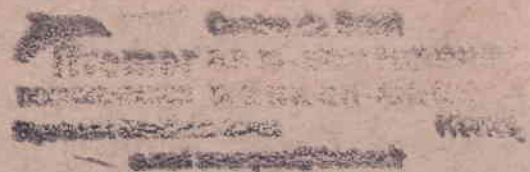


Série : B

N° D'ordre : 152

N° de Série : 228



# THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITE DE RENNES  
U.E.R. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DE CHIMIE

POUR OBTENIR

**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR**

PAR

**ANNIE BIROLLEAU**

---

**ARSENIC ET SELENIUM DANS LES SEDIMENTS  
HYDROTHERMAUX**

---

Soutenue le 7 Octobre 1987 devant la commission d'examen

MM. R. DABARD    Directeur de l'Ecole Nationale    Président  
                                 Supérieure de Chimie de Rennes

M. MAUNAYE    Professeur à l'E.N.S.C.R.

H. MAILLOT    Professeur à l'Université de Lille


S. FOURCADE    Maitre de Conférences à l'Université de Rennes    Examineurs

H. BOUGAULT    Ingénieur de recherches à l'I.F.R.E.M.E.R.

J.L. CHARLOU    Ingénieur de recherches à l'I.F.R.E.M.E.R.

ISN 40621

T 2 38

 **Centre de Droit**  
**Ifremer** B.P. 70 - 83500 PLOUZANEZ  
DOCUMENTATION TEL 02 98 22 42 71 - Fax 02 98 22 42 72  
Département Sciences Marines FRANCE  
e-mail [sciences@ifremer.fr](mailto:sciences@ifremer.fr)



Là sont enfermées par la nature  
Au fond de cent milles vases  
Les semences de toutes les choses  
Eternelles filles des eaux

Ronsard

## REMERCIEMENTS

A l'issue de ce travail, réalisé grâce à une aide financière de l'IFREMER, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à son élaboration.

M. Maunaye m'a accueilli dans son laboratoire pendant mon DEA. Il a ensuite accepté de m'encadrer au cours de ma thèse. Je lui sais gré de ses conseils avisés, de ses encouragements ainsi que de ses corrections.

M. Bougault a été à l'origine de ce sujet de recherche puis il a suivi le déroulement de mes travaux et enfin m'a permis de participer à une campagne océanographique. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir initiée au monde de la géochimie. Qu'il soit remercié pour le temps qu'il a consacré à la correction de ce mémoire malgré son emploi du temps très serré.

M. Maillot ainsi que M. Blaise ont participé à l'élaboration de mon travail et m'ont permis d'obtenir des échantillons canadiens.

M. Fourcade me fait l'honneur de juger ce travail

M. Dabard accepte de présider ce jury

Je les en remercie.

J'ai toujours pu compter sur l'aide efficace et les conseils judicieux de M. Charlou quant à la mise au point de la méthode analytique. Je lui suis reconnaissante de m'avoir permis de progresser dans mon travail grâce à de nombreuses discussions au cours desquelles j'ai acquis de meilleures connaissances tant en analyse qu'en géochimie.

Je remercie les stagiaires D. Legay, M. Le Guen, Y. Hamon et V. Bernardin qui, pendant leur passage à l'IFREMER, ont participé à l'amélioration de la technique de dosage utilisée.

A tous les membres du laboratoire de Géochimie et Métallogénie, merci pour l'ambiance sympathique qui a régné tout au long de ces années et en particulier

à M. P. Caprais qui m'a aidé lors des analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique et m'a fait profiter de son expérience

à J. Etoubleau et P. Cambon qui se sont toujours rendu disponibles pour m'apprendre la préparation des échantillons et la mesure par spectrométrie de fluorescence X.

Je remercie G. AUCLAIR, G. A. Auffret, D. Bideau, P. Bienvenu et Y. Fouquet d'avoir bien voulu expliquer à une chimiste quelques notions de géologie comme par exemple la définition d'un basalte ou d'un sédiment. Que tous DERO/GM soient ici remerciés de m'avoir initiée, au cours de conférences ou de discussions, aux méthodes et aux outils utilisés en océanographie.

Ce mémoire n'aurait pu être mené à bien sans la participation de nombreux organismes qui, en plus d'IFREMER, m'ont permis d'avoir accès à leur échantillons. Ainsi, je remercie le programme international ODP, le B.R.G.M., la N.O.A.A., Preusag, le B.G.R., le Centre Géoscience du Pacifique et la Saudi sudanese Red Sea Comission ainsi que les chefs de mission qui ont organisé le prélèvements de ces échantillons.

Je n'oublie pas mes camarades brestoises d'adoption ou d'origine avec lesquels j'ai vécu ces trois années et qui m'ont permis de découvrir les avantages d'une ville au bord de la mer.

Enfin je ne saurais clore sans remercier Pascal qui a accepté de donner son avis de géologue sur ce mémoire. Je tiens à ce qu'il sache que, grâce à sa présence à mes côtés, j'ai pu oublier les crachins et les brouillards du bout du monde.

Depuis l'avènement de la tectonique des plaques, il est apparu que les dorsales océaniques sont le lieu d'une activité sismique et volcanique intense. Liés à cette activité, des phénomènes hydrothermaux ont été mis en évidence. Ainsi, l'eau de mer semble suivre un circuit convectif dans la croûte océanique fraîche où elle s'enrichit en éléments minéraux avant de remonter vers le plancher océanique. La forme la plus spectaculaire de ces sources hydrothermales sont les fumeurs noirs, sorte de geysers sous marins riches en particules sombres à l'origine de leur nom. Il existe aussi des fumeurs blancs reconnaissables aux reflets moirés des épanchements.

Pour détecter cette activité hydrothermale dans les océans par l'intermédiaire du panache formé par les sources, plusieurs traceurs sont utilisés. Des mesures chimiques (Mn, CH<sub>4</sub> et rapports isotopiques d'hélium) ou de température permettent de découvrir la présence de panaches où ces traceurs sont enrichis par rapport à l'eau de mer. Ce type de mesures donne une idée de la répartition de l'activité hydrothermale actuelle. Pour étudier l'évolution de l'hydrothermalisme en fonction du temps, il faut rechercher un matériel qui soit susceptible d'avoir enregistré l'activité hydrothermale. Dans ce travail, nous avons choisi de nous intéresser aux sédiments provenant de plusieurs zones de contextes variés ayant subi ou non une influence hydrothermale.

Les échantillons ont été prélevés lors de nombreuses campagnes françaises (Clipperton, Cyatherm, Cyarise, Transmerou et Seapso 3), allemandes (Geometep 2 et 3, Meseda 3), américaines (Vents 85) ou canadiennes (END 83C et Parizeau 85) qui avaient pour objectif l'étude de différentes zones d'accrétion océanique du Pacifique Est, Nord Est et Sud Ouest, de l'Atlantique et de la Mer Rouge. De plus, des vases carbonatées échantillonnées lors de missions ODP ont servi d'exemples de sédiments n'ayant subi aucune influence hydrothermale. Certains échantillons sont prélevés par drague, benne shipeck ou par le bras du submersible Cyana et ne concernent que la surface du sédiment. D'autres sont prélevés par piston ou carottier Kullenberg et permettent d'avoir une colonne sédimentaire continue qui a pu intégrer le facteur temps avec la profondeur.

L'étude sédimentologique et géochimique des majeurs a permis de classer ces échantillons en sédiments pélagiques et hémipélagiques d'une part et sédiments métallifères d'autre part. Cependant, aucun paramètre n'a permis de trancher quant à une origine hydrothermale. Etant donné l'affinité du soufre pour les phénomènes volcaniques et hydrothermaux, la recherche d'un traceur de l'hydrothermalisme s'est portée vers les éléments chalcophiles et en particulier l'arsenic et le sélénium dont la chimie est proche de celle du soufre.

Ce travail consiste donc à étudier la géochimie de l'arsenic et du sélénium dans le domaine sédimentaire avec pour objectifs principaux :

(1) déterminer si l'arsenic peut servir de traceur de l'hydrothermalisme dans les sédiments. La modification de la distribution de l'arsenic par les processus diagénétiques est à envisager afin de savoir si l'enregistrement dans les sédiments n'est pas affecté par une éventuelle remobilisation.

(2) mieux connaître les phénomènes de précipitation des sédiments associés aux systèmes hydrothermaux. Pour une approche quantitative des phénomènes, il est envisagé d'analyser non seulement les sédiments mais aussi les basaltes, les sulfures, les fluides hydrothermaux et la colonne d'eau.

Le mémoire comprend cinq chapitres.

- Le premier est une revue des propriétés chimiques de l'arsenic et du sélénium.

- Le second développe la mise au point de la méthode d'analyse de l'arsenic et du sélénium dans les sédiments, les basaltes et l'eau de mer.

- Le troisième expose les principales caractéristiques géochimiques des éléments chalcophiles et leur utilisation en tant que traceur.

- Le quatrième, après un exposé général sur le comportement des éléments chalcophiles dans l'eau de mer, présente les résultats d'analyses d'arsenic et de sélénium dans la colonne d'eau. Une synthèse des résultats obtenus sur les fluides hydrothermaux et sur les interactions basalte-eau de mer complète l'étude.

- Le cinquième présente les résultats obtenus sur les sédiments et dégage les observations préliminaires. Une comparaison des sédiments pélagiques, détritiques et hydrothermaux est établie.



# **PARTIE ANALYTIQUE**

Cette étude va faire intervenir en divers endroits, que ce soit pour la mise au point analytique ou l'interprétation, les propriétés chimiques des éléments concernés. Pour mieux comprendre le comportement géochimique des éléments chalcophiles dans les roches, les sédiments où l'eau de mer, il apparaît important de connaître leurs formes chimiques et les contraintes thermodynamiques ou cinétiques qui en découlent. Ainsi, dans un premier temps, seront exposées les principales propriétés de la chimie de l'arsenic et du sélénium suivies par une présentation générale de la méthode de dosage. Même si ce travail s'intéresse principalement à l'arsenic et au sélénium, les renseignements disponibles sur l'ensemble des éléments chalcophiles sont rassemblés afin de mieux cerner les caractéristiques de ce groupe d'éléments.

NOTE : Il est entendu par "chalcophile" (du grec "qui a une affinité pour le cuivre") : dont la chimie est proche de celle du soufre ou qui a une affinité pour le soufre. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit d'éléments voisins du soufre dans la classification périodique et qui sont susceptibles de former des hydrures volatils permettant de les doser à l'état de traces. Certains auteurs caractérisent Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se et Te par "éléments à hydrures".

CHAPITRE PREMIER
CHIMIE
DES ELEMENTS CHALCOPHILES

L'arsenic est connu depuis au moins trois millénaires. Les anciens l'assimilaient à une sorte de soufre. Théophrastus (371-288 av. J.C.) appela le minéral désormais connu sous le nom de réalgar, "arsenikon", qui signifie puissant. L'arsenic en tant qu'élément fut préparé pour la première fois par l'alchimiste Albertus Magnus aux alentours de 1250. L'antimoine, anciennement stibium était utilisé sous forme de stibine, sulfure d'antimoine, pour noircir les yeux.

