, abstract, 3, 49.
- Burnett W.C., K.K. Roe et D.Z. Piper (1983). Upwelling and phosphorite formation in the ocean. In: *Coastal Upwelling: Its Sediment Record*. E. Suess and J. Thiede eds. Plenum Press, 377-398.
- Dahanayake K. et W.E. Krumbein (1985). Ultrastructure of a microbial mat-generated phosphorite. *Mineral. Deposita* **20**, 260-265.
- Defarge C. (1983). Contribution à l'étude géochimique et pétrologique des formations protostromatolitiques de Polynésie. Application à la connaissance des mécanismes de la précipitation des carbonates de calcium au sein de matières organiques sédimentaires. *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Université d'Orléans, 169 p.
- Defarge C. et J. Trichet (1990). Rôle de substrats organiques hérités d'organismes vivants dans la minéralisation de microbialites carbonatées actuelles (kopara de Polynésie française). Implications concernant l'intervention des matières organiques sédimentaires dans les processus géologiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. **310**, Série II, 1461-1467.
- Defarge C., J. Trichet, A. Maurin et M. Hucher (1994). Kopara in Polynesian atolls: early stages of formation of calcareous stromatolites. *Sediment. Geol.* **89**, 9-23.
- thèse de l'Université Française du Pacifique et d'un programme du Département TOA de l'ORSTOM. Nous remercions le PROE-CPS pour le soutien financier concernant l'étude du système interstitiel et phréatique des atolls.
- Cet article est une contribution au projet I.G.C.P. 325: Phosphorites.
- Defarge C., J. Trichet et P. Siu (1985). Premières données sur la biogéochimie des dépôts de kopara de l'atoll de Rangiroa. *Proc. Fifth Int. Coral Reef Congress Tahiti*, **3**, 365-370.
- Dessay J., P. Pouchan, A. Girou, L. Humbert et J.M. Malezieux (1991). La karstification de l'île haute carbonatée de Makatea (Polynésie Française) et les cycles eustatiques et climatiques quaternaires. *Karstologia* **17**, 1-10.
- Fanning K.A., R.H. Byrne, J.A. Breland, P.R. Betzer, W.S. Moore et R.J. Elsinger (1981). Geothermal springs of the west Florida continental shelf: evidence for dolomitization and radionuclide enrichment. *Earth and Planetary Sci. Lett.* **52**, 345-354.
- Fikri A. (1991). Contribution à l'étude de la géochimie organique des phosphates insulaires. Implications dans la phosphatogénèse. *Thèse*, Université d'Orléans, 202 p.
- Froelich P.N., M.A. Arthur, W.C. Burnett, M. Deakin, V. Hensley, R.A. Jahnke, L. Kaul, K.H. Kim, K.K. Roe, A. Soutar et C. Vathakanon (1988). Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Mar. Geol.* **80**, 309-343.
- Froelich P.N., K.H. Kim, R.A. Jahnke, W.C. Burnett, A. Soutar et M. Deakin (1983). Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: uptake from seawater. *Geoch. Cosmoch. Acta* **47**, 1605-1612.
- Gerasimenko L.M., I.V. Goncharova, I.V. Pochtareva, A.J. Rozanov, G.T. Ushatinskaya et G.T. Zhegallo (1993). Laboratory experiments on the deposition of calcium phosphate with the help of cyanobacteria. *The Pamphlet* **3**, abstract, 51.
- Hirschler A. (1990). Etude de l'intervention des micro-organismes dans la formation de l'apatite. *Thèse*, Université de Strasbourg, 142 p.
- Hirschler A., J. Lucas et J.C. Hubert (1990). Apatite genesis: a biologically induced or biologically controlled mineral formation process? *Geomicrobiology J.* **7**, 47-57.
- Hutchinson G.E. (1950). Survey of existing knowledge of biogeochemistry. 3. The biogeochemistry of vertebrate excretion. *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.* **96**, 1-554.
- Ingall E. et R. Jahnke (1994). Evidence for phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geoch. Cosmoch. Acta* **58**, 2571-2575.
- Jehl C. (1995). Les mattes algaires cyanobactériennes (kopara) des atolls des Tuamotu: biochimie, productivité et signification écologique. Insertion dans un modèle de phosphatogénèse. *Thèse*, Université Française du Pacifique, 318 p.
- Jehl C., I. Bouloubassi, A. Boireau, J. Trichet et A. Saliot (1994). Hydrocarbon composition and distribution in two bacterial mats from the atoll of Tikehau (French Polynesia). *Organic Geochemistry Int. Cong.*, San Sebastian, Sept. 1995, abstract.
- Kohout F.A. (1965). A hypothesis concerning cyclic flow of salt water related to geothermal heating in the Floridian aquifer. *Trans. New York Acad. Sci.* **28**, 249-271.
- Landret J.P. (1978). Rapport de la mission effectuée sur l'atoll fermé de Niau. *Rapport interne COP-CNEXO*, Tahiti, 10 p.
- Lucas J. et Prévot L. (1981). Synthèse d'apatite à partir de matière organique phosphorée (ARN) et de calcite par voie bactérienne. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **292**, série II, 1203-1208.
- Lucas J. et Prévot L. (1984). Synthèse de l'apatite par voie bactérienne à partir de matière organique phosphatée et de divers carbonates de calcium dans des eaux douce et marine naturelles. *Chem. Geol.* **42**, 101-118.
- Martens C.S. et R.C. Harriss (1970). Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions. *Geoch. Cosmoch. Acta* **34**, 621-625.