Sélénium vient de selenus (lune) par comparaison au tellure qui dérive de tellurus (terre).

IVA		VA			VIA				
Si		P			S				
IV 0.42		-III 2.12	III 0.44	V 0.34	-II 1.84	II 2.19	IV 0.37	VI 0.29	
32	Ge	33	As		34	Se			
3 d <sup>10</sup> 4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>2</sup>		3 d <sup>10</sup> 4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>3</sup>			3 d <sup>10</sup> 4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>4</sup>				
II 0.73		IV 0.53		-III 2.22	III 0.58	V 0.46	-II 1.91	IV 0.50	VI 0.42
50	Sn	51	Sb		52	Te			
4 d <sup>10</sup> 5 s <sup>2</sup> 5 p <sup>2</sup>		4 d <sup>10</sup> 5 s <sup>2</sup> 5 p <sup>3</sup>			4 d <sup>10</sup> 5 s <sup>2</sup> 5 p <sup>4</sup>				
II 0.93		IV 0.71		-III 2.45	III 0.76	V 0.62	-II 2.11	IV 0.70	VI 0.56
82	Pb	83	Bi		N° atomique Symbole				
5 d <sup>10</sup> 6 s <sup>2</sup> 6 p <sup>2</sup>		5 d <sup>10</sup> 6 s <sup>2</sup> 6 p <sup>3</sup>			Structure électronique de la dernière couche				
II 1.20		IV 0.84		III 0.96	V 0.74	Degré d'oxydation			
						Rayons ioniques Å			

Tableau 1-1 : Caractéristiques chimiques des éléments chalcophiles étudiés. Les rayons ioniques sont donnés pour les ions correspondant aux degrés d'oxydation situés au-dessus. Les valeurs sont tirées du Handbook of Chemistry and Physics (1980).

## I - STRUCTURE ELECTRONIQUE (Tableau 1-1)

Le germanium, l'arsenic et le sélénium sont situés sur la ligne 4 de la classification périodique. Le germanium se trouve dans la colonne IVA avec C, Si, Ge, Sn et Pb, l'arsenic appartient à la colonne VA qui comprend N, P, As, Sb, Bi, tandis que le sélénium fait partie du groupe VIA où se trouvent O, S, Se, Te, Po.

Le germanium est quadrivalent et, comme le silicium, sera stable en coordination tétraédrique. De plus les rayons ioniques proches conduisent à une substitution isomorphique du germanium avec le silicium.

De par leur structure électronique, arsenic et antimoine présentent les degrés d'oxydation -3, +3 et +5 alors que le sélénium et le tellure peuvent se trouver sous forme -2, +4 et +6. Les rayons ioniques proches de celui du soufre sous la forme  $S^{2-}$  permettront, par analogie avec les sulfures, la formation d'arséniures et de séléniures. Onishi et sandell (1955) observent de plus une substitution possible du silicium, de l'aluminium et du fer par l'arsenic mais ne remarquent aucune corrélation avec les éléments majeurs.

## II - LES COMPOSES CHIMIQUES

### A - Combinaisons avec l'hydrogène (Tableau 1-2)

Les degrés d'oxydation négatifs correspondent aux hydrures  $AsH_3$  et  $SeH_2$ . Ces hydrures sont volatils à température ambiante et seront à la base de la méthode de mesure de l'arsenic et du sélénium.

### B - Combinaisons avec le soufre

Toujours pour les degrés d'oxydation négatifs, parmi les combinaisons avec le soufre, les associations les plus courantes sont les substitutions de soufre par l'arsenic et le sélénium. Les ions  $Se^{2-}$  et plus rarement les ions  $As^{3-}$  se substituent aux ions  $S^{2-}$  dans les sulfures. Ce sont les arséniures et sulfoarséniures tel l'arsénopyrite  $FeAsS$  ou les séléniures telle la ferrosélite  $FeSe_2$ . Le sélénium et l'arsenic se trouvent aussi dans les pyrite  $FeS_2$ , pyrrhotite  $FeS$  et chalcopyrite  $CuFeS_2$ .

Les sulfures d'arsenic  $As_2S_3$  et  $As_2S_5$  existent aussi pour ne citer que les plus courants. Le sélénium peut aussi former quelques sulfures.

### C - Combinaisons avec l'oxygène (Tableau 1-2)

Au degré d'oxydation +3 pour l'arsenic ou +4 pour le sélénium, se trouvent les acides arsénieux  $H_3AsO_3$  et sélénioux  $H_2SeO_3$ . L'acide arsénieux peut se

présenter sous plusieurs formes : soit un orthoacide  $H_3AsO_3$  ou  $As(OH)_3$ , soit un métaacide  $HAsO_2$  ou  $AsO(OH)$ . L'acide sélénieux est très soluble dans l'eau et il se présente sous forme peu dissociée.

Les sels correspondants sont les arsénites, solubles seulement en milieu acide, et les sélénites solubles sauf le sélénite d'argent et facilement réductibles en sélénium élémentaire (degré d'oxydation 0). Les arsénites alcalins ont été reconnus comme formés à partir du monoacide  $HAsO_2$  et sont exprimés par  $MAsO_2$ . Ils sont tous solubles (Dolique, 1958). En milieu acide, l'espèce prédominante serait le complexé cationique  $[As(OH)_2]^+$  alors qu'en milieu alcalin, on trouve  $AsO_2^-$  (Boyle et Jonasson, 1973).

-IV	+IV	-III	+III	+V	-II	+IV	+VI
Ge		As			Se		
$GeH_4$	$H_2GeO_3$	$AsH_3$	$H_3AsO_3$ $HAsO_2$	$H_3AsO_4$	$SeH_2$	$H_2SeO_3$	$H_2SeO_3$
	$Ge(OH)_4$		$AsO_3^{3-}$ $[As(OH)_2]^+$ $AsO_2^-$	$AsO_4^{3-}$		$SeO_3^{2-}$	$SeO_4^{2-}$
Sn		Sb			Te		
$SnH_4$	$H_2SnO_3$ $Sn(OH)_4$	$SbH_3$			$TeH_2$	$H_2TeO_3$	$Te(OH)_4$ $n(H_2TeO_4)$
	$SnO_3^{2-} \rightarrow SnO_4^{2-}$ (hydratation)		$Sb(OH)_4^-$ $[Sb(OH)_2]^+$	$Sb(OH)_6^-$		$TeO_3^{2-}$	

Tableau 1-2 : Principales combinaisons des éléments chalcophiles avec l'hydrogène, l'oxygène et les sels correspondants.

Au degré d'oxydation +5 pour l'arsenic et +6 pour le sélénium, se rencontrent les acides arsénique  $H_3AsO_4$  et sélénique  $H_2SeO_4$  qui s'associent avec d'autres éléments pour donner les arséniates et les sélénates, sels relativement solubles dans l'eau et isomorphes des sulfates. En solution, les espèces sont  $AsO_4^{3-}$  et  $SeO_4^{2-}$ . L'acide arsénique est un triacide très soluble dans l'eau. L'acide sélénique est déliquescant et se présente sous forme dissociée en milieu aqueux.

### III - BIOCHIMIE

Le caractère biophile de l'arsenic et de l'antimoine se manifeste par leur présence en petites quantités dans un grand nombre d'organismes vivants ou fossiles. Les plantes marines contiennent en moyenne 2.6 ppm d'arsenic et les animaux aux alentours de 1 ppm (0.01 à 0.24 ppm pour l'antimoine) (Boyle et Jonasson, 1973 et 1984).

Le sélénium est adsorbé par les racines des plantes sous forme de sélénite ou de séléniate qui sont réduits au degré d'oxydation -2 et introduits dans les acides aminés et les protéines. Toxique en concentrations élevées, le sélénium est malgré tout un oligoélément essentiel à la vie qui permet de lutter contre les maladies du coeur et les cancers (Shamberger, 1981).

### IV - CONCLUSION

L'arsenic peut se trouver sous les degrés d'oxydation -3, +3 et +5 et le sélénium -2, +4 et +6. Aux degrés d'oxydation négatifs correspondent les hydrures, gaz volatils, et les sulfures où l'arsenic et le sélénium se substituent au soufre.

Les composés de l'arsenic et du sélénium avec l'oxygène et l'hydrogène sont en général solubles en milieu aqueux et, a fortiori, en milieu acide.

Arsenic et sélénium peuvent être incorporés dans les organismes vivants.

**CHAPITRE DEUXIEME****ETUDE DU DOSAGE DE L'ARSENIC ET DU SELENIUM  
PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE  
AVEC GENERATION D'HYDRURES**

Parmi les méthodes appliquées au dosage de trace, la spectrophotométrie d'absorption atomique a été retenue pour sa simplicité et sa sélectivité. Cette technique utilise la propriété des atomes d'absorber la lumière pour passer de l'état fondamental à l'état excité à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

De plus, le dosage sera affiné par couplage avec la formation d'hydrures volatils. Cette technique présente l'avantage d'éliminer une grande partie des interférences en séparant l'élément à doser et la matrice. Pour l'analyse des sédiments, il faudra auparavant procéder à une mise en solution convenable de l'élément à doser par une attaque acide. C'est la phase de minéralisation.

Dans le cas des analyses d'eau de mer, les concentrations sont tellement faibles - de l'ordre de quelques ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) pour l'arsenic (Andreae, 1979) et quelques dizaines de ppt ( $\text{ng}/\text{kg}$ ) pour le sélénium (Measures et Burton, 1980) - que l'on devra ajouter une phase de piégeage de l'hydrure gazeux pour augmenter la sensibilité de la mesure.



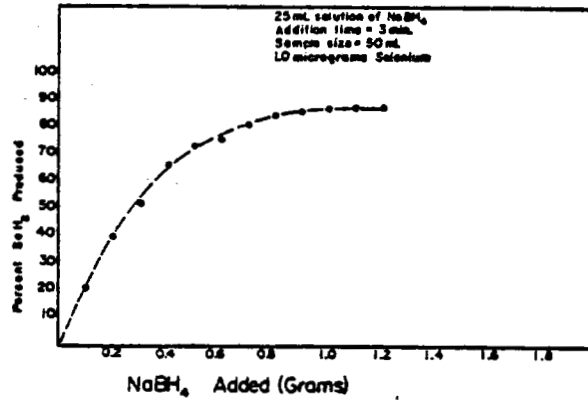


Figure 2-1 : Influence de la quantité de borohydrure de sodium sur le rendement de la réaction (McDaniel et al., 1976).

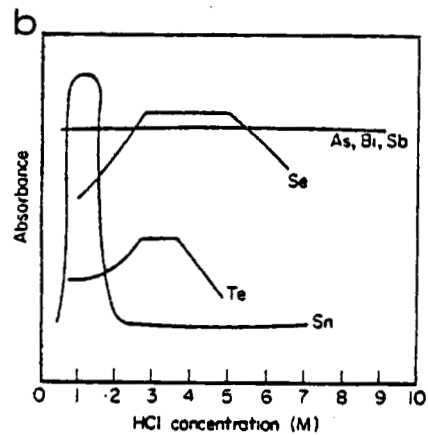
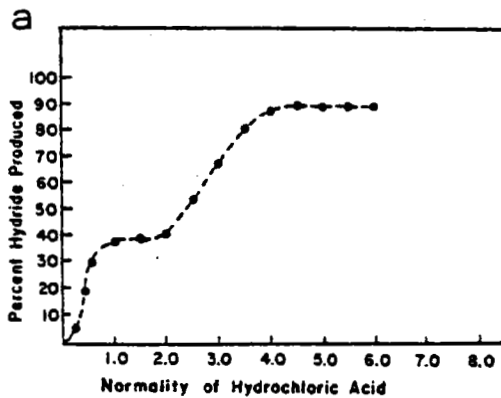


Figure 2-2 : Influence de la normalité de l'acide chlorhydrique sur le rendement de la réaction

a. mesure du sélénium (McDaniel et al., 1976)

b. Nadkarni, 1982.

## I - PRINCIPE DU DOSAGE

Dans un premier temps, l'hydruure volatil est formé par réduction de l'élément à doser puis il est entraîné par un courant de gaz inerte vers un four en quartz placé sur le brûleur d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (Holak, 1969). Les conditions de réduction et d'atomisation seront étudiées en détail en vue d'une optimisation (McDaniel et al., 1976; Brooks et al., 1983). Concernant le gaz vecteur, argon et azote étant équivalents, l'azote a été choisi pour son plus faible coût. Son débit a été optimisé : à des débits trop faibles, le signal, pour une même surface de pic, présente une hauteur plus faible et donc la précision est moins bonne. De plus le retour à la ligne de base est plus long (Thompson et Thomerson, 1974).

### A - La réaction de formation de l'hydruure

#### 1. Les réducteurs

Deux méthodes furent employées pour former des hydruures. La première utilise un métal en milieu acide, en général zinc et acide chlorhydrique. Le temps de réaction est d'environ 20 mn pour obtenir une génération totale des hydruures. La résolution des signaux est donc très mauvaise. De plus, les éléments doivent se trouver à l'état réduit pour que la réaction soit complète et elle ne s'applique qu'à l'arsenic, au sélénium et à l'antimoine.

La seconde méthode, toujours en milieu acide, utilise le borohydruure de sodium. La réaction est rapide et totale sans préréduction. Il suffit d'opérer avec un excès de réducteur (McDaniel et al., 1976) (Fig. 2-1), et dans un milieu réactionnel constitué d'acide chlorhydrique de normalité connue (McDaniel et al., 1976) (Fig. 2-2a). Une solution d'acide chlorhydrique 4N est optimale à la fois pour l'arsenic et pour le sélénium (Nadkarni, 1982) (Fig. 2-2b). Une concentration inférieure ne donne pas le rendement optimal et une concentration trop grande est synonyme d'absorptions non spécifiques. Le borohydruure de sodium se prépare en solution légèrement basique. La stabilisation par une base forte est rendue nécessaire par le fort caractère réducteur du borohydruure de sodium. Bye (1982) a conservé la réactivité d'une solution à 3 % dans la soude à 2 % pendant 3 semaines conservée à 4°C. Une solution de  $\text{NaBH}_4$  à 2 % a été préparée dans la soude à 0,1 %. Stockée dans un erlenmeyer avec bouchon rodé, elle s'est conservée pendant une dizaine de jours à 4°C environ.

#### 2. Les parois de la cellule

Quand l'élément est réduit à l'état d'hydruure, d'importants phénomènes d'adsorption se produisent sur les parois du réacteur. Cette rétention a été quantifiée à l'aide de traceurs radioactifs en fonction du matériau employé (Tableau 2-1) (Reamer et al., 1981). En ce qui concerne les téflons, la

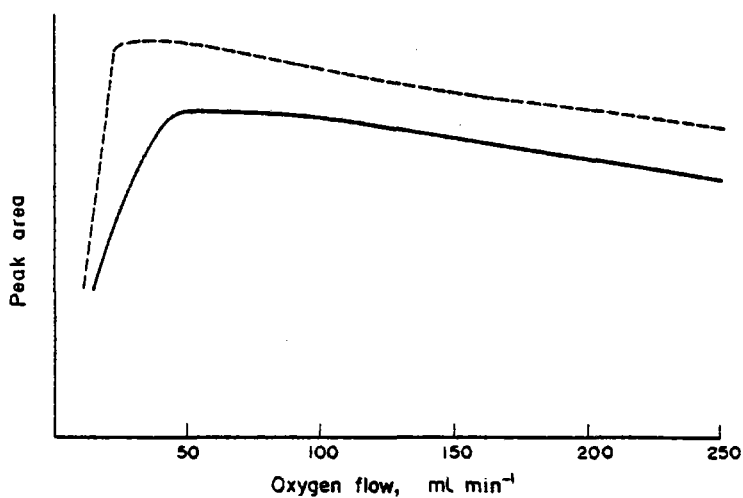


Figure 2-3 : Influence du débit d'oxygène sur la surface du pic pour un débit total d'hydrogène de 6 l/mn (Dedina et Rubeska, 1980).

Trait plein : atomiseur A ( $\varnothing = 7.8$  mm, L = 147 mm)

Trait pointillé : atomiseur B ( $\varnothing = 3.2$  mm, L = 152 mm)

MATERIAU	% <sup>75</sup> Se retenu	nombre d'expériences
Polypropylène	32 ± 8	5
Téflon	13.7 ± 16.8	45
Perfluoroalkoxytéflon	11 ± 3	9
Verre	23 ± 13	59
Verre silanisé	7.6 ± 5.6	18
Verre resilanisé	2.0 ± 1.1	40

Tableau 2-1 : Adsorption comparée du sélénium sur divers matériaux.

réétention diminue d'essai en essai et par un lavage à l'acide nitrique concentré, la surface retrouve ses propriétés initiales. Dans le verre, la conversion en hydrure est pratiquement totale mais la réétention est très importante et non reproductible. Pour améliorer ses performances, le verre peut être traité au diméthylchlorosilane à 10 % dans le méthanol ou dans le toluène (Andreae et al., 1981) par chauffage à 90°C. La surface est ainsi désactivée pour 50 à 100 réactions. Dans ce cas, 98 % du sélénium contenu dans la solution atteint la source d'atomisation.

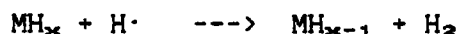
Les résultats obtenus au laboratoire avec un montage à base de verre et de tuyaux polypropylènes n'ont pas paru nécessiter de traitements particuliers.

## B - La détection

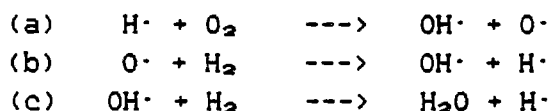
La spectrophotométrie d'absorption atomique présente l'avantage de donner un signal directement proportionnel au nombre d'atomes présents par unité de section du faisceau lumineux et par unité de temps. Dans un premier temps, sont exposés les mécanismes d'atomisation avant de présenter les divers systèmes de détection.

### 1. Les mécanismes d'atomisation

En général, l'atomisation dans une flamme se produit par décomposition thermique. Cependant, dans le cas de l'atomisation d'un hydrure, des études complémentaires ont été menées. Ainsi, pour une flamme hydrogène-oxygène dans un tube de quartz, l'influence du débit d'oxygène sur la surface des pics montre qu'il existe un débit optimal qui est fonction uniquement du diamètre du tube de quartz. Pour des débits plus élevés la fraction atomisée est constante (Fig. 2-3). Ces résultats indiquent que l'atomisation de l'hydrure n'est pas due à la décomposition thermique. Dedina et Rubeska (1980) en déduisent que l'atomisation des éléments formant des hydrures volatils dans une cellule de quartz est due aux collisions avec des radicaux libres selon :



Les radicaux sont probablement formés par les réactions proposées par Jenkins et Sugden (1969) :



Ainsi, dans une flamme hydrogène-oxygène riche en combustible brûlant dans un tube de quartz, l'hydrure est entièrement atomisé en passant à travers un nuage de radicaux libres.

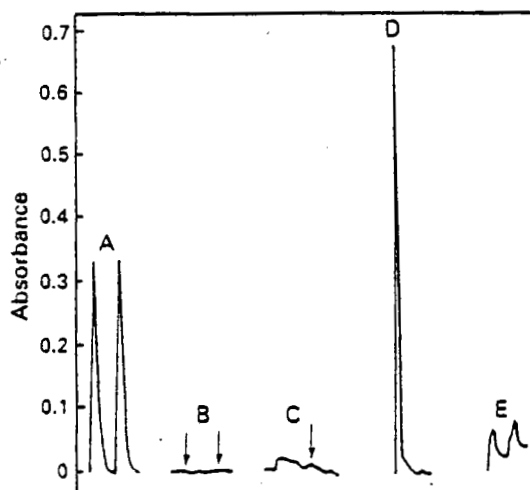


Figure 2-4 : Comparaison des signaux d'atomisation obtenus par Welz et Melcher (1983) pour :

- A - 50 ng As sous forme  $AsH_3$  formé à partir d'une solution acide
- B - 50 ng As injecté sous forme  $AsH_3$  (3  $\mu$ l)
- C - blanc : HCl à 1.5 % m/v et  $NaBH_4$
- D - 50 ng As sous forme  $AsH_3$  injecté en même temps qu'un blanc de réaction
- E - 5 ml  $AsH_3$  (85  $\mu$ g As) injecté sans blanc de réaction.

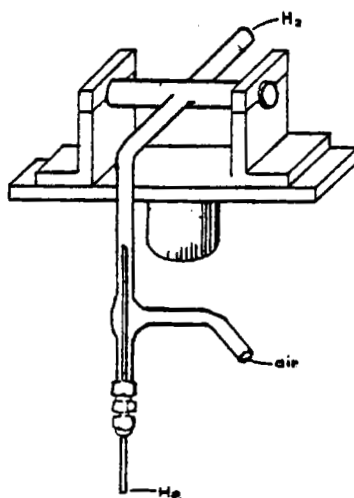


Figure 2-5 : Schéma d'un tube d'atomisation à flamme interne air-hydrogène (Andreae, 1983).

En étudiant les interférences du sélénium sur la mesure de l'arsenic, Welz et Melcher (1981) sont arrivés à la conclusion que le mécanisme d'atomisation dans un tube de quartz chauffé dans une flamme air-acétylène devait être identique à celui proposé par Dedina et Rubeska (1980). Des expériences complémentaires d'atomisation d'arsine pure seule ou en présence d'un blanc de réaction obtenu à partir de HCl et NaBH<sub>4</sub>, ont montré que l'hydrogène entretient la réaction (Welz et Melcher, 1983) (Fig. 2-4).

En fait, le quartz a un effet catalytique qui explique les températures d'atomisation relativement basses. Ainsi, les radicaux proviendraient de la décomposition des molécules d'hydrogène selon (b) à la surface du tube. En l'absence d'hydrogène, l'arsine se décompose à 300°C mais n'est pas atomisée. Les atomes d'arsenic n'interviennent qu'à partir de 1900°C, température d'atomisation dans les tubes graphites.

## 2. Les systèmes de détection

Initialement, l'hydrure était atomisé directement dans une flamme argon-hydrogène (Holak, 1969) qui a été depuis avantageusement remplacée par un tube de silice chauffé soit dans une flamme soit électriquement ou par un tube de graphite chauffé électriquement. Par rapport à une flamme, les tubes permettent de réunir une plus grande population d'atomes de l'élément à doser sur le faisceau d'absorption.

### a. Atomisation catalytique dans les tubes de silice

Siemer et Hagemann (1975) et Siemer et Koteel (1977) proposent une flamme interne air hydrogène procurant une meilleure sensibilité (Fig. 2-5).

Le chauffage électrique du tube (Chu et al., 1972 ; Goulden et Brooksbank, 1974 ; Cox et Bibb, 1981 ; Liu et al., 1983) supprime le bruit de fond dû à la flamme et augmente la sensibilité d'un facteur deux (Chu et al., 1972). Au cours des essais au laboratoire, nous avons observé un vieillissement rapide du four quand la résistance s'oxyde à l'air. D'autre part, nous n'avons pas pu obtenir une température supérieure à 800°C. Or, l'atomisation des hydrures est optimale aux alentours de 1000°C (Liu et al., 1983). Goulden et Brooksbank (1974) chauffent à 850°C et observent une augmentation de la sensibilité en présence d'oxygène ce qui les a conduits à prévoir une prise d'air sur leur montage. Le chauffage électrique des tubes de quartz nécessiterait un four où la résistance soit sous azote pour ne pas s'oxyder et se consumer. Nous avons donc utilisé une flamme air-acétylène, chauffant l'intérieur du tube à 1070°C mesuré par thermocouple étalonné.

La dimension des tubes de quartz a été optimisée (Tableau 2-2) (Fig. 2-6).

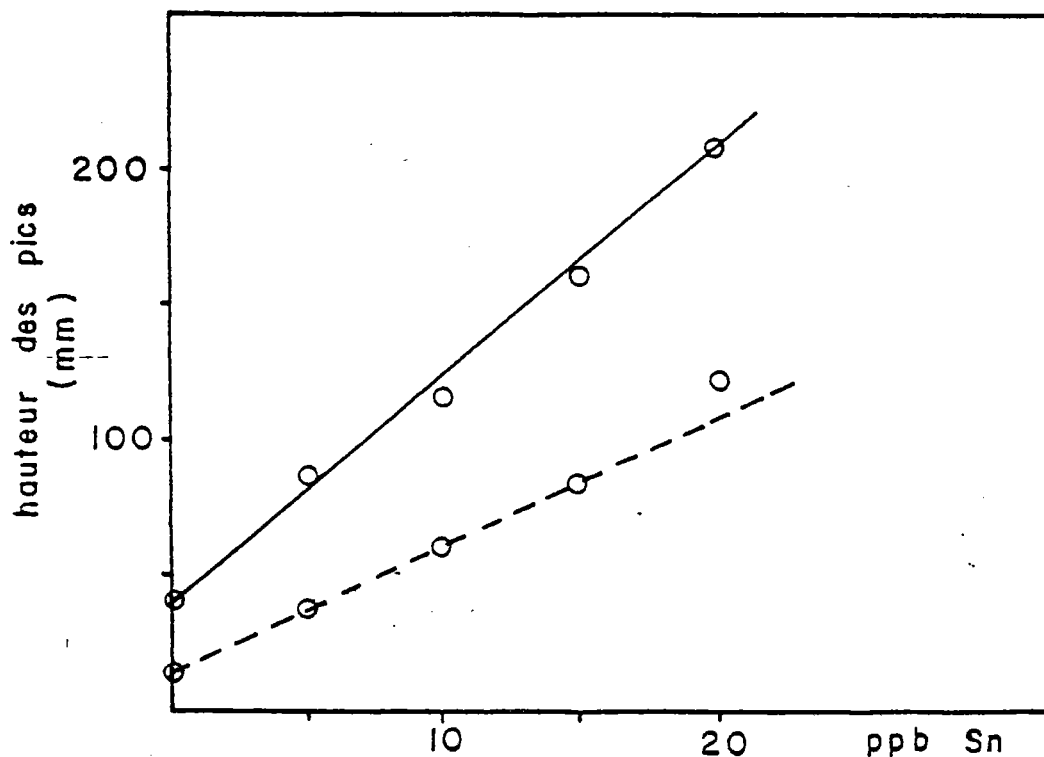


Figure 2-6 : Influence du diamètre du tube de quartz sur la sensibilité de la mesure pour la détermination de l'étain (longueur d'onde 254.7 nm, fente 150 nm, sensibilité 354, puissance de la lampe à décharge 9 W)  
 Trait plein :  $\phi = 1.5$  cm  
 Trait pointillé :  $\phi = 0.7$  cm.

Longueur cm	Diamètre mm	Sensibilité ng/l	Référence
140	12	0.08	Liu et al (1983)
	10	1.63	
	8	3.1	
110	15	4*	ce travail
	10	5*	
	7	15*	

Tableau 2-2 : Influence de la géométrie du four sur la sensibilité de la mesure. Le symbole \* signale les sensibilités données en 0.1% absorbance.

Nous avons d'abord choisi le tube de diamètre 10 mm qui, pour nos conditions opératoires, donne la meilleure sensibilité. Puis, dans un second temps, lors de l'analyse sur le spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 3030, nous avons utilisé le four Perkin Elmer associé au système MHS 10 de génération d'hydrure.

#### b. Atomisation électrothermique dans les tubes de graphite

Surtout utilisés pour le dosage direct des solutions, les tubes de graphite sont plus sensibles que les flammes, mais sont plus sujets aux interférences qu'un système de tube de quartz avec générateur d'hydrures (Pierce et Brown, 1977). L'atomisation dans un four graphite d'éléments sous forme d'hydrures n'est pas encore très répandue. Elle demande une synchronisation des temps de chauffage du four et de dégazage de l'hydrure du milieu réactionnel qui nécessite une phase de piégeage.

Selon McDaniel et al. (1976), l'hydrure après piégeage est isolé de l'hydrogène formé lors de la décomposition du borohydrure de sodium. Ainsi sont évitées les interférences sur le blanc et la combustion du four dues à l'hydrogène pour une température d'atomisation de 1800°C. Uthus et al. (1981) remarquent une augmentation de la sensibilité avec la température mais atomisent à 2300°C seulement pour limiter l'usure des tubes. Selon Andreae et Froelich (1981), une courte étape à 2900°C avant le cycle d'analyse améliore la qualité du blanc. Shaik et Tallman (1978) montrent une sensibilité optimale à 2800°C mais atomisent à 2600°C toujours pour minimiser la détérioration des tubes.

Wang et al. (1986) préconisent l'utilisation d'un four graphite spécial, long de 14 cm, placé à l'intérieur d'un tube de quartz qui permet d'atteindre des températures de 1150-1200°C et sur lequel une correction Zeeman est envisageable.

Pour le dosage du tellure et du bismuth dont les hydrures sont instables, le tube de graphite sert de piège à hydrures pendant la réaction de réduction à température ambiante avant l'atomisation (Andreae, 1984 ; Lee, 1982).

#### C - Conclusion

Les techniques de génération d'hydrures et d'atomisation dans un tube de quartz sont désormais bien connues. Elles permettent d'améliorer la sensibilité du dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique. Il reste à adapter la méthode aux analyses qui nous intéressent à savoir sédiments et roches d'une part, eau de mer et eau hydrothermale d'autre part.



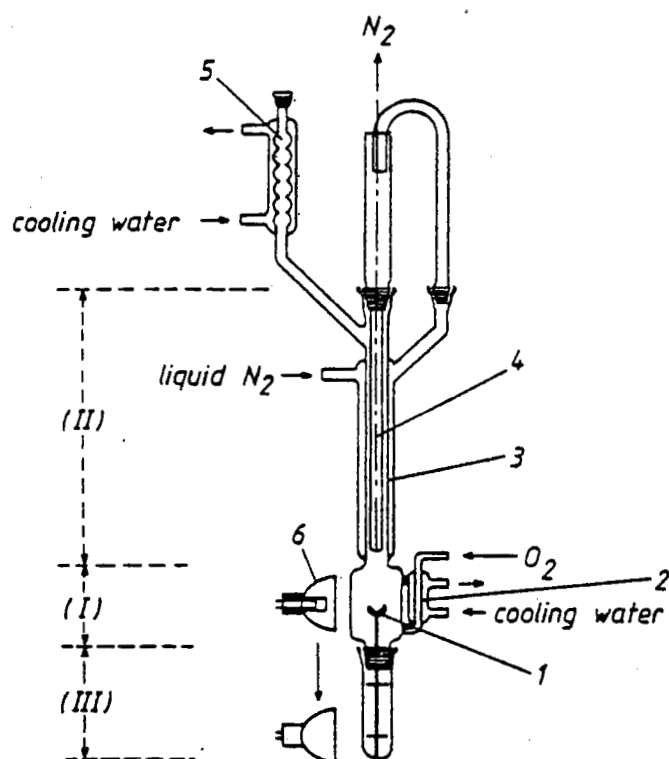


Figure 2-7 : Appareil utilisé pour la combustion des échantillons : Trace-O-Mat (Raptis et al., 1984).

- I chambre de combustion
- II système de refroidissement
- III tube à essai en quartz
- (1) support d'échantillon
- (2) arrivée d'oxygène
- (3) surface de refroidissement
- (4) tige froide
- (5) condenseur
- (6) lampes Infra Rouge

## II - APPLICATION A L'ANALYSE DES SEDIMENTS

L'analyse des sédiments nécessite la mise en solution de la fraction minérale. Nous avons essayé, dans un premier temps, divers procédés de minéralisation à sec ou par attaque acide, dont nous avons testé la validité sur des sédiments standards de concentration connue.

Dans un second temps, le montage inspiré de Goulden et Brooksbank (1974) a donné lieu à des optimisations de débits de réactifs et de temps de pompage de l'échantillon décrites dans la procédure d'analyse.

Le dosage des solutions obtenues pose des problèmes d'interférences dues à la matrice métallifère ou aux éléments formant des hydrures volatils. Leur étude constituera la dernière phase de la mise au point. Nous terminerons par une appréciation de la précision des mesures et de la conservation des échantillons minéralisés.

### A - Minéralisation

#### 1. Etude comparative de diverses méthodes

Dans le cas de minéralisations à sec, les méthodes d'attaque sont la fusion avec des sels alcalins, la combustion dans l'oxygène et la volatilisation de  $SeO_2$  (Raptis et al., 1984).

Les attaques par fusion avec du peroxyde de sodium ou du métaborate de lithium (Jeffery, 1970) essayées au laboratoire n'ont pas donné de très bons résultats. En effet, la reprise du résidu par l'acide chlorhydrique, nécessaire pour le dosage, est trop lente ou incomplète. Les combustions et les volatilisations demandent du matériel spécifique (Fig. 2-7) et s'appliquent uniquement au sélénium (Raptis et al., 1984).

La minéralisation par attaque acide, couramment utilisée pour le dosage des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique, semble plus adaptée pour ce travail puisque l'analyse se fait en milieu acide. Selon les types de matériau géologique, divers mélanges d'acides et d'agents oxydants à diverses températures sont utilisés (Tableaux 2-3a, 2-3b) (Raptis et al., 1984).

Réactifs	Matrice	Avantages	Inconvénients
HNO <sub>3</sub>	matière organique	facile à purifier	décomposition incomplète
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	matière organique	décomposition des composés organiques à haute temp.	volatilisation et interférences de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec hydrures
HClO <sub>4</sub> /HF	roches	décomposition complète	pertes sous formes de fluorures
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF	sols, sédiments, minéraux, verres	"	"
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF	verre	"	"
HNO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	roches	pas de perte en Se	
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	sols		pertes en Se
HClO <sub>4</sub> /HCl	matière organique		pertes sous forme de chlorures

Tableau 2-3a : Comparaison de divers mélanges d'acides pour la minéralisation avant analyse du sélénium (Raptis et al., 1984).

Réactifs	Température	Durée	Réceptient	As*	σ*
HNO <sub>3</sub>	140° C	3 h	bécher téflon à couvercle vissé	112.9	19.9
HNO <sub>3</sub>	20° C	une nuit	tube à essai	60.2	
HNO <sub>3</sub>	100° C	3 h	tube à essai	106.5	24.6
HNO <sub>3</sub>	150° C	3 h	appareil Knapp	99.5	15.6
HNO <sub>3</sub> /MgNO <sub>3</sub>	450° C	30 mn	bécher	66.3	
HNO <sub>3</sub> /HCl	20° C	une nuit	tube à essai	103.1	19.5
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	20° C	une nuit	tube à essai	53.7	
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	évaporation	jusqu'à un résidu blanc	erlenmeyer	98.7	11.6
HCl	100° C	3 h	tube à essai	98.4	16.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	chauffage doux	jusqu'à un résidu incolore	Kjeldahl	114.0	17.4

Tableau 2-3b : Comparaison de 10 méthodes de minéralisation pour l'analyse de l'arsenic d'après Van der Veen et al. (1985).

As\* : arsenic mesuré en pourcentage par rapport à un standard. σ\* : déviation en pourcentage pour six standards

L'acide nitrique concentré décompose la matière organique, les minéraux carbonatés et sulfurés, mais pas les silicates. Pour obtenir la décomposition des minéraux silicatés dans des sédiments ou des roches, il est nécessaire d'utiliser l'acide fluorhydrique qui dissout la silice sous forme  $\text{SiF}_4^{2-}$ . Il est alors important que le milieu réactionnel soit oxydant, sinon des pertes d'arsenic et de sélénium ont lieu par volatilisation de fluorures (Tableau 2-4).

Fluorures	pt eb. °C	Chlorures	pt eb. °C	Hydrures	pt F °C	pt eb. °C
$\text{SiF}_4$	- 86					
$\text{GeF}_4$	subl. -37	$\text{GeCl}_4$	84	$\text{GeH}_4$	- 165	- 88.5
$\text{AsF}_3$	- 63	$\text{AsCl}_3$	130	$\text{AsH}_3$	- 116.3	- 55
$\text{AsF}_5$	- 53					
$\text{SeF}_4$	100	$\text{SeCl}_4$	subl. 196	$\text{SeH}_2$	- 60.4	- 41.5
$\text{SeF}_6$	- 40			$\text{SnH}_4$	- 150	- 52
$\text{SbF}_3$	subl. 319	$\text{SbCl}_3$	283	$\text{SbH}_3$	- 17.1	- 88
$\text{SbF}_5$	150	$\text{SbCl}_5$	79			
$\text{TeF}_4$	subl. >97	$\text{TeCl}_2$	327	$\text{TeH}_2$	- 48.9	- 2.2
$\text{TeF}_6$	35	$\text{TeCl}_4$	380			

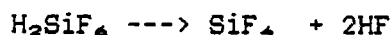
Tableau 2-4 : Points d'ébullition et de fusion des principaux fluorures, chlorures et hydrures des éléments chalcophiles étudiés. (Handbook of Chemistry and Physics, 1980).

Les minéralisations acides en milieu fermé sont possibles dans des récipients en téflon étanches. On peut alors travailler à plus hautes températures et sous pression. Cependant, lors de l'étape d'évaporation à sec nécessaire pour reprendre dans  $\text{HCl}$ , les problèmes de pertes par volatilisation se présentent à nouveau.

Feldman (1978) n'observe pas de pertes en arsenic pour une attaque  $\text{HF} - \text{HNO}_3$  en milieu fermé suivie d'une évaporation en présence de  $\text{HClO}_4$ .

Bajo (1978) a étudié la volatilisation de l'arsenic, du sélénium et de l'antimoine à l'aide de traceurs radioactifs et en fonction du degré d'oxydation. Avec un mélange  $\text{HClO}_4 - \text{HF}$ , il n'observe pas de pertes en Se, Sb et As(V). Seul l'As(III) est partiellement volatilisé [il est à noter qu'il n'y a pas évaporation à sec]. Une première étape avec  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  avant la digestion à l'acide fluorhydrique évite ces pertes en oxydant l'arsenic. Après attaque, As et Sb sont sous forme V alors que Se se trouve aux deux degrés d'oxydation IV et VI sans modification par rapport à l'état initial. Cette première phase présente de plus l'intérêt de détruire la matière organique qui risque de réagir brutalement avec l'acide perchlorique. En effet, l'acide nitrique oxyde les composés organiques à plus basse température. La seconde

phase avec l'acide fluorhydrique détruit les silicates et retire la silice du système selon :



Terashima (1976) rajoute un oxydant, le permanganate de potassium, dont la couleur violette permet de s'assurer des conditions oxydantes du milieu. Van der sloot et al. (1982) effectuent la digestion par l'acide perchlorique en présence de  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  qui, en plus de l'effet oxydant évitant les pertes, permettent de libérer l'arsenic des complexes organiques.

En conclusion, la minéralisation avec l'acide nitrique seul permet de connaître les concentrations dans la partie non silicatée. Cette méthode sera donc applicable aux sédiments puisque la fraction échangeable où il a pu y avoir apport hydrothermal sera mise en solution. Pour les basaltes, roches silicatées, il faudra envisager une attaque plus énergique tout en minimisant les pertes.

## 2. Essais de minéralisation des sédiments

### a. Procédure

Sur le sédiment marin BCSS1 dont les concentrations sont connues, plusieurs essais de minéralisations à des températures et durées différentes ont permis d'optimiser les conditions (tableau 2-5). Par la suite, la procédure a été la suivante :

0.5 g de sédiment mouillé sont attaqués par 5 ml d'acide nitrique concentré Suprapur (Merck) dans un bécher en téflon avec un couvercle téflon vissé, placé sur un bain de sable à 80°C pendant 5 jours. Après évaporation à sec, le minéralisat est repris dans l'acide chlorhydrique de normalité 4N et filtré dans une fiole jaugée complétée à 25 ml par HCl 4N.

% As	40°C	70°C	% Se	40°C	70°C
3 jours	75	-	3 jours	40	-
5 jours	98	99	5 jours	50	91

Tableau 2-5 : Essais de minéralisations du sédiment standard BCSS1 à températures et durées variables.

## b. Minéralisation de sédiments standards

A 80°C et pendant 5 jours de minéralisation, les résultats sur des standards de matrices variées sont comparés aux valeurs données dans la littérature (tableau 2-6). Il est à noter que les valeurs sont parfois obtenues par d'autres méthodes d'analyse et rarement certifiées (Annexe 1).

Standard	As mesuré ppm	As proposé ppm	Se mesuré ppm	Se proposé ppm
GXR2	14	21 ± 4	0.36	0.57 ± 0.17
GXR4	96	97 ± 3	1.6	5.6 ± 0.6
GXR5	6	10.9 ± 1.2	0.79	0.92 ± 0.24
MS1	63	59 ± 8	1.54	1.5 ± 0.1
BCSS1	11	9.8 ± 0.7	0.4	0.45 ± 0.03

Tableau 2-6 : Essais de minéralisations sur des échantillons standards.

## c. Essais d'ajouts dosés avant minéralisation

Afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de pertes au cours de la minéralisation, on procède à des ajouts dosés. Les résultats (Fig. 2-8) montrent une bonne corrélation des ajouts.

## d. Conclusion

Dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire la quantification d'un apport hydrothermal, l'attaque à l'acide nitrique seul suffit. Les écarts observés sur le tableau peuvent s'expliquer par cette attaque partielle, mais plus probablement il s'agit de différences dues à la méthode analytique.

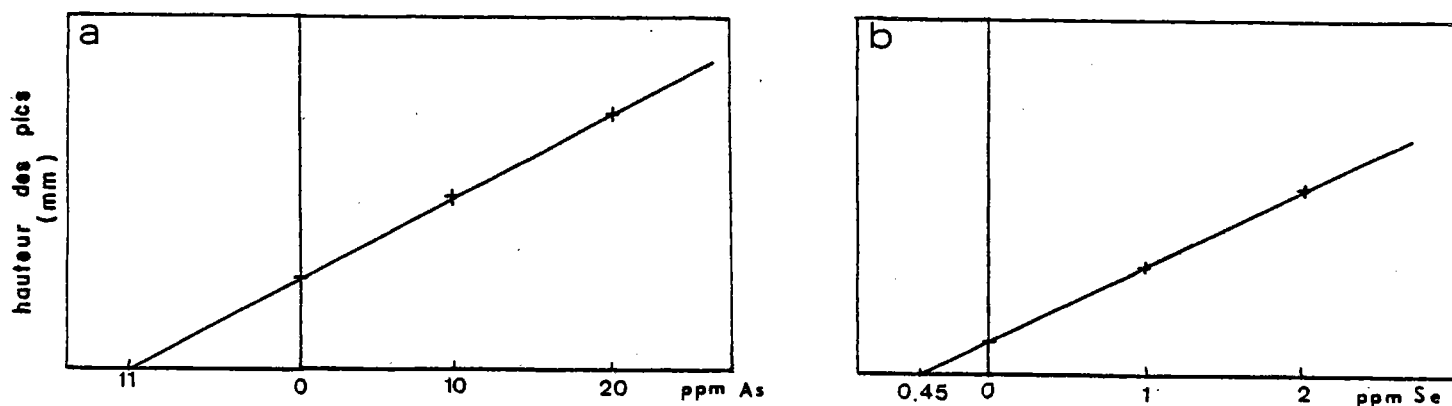


Figure 2-8 : Droites d'ajouts dosés avant la minéralisation des sédiments  
a. arsenic  
b. sélénium.

### 3. Essais de minéralisation des basaltes

Etant donné les risques de pertes au cours de l'attaque présentée auparavant, la mise en solution des basaltes nécessite une étude préalable de la validité des méthodes proposées. Plusieurs essais de minéralisations par différents mélanges d'acides et d'oxydants ont été testés à diverses températures. L'étude a surtout porté sur l'arsenic car le sélénium dans les basaltes se trouve à des concentrations très proches de la détection limite.

Une première méthode utilisant le permanganate de potassium et l'acide sulfurique en plus du mélange HF-HNO<sub>3</sub> (Yamashige et al., 1981) n'a pas permis de mesurer l'arsenic. En effet, le blanc seul a donné une absorbance supérieure à 1. Une contamination par les réactifs peut être envisagée mais il s'agirait plutôt d'une interférence sur la mesure due à l'absorption des sels formés pendant l'attaque. De plus, la phase d'évaporation à sec dure plusieurs jours en raison du point d'ébullition élevé de l'acide sulfurique (338°C).

Par la suite, un mélange HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF a été utilisé sans ajout d'autres réactifs.

#### a. Procédure

Les attaques sont effectuées dans des béchers téflon de 150 ml placés sur un bain de sable chauffé. Les couvercles sont des verres de montre en téflon.

0.5 g de basalte sec sont attaqués par 5 ml HNO<sub>3</sub> + 5 ml HClO<sub>4</sub> + 10 ml HF soit à 80°C pendant 12 h, soit à 150°C pendant 3 h. Le minéralisat est repris par HCl 4N sans filtration puisque le résidu est entièrement soluble.

#### b. Minéralisation de basaltes standards

As ppm	HNO <sub>3</sub> - HF - HClO <sub>4</sub> 80 °C	HF - HClO <sub>4</sub>		Moyenne 80 °C	XRF	Terashima et al., 1984
		80°C	150°C			
JB1	0.4 - 4.0 - 5.7	4.7	3.8	3.7 ± 3.3	2.5 - 2.8	2.76 ± 0.09
JB2	1.8 - 3.7 - (13.5)	4.2	1.8	3.2 ± 1.6	2.7 - 2.7	2.60 ± 0.09
JB3	0.3 - 2.6 - 1.8	3.2	1.8	2.0 ± 1.7	1.5 - 1.7	1.50 ± 0.03
Blanc	0.5	0.3	0.4			

Tableau 2-7 : Essais de minéralisation de basaltes standards. Les valeurs sont corrigées du blanc et les parenthèses signalent une contamination.

Les basaltes standards disponibles contiennent quelques ppm d'arsenic seulement. Dans ces gammes de concentration, par rapport aux valeurs

préconisées par Terashima et al. (1984) ou obtenues par fluorescence X, les résultats de l'absorption atomique sont peu satisfaisants (Tableau 2-7).

Les teneurs mesurées sont en excès de 1.5 à 2 ppm par rapport aux valeurs recommandées dans la littérature et présentent une mauvaise reproductibilité. Contrairement aux valeurs par défaut attendues étant donné les risques de volatilisation, les essais soulèvent un autre problème : contamination, interférences ? Un blanc de 0.5 ppm environ est observé. Pourtant, la variation du volume d'acide introduit n'a pas modifié la valeur du blanc ce qui laisse supposer d'une part que les acides ne sont pas responsables et d'autre part que la contamination est quantifiée. Il reste à étudier le problème des interférences qui sera traité au paragraphe suivant.

#### c. Essais d'ajouts dosés avant minéralisation

Les essais d'ajouts dosés sont effectués à 150°C puisqu'il ne semble pas y avoir de pertes par volatilisation. Les ajouts de 2 et 4 ppm se traduisent par une augmentation de 2.1 et 4.3 ppm pour le blanc et de 1.4 et 2.9 ppm en moyenne pour les basaltes. La faible contribution des ajouts sur les échantillons montre un effet de matrice sur la volatilisation ou sur la mesure. Pour JB2, les points d'ajouts sont alignés et indiquent une concentration de 2.7 ppm cohérente avec les valeurs proposées par Terashima et al. (1984).

#### d. Conclusion

Pour des concentrations aussi faibles, la mesure de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrure s'avère insuffisante. En parallèle, des analyses par spectrométrie de fluorescence X ont été menées par P. Cambon et J. Etoubleau. Après une mise au point visant à s'affranchir de l'interférence due au plomb, les valeurs d'arsenic obtenues ont montré une très bonne corrélation avec celles publiées par Terashima et al. (1984) (Tableau 2-7). Aussi, les dosages d'arsenic dans les basaltes seront effectués par cette méthode. La préparation consiste alors en un broyage suivi d'un pastillage sous pression à l'aide de parafine.

Cependant, dans des échantillons contenant au moins une dizaine de ppm d'arsenic, la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique a donné des résultats semblables à ceux obtenus par spectrométrie de fluorescence X :

As ppm	AAS	XRF
2πD 3/3	6.9	7.6
2πD 21/5	10.5	10.2
2πD 5/1	21.0	20.3
2πD 18/3	30.0	30.5

Tableau 2-8 : Comparaison des mesures effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique et de fluorescence X sur des basaltes.



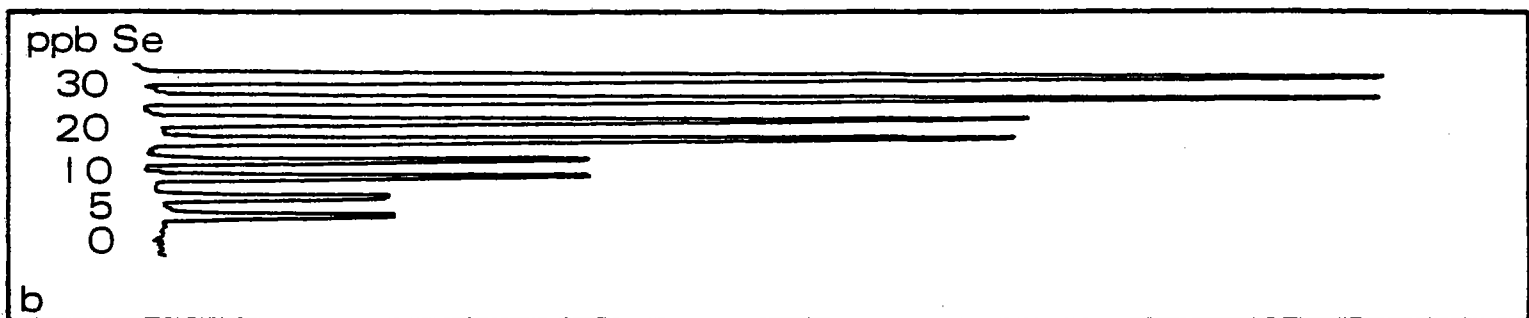
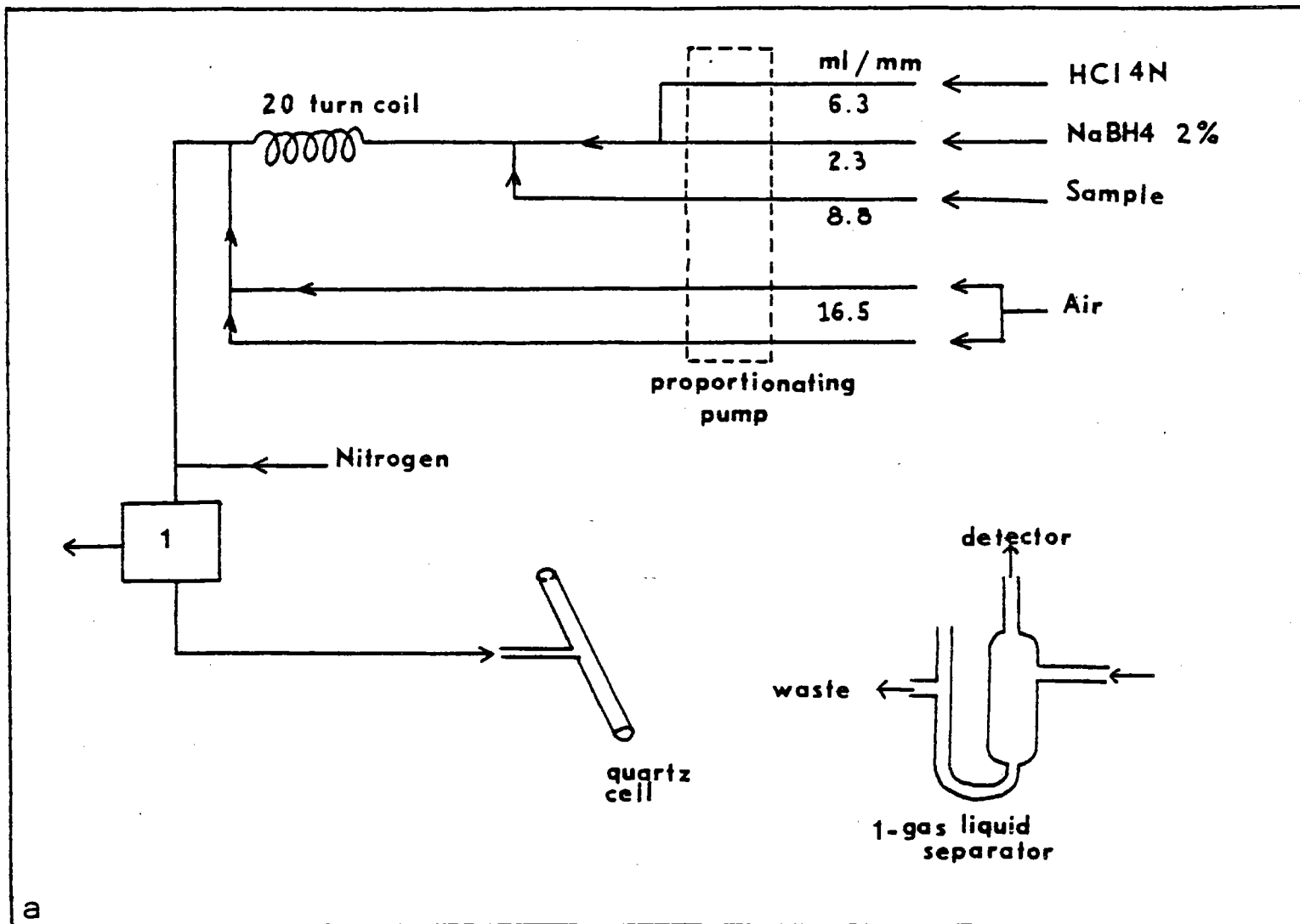


Figure 2-9a : Schéma de l'appareillage utilisé pour le dosage des minéralisats de sédiments

Figure 2-9b : Exemples de signaux obtenus : courbe d'étalonnage.

## B - Procédure d'analyse (Fig. 2-9)

L'échantillon en solution est introduit en même temps que l'acide chlorhydrique (Merck p.a.) de normalité 4N et le borohydrure de sodium (Fluka p.a.) à 2 % à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec) permettant l'analyse en continu. Les hydrures, formés pendant la réaction de réduction qui a lieu dans les spires et les tuyaux, sont isolés de la solution dans un séparateur gaz-liquide et entraînés sous courant d'azote vers le four en quartz placé sur le faisceau d'une lampe spécifique de l'élément à doser. Le chauffage du four est assuré par la flamme air-acétylène du spectrophotomètre d'absorption atomique (Perkin Elmer 3030) qui donne la mesure d'absorbance de l'échantillon analysé. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 2-9.

PARAMETRES		As	Se
Gaz vecteur			
débit N <sub>2</sub>	ml/mn	150	500
Atomisation			
débit air	l/mn	17	17
débit C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	l/mn	1.8	1.8
Lampe à décharge			
puissance	W	9	7
correction d'absorption non spécifique		oui	oui
Détection			
longueur d'onde	nm	193.7	196.1
largeur de fente	nm	0.7	2.0
Temps d'intégration de lecture	s	1	1

Tableau 2-9 : Conditions opératoires.

## C - Interférences

Malgré la séparation de l'hydrure et de la solution à analyser, la présence de certains éléments dans la solution à analyser influence la mesure de l'arsenic ou du sélénium. Trois aspects du phénomène ont été étudiés : les interférences dues à la matrice métallifère, aux sulfures et aux éléments formant des hydrures volatils.

## 1. Matrice métallifère

Smith (1975) a réalisé la première étude systématique de l'influence de 48 cations sur la détermination des éléments à hydrures dans une flamme air-hydrogène. Il constate que Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> entraînent une suppression modérée du signal tandis que Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> peuvent interférer fortement. Pierce et Brown (1977) comparent les

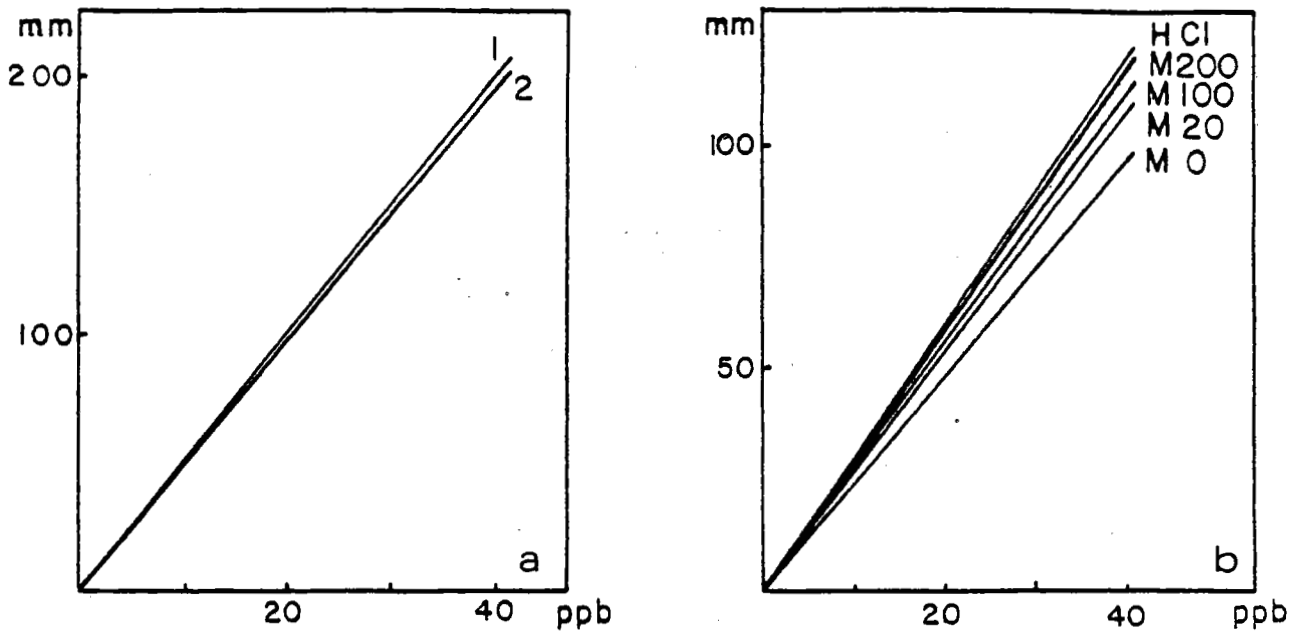


Figure 2-10 : Influence des interférences dues à une matrice métallifère sur la hauteur des pics :

- a. courbes d'étalonnage du sélénium établies dans HCl 4N (1) et dans la matrice métallifère de normalité 4N HCl (2)
- b. courbes d'étalonnage de l'arsenic établies dans HCl 4N (HCl) et dans la matrice métallifère diluée 0, 20, 100 et 200 fois (M0, M20, M100 et M200).

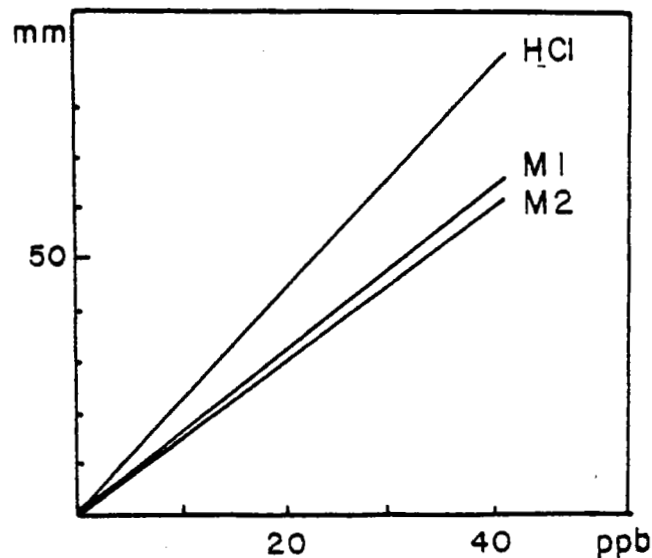


Figure 2-11 : Influence des interférences dues à une matrice sulfurée sur la mesure de l'arsenic. Les courbes d'étalonnage sont établies d'une part dans HCl 4N (HCl) et d'autre part, dans une solution composée de Fe (33 %), de Cu (33 %) et de Zn (33 %) formée à partir de sels de sulfates (M1) et de chlorures (M2).

interférences de plusieurs anions et cations dans une flamme et dans un tube de quartz chauffé. Ils montrent que le système avec un tube de quartz est moins sensible aux interférences. L'effet interférant de l'acide nitrique ou sulfurique est largement reconnu. Vijan et Leung (1980) éliminent les interférences dues à  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par formation de chlorocomplexes avec l'acide chlorhydrique de normalité 7 à 8 N.

Les problèmes d'interférences ont été envisagés dans les divers matériaux concernés par ce travail.

#### a. Sédiments

Pour étudier les interférences dues à la matrice des sédiments, une solution métallifère a été préparée (Tableau 2-10). Les concentrations sont celles observées en général dans les sédiments des fonds océaniques.

Majeurs en %		Traces en ppm	
$\text{SiO}_2$	45	Cu	200
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12	Zn	200
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	18	Ni	200
MnO	4		
MgO	4		
CaO	15		
$\text{K}_2\text{O}$	1		
$\text{TiO}_2$	1		
$\text{P}_2\text{O}$	1		
NaO	1		

Tableau 2-10 : Composition de la matrice métallifère utilisée pour les études d'interférences.

Les courbes d'étalonnage sont établies d'une part dans l'acide chlorhydrique 4N et d'autre part dans la matrice métallifère de même normalité à des dilutions variées. La comparaison de ces courbes met en évidence l'influence de la matrice.

Pour le sélénium, on observe une très faible variation de la courbe d'étalonnage en présence de la matrice métallifère (Fig. 2-10a). Le dosage du sélénium est peu sensible à ce type d'interférences. Pour l'arsenic, les courbes deviennent superposables quand on dilue 100 à 200 fois la matrice métallifère (Fig. 2-10b). Dans ce cas, la mesure pourra se faire directement sur la courbe d'étalonnage établie dans l'acide. Sinon, il faudra se reporter à la courbe d'étalonnage établie dans la matrice métallifère pour la même dilution que l'échantillon.

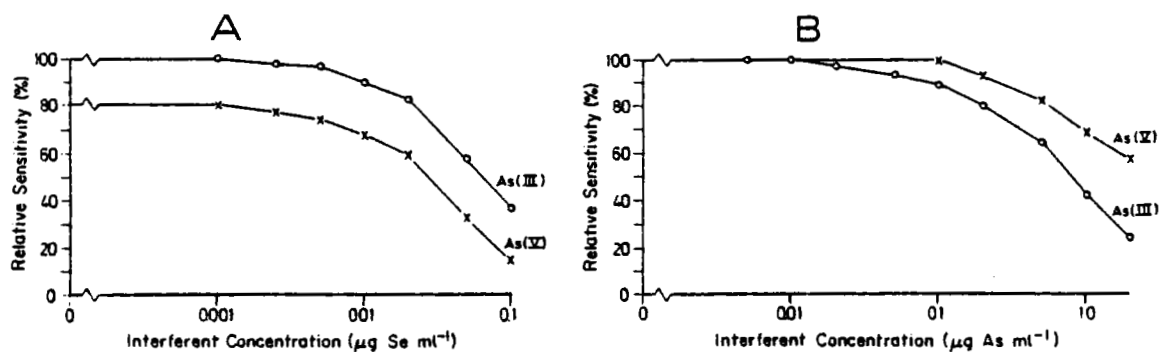


Figure 2-12 : Influence réciproque de l'arsenic et du sélénium (Welz et Melcher, 1981)

- A - influence du Se IV sur la détermination de As III et As V pour 50 ng As dans 100 ml HCl à 1.5 % m/v  
 B - influence de As II et As V sur la détermination de Se IV pour 100 ng Se dans 100 ml HCl à 1.5 % m/v

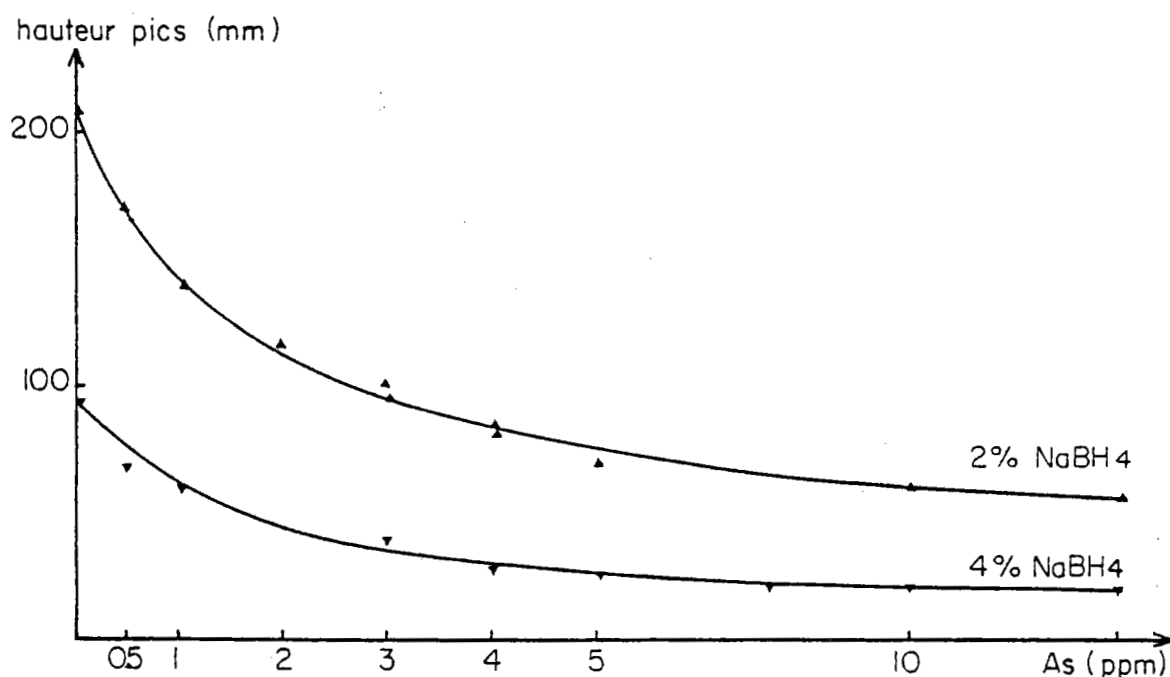


Figure 2-13 : Influence de l'arsenic sur la mesure du sélénium pour 12.5 et 6 ppb Se. La concentration en borohydrure de sodium est variable.

En général, la concentration dans les sédiments nécessite une dilution à 1% pour l'arsenic et pas de dilution pour le sélénium donc, dans tout les cas, la lecture se fera directement sur la même courbe d'étalonnage établie dans l'acide.

#### b. Basaltes

Un essai d'analyse en présence de KI à 20 % et d'acide ascorbique à 10 % pour éliminer les interférences (Yamashige et al., 1981) n'a pas montré de différences avec l'analyse simple sur des roches standards. Par contre, la comparaison courbe d'étalonnage-droite d'ajouts dosés montre un écart des résultats qui pourrait s'expliquer par des phénomènes d'interférences. Encore une fois, les problèmes d'interférences n'ont pas été élucidés étant donné les faibles concentrations dans les standards disponibles et les bons résultats obtenus sur des roches à teneurs plus élevées (cf paragraphe minéralisation des basaltes).

#### c. Sulfures

Dans une matrice composée de 33% de Fe, 33% de Zn et de 33% de Cu, les courbes d'étalonnage établies pour l'arsenic et le sélénium sont comparées à celles obtenues dans l'acide.

Pour le sélénium, il n'apparaît pas d'écart notable. Par contre, pour l'arsenic, il sera nécessaire de préparer une gamme d'étalons dans le même type de matrice que l'échantillon pour corriger les effets d'interférences (Fig. 2-11).

### 2. Eléments formant des hydrures volatils

Les études par traceur radioactif menées par Dedina (1982) sur des échantillons traités par HCl et NaBH<sub>4</sub> mesurés par la flamme hydrogène-oxygène dans un tube de quartz ont permis de classer les interférences selon l'étape où elles interviennent. Il distingue les interférences pouvant avoir lieu au cours de la formation et de la volatilisation de l'hydruire de celles intervenant au moment de l'atomisation.

Welz et Melcher (1981) ont étudié l'influence réciproque du sélénium et de l'arsenic (Fig. 2-12). Ils observent une perte du signal à partir de 10<sup>-2</sup> ppm de Se et 10<sup>-1</sup> ppm d'As. D'après Verlinden et Veelstra (1979), Sn et Bi seulement interfèrent sérieusement (à partir de X/Se = 1) sur la mesure du sélénium tandis que Sb, Hg et Ge interfèrent modérément (dès que X/Se = 2) et que arsenic et tellure n'interfèrent pratiquement pas (respectivement à partir de Te/Se = 100 et As/Se = 500).

Les essais menés au laboratoire ont montré que des ajouts de 3 ppm de sélénium et 3 ppm d'antimoine sur un sédiment standard ne modifient pas la mesure d'arsenic. Par contre, l'addition d'arsenic influence la mesure du

sélénium. Le dosage du sélénium en présence de quantités croissantes d'arsenic dans la solution met en évidence une dépression du pic (Fig. 2-13). L'erreur atteint 10 % dès que le rapport As/Se devient supérieur à 50. Les résultats sont semblables quelle que soit la concentration de borohydrure. Ce n'est donc pas au niveau de la formation de l'hydrure mais plutôt dans le four en quartz que l'arsine masquerait l'hydrure de sélénium. Il faudrait pouvoir l'isoler avant l'atomisation. Les propriétés chimiques très voisines de ces deux hydrures rendent la séparation difficile. En effet, la différence des points d'ébullition est trop faible (Tableau 2-4) pour les séparer par volatilisation. Par contre, dans le cas où le pic de sélénium n'est pas complètement inexistant, une détermination par ajouts dosés pourra être envisagée.

#### D - Précision de la mesure et essais de conservation des échantillons

##### 1. Précision de la mesure et reproductibilité

La lecture sur la courbe d'étalonnage permet d'apprécier environ un ng/ml. Or, pour 0.5 g de sédiment, le minéralisat est repris dans 25 ml donc 1 ml de solution représente 20 mg de sédiment. Ainsi, la concentration minimale détectable est de 1 ng pour 20 mg soit 0.05 ppm dans le sédiment. Pour le sélénium, seules les valeurs supérieures à 0.1 ppm seront prises en considération étant donné les problèmes évoqués précédemment. En ce qui concerne l'arsenic, les dilutions importantes introduisent un facteur d'erreur supplémentaire. Au pire, la précision est de 11 % (tableau 2-11).

Sédiment	As	Nombre analyses	Précision %	Se	Nombre analyses	Précision %
	ppm			ppm		
BCSS1	11.0 ± 1.0	4	9	0.38 ± 0.02	4	6
CX 18A	15.8 ± 1.8	3	11	4.15 ± 0.15	2	4
CX19				3.30 ± 0.30	2	9
CY SH4	86.6 ± 2.4	2	3	0.57 ± 0.05	3	9
CX 19B				5.41 ± 0.31	2	6
CX 24				0.97 ± 0.07	2	8
CL SH1	31.7 ± 1.9	2	6			

Tableau 2-11 : Essais de reproductibilité.

##### 2. Comparaison avec le dosage par fluorescence X (Tableau 2-12)

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles. Un facteur de matrice a été calculé pour corriger les intensités. Le dosage du sélénium ne présente pas d'interférences importantes. Par contre, pour le dosage de l'arsenic, l'interférence due au plomb n'a pas été corrigée, les concentrations en plomb des échantillons n'étant pas connues.

Echantillon	As FX ppm	As AAS ppm	Moyenne	Précision %
CX 50	51	46 - 45	45.5 ± 0.5	1
CX 28	95	90 - 90		
CY SH 7	97	84 - 107	95.5 ± 11.5	12
CX 23	62	60 - 50	55 ± 5	9
CX 16	126	111 - 112	111.5 ± 0.5	0.5
CY SH 3	87	87 - 102	94.5 ± 7.5	8
CX 195	75	70 - 77	73.5 ± 3.5	5
CY SH 5	96	92 - 92		

Tableau 2-12 : Comparaison des valeurs obtenues par spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures et par spectrométrie de fluorescence X.

### 3. Conservation des solutions étalons et des échantillons en solution

Les solutions étalons préparées dans l'acide HCL 4N pour une gamme de 5 à 20 ppb ne présentent pas de modifications de concentration sur une durée de 15 jours que ce soit en arsenic ou en sélénium. Toutefois, elles seront préparées chaque semaine.

Sur les échantillons, une diminution de concentration est observée après un stockage de quelques jours (tableau 2-13).

BCSS1	1er jour	14 jours	20 jours	30 jours
As ppm	12.0			11.2
Se ppm	0.40	0.36	0.34	0.33

Tableau 2-13 : Essais de conservation d'un sédiment standard en solution dans HCL 4N.

Il y a absorption sur les parois du récipient ou sur les métaux en solution. Il est préférable d'analyser les solutions dans les jours qui suivent la reprise de minéralisat par HCL.

### E - Conclusion à l'analyse des sédiments

Pour nous assurer de la validité de la minéralisation, nous avons inclus au moins un standard pour chaque série d'échantillons. De plus, nous avons procédé à des ajouts dosés pour chaque type de sédiments différents afin de vérifier que la mesure n'était pas influencée par des phénomènes d'interférences.



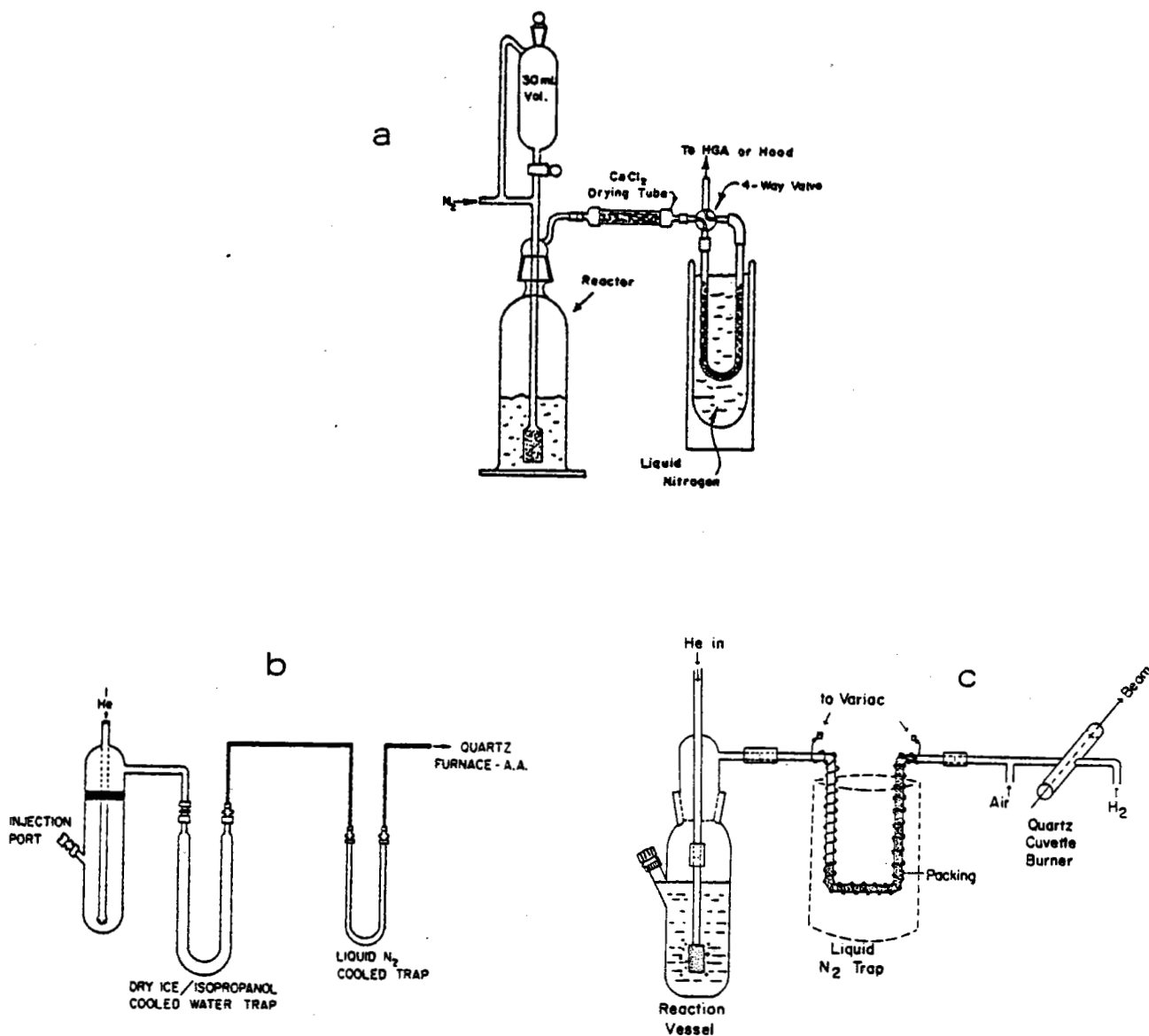


Figure 2-14 : Différents