- Miranda de Castro I. (1994). Lipides de micro-organismes et de sédiments actuels. *Thèse*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 212 p.
- Montaggioni L.F. (1989). Le soulèvement polyphasé d'origine volcano-isostasique: clef de l'évolution post-Oligocène des atolls du Nord-Ouest des Tuamotu (Pacifique Central). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **309**, série II, 1591-1598.
- Moutaouakil D. et P. Giresse (1993). Pétrologie et environnements sédimentaires des phosphates méso-cénozoïques du bassin des Oulad Abdoun (Maroc). *Bull. Soc. Geol. France* **164**, 473-491.
- Nathan Y. (1990). Humic substances in phosphorites: occurrence, characterization and significance. In: *Phosphorite Research and Development*, Notholt A.J.G. and Jarvis I. eds. Geological Society Special Publication n°52, 49-58.
- Nathan Y., D. Soudry et A. Avigour (1990). Geological significance of carbonate substitution in apatites: Israeli phosphorites as an example. In: *Phosphorite Research and Development*, Notholt A.J.G. and Jarvis I. eds. Geological Society Special Publication, n°52, 179-191.
- O'Brien G.W. et H.H. Veeh (1983). Are phosphorites reliable indicators of upwelling? In: *Coastal Upwelling: Its Sedimentary Record*, part A., E. Suess and J. Thiede eds. Plenum Press, 399-420.
- Obelliane J.M. (1963). Le gisement de phosphate tricalcique de Makatea (Polynésie Française, Pacifique Sud). *Sciences de la Terre*, **4**, Nancy, 5-60.
- Owen L. (1923). The phosphate deposit of Ocean Island. Remarks on the phosphates of the Pacific Ocean. *Quart. J. Geol. Soc. London*, n° 313, part 1, 1-15.
- Peters K.E. et J.M. Moldowan (1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org. Geochem.* **17**, 47-61.
- Piper D.Z., B. Loebner et P. Aharon (1990). Physical and chemical properties of the phosphate deposit on Nauru, western equatorial Pacific Ocean. In: *Phosphate Deposits of the World. Neogene to Modern Phosphorites*. W.C. Burnett and S.R. Riggs eds. Cambridge University Press, 177-194.
- Poupet P. (1989). Géochimie organique et biogéochimie de sédiments de lagon des atolls de Tikehau et Takapoto (Polynésie Française). *Thèse*, Université d'Orléans, 220 p.
- Rodgers K.A. (1992). Occurrences of phosphatic rock and associated soils in Tuvalu, Central Pacific. *Atoll Res. Bulletin* **360**, 1-31.
- Rodgers K.A. (1994). The geochemical role of atoll phosphates on Vaitapu, Nukulaelae, Funafuti and neighbouring low islands of Tuvalu, central Pacific. *Mineral. Deposita* **29**, 68-80.
- Rossfelder A.M. (1990). The submerged phosphate deposit of Mataiva atoll, French Polynesia. In: *Phosphate Deposits of the World. Neogene to Modern Phosphorites*. W.C. Burnett and S.R. Riggs eds. Cambridge University Press, 195-203.
- Rougerie F. et C. Jehl (1993). Le dossier phosphate revisité: controverses et nouveau modèle. *IIIèmes Journées de la Recherche en Polynésie Française*, Tahiti, 48-62. A.
- Rougerie F., C. Jehl et J. Trichet (1994). Phosphorus pathways in atolls: endo-upwelling input, microbial accumulation and CFA precipitation. *Ocean Sciences Meeting AGU-ASLO, La Jolla*, abstract, 75, 97.
- Rougerie F. et B. Wauthy (1986). Le concept d'endo-upwelling dans le fonctionnement des atolls-oasis. *Oceanologica Acta* **9**, 133-148.
- Rougerie F. et B. Wauthy (1989). Une nouvelle hypothèse sur la genèse des phosphates d'atolls: le rôle du processus d'endo-upwelling. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. **308**, série II, 1043-1047.
- Rougerie F. et B. Wauthy (1993). The endo-upwelling concept: From geothermal convection to reef construction. *Coral Reefs* **12**, 19-30.
- Sarfati J., A. Moussine-Pouchkine, R. Flicoteaux et A. Kaci (1993). Phosphatic ministromatolites in early Cambrian glacio-eustatic transgression, Algeria, Sahara. *GSA Meetings 1993*, abstract.
- Scott T. et J. Cathcart (1989). Florida Phosphate Deposits. *AGU Washington*, 52 p.
- Soudry D. et Z. Lewy (1988). Microbially influenced formation of phosphate nodules and megafossil moulds (Neguev, southern Israel). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **64**, 15-34.
- Stoddart D.R., T. et P. Scoffin (1983). Phosphate rock on coral reef islands. In: *Chemical Sediments and Geomorphology: Precipitates and Residua in the Near-Surface Environment*, A.S. Goudie, K. Pye eds. Academic Press, 369-400.
- Tikhomirova H.S. et V.K. Orleanskiy (1993). The simulation of phosphate deposition in the thermophilic culture of cyanobacteria. *The Pamphlet*, abstract, 62-63.
- Trichet J. (1967). Essai d'explication du dépôt d'aragonite sur des substrats organiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*. **265**, D, 1464-1467.
- Whitehead N.E., J. Hunt, D. Leslie et P. Rankin (1993). The elemental content of Niue Island soils as an indicator of their origin. *New Zealand J. Geol. Geophys.* **36**, 243-254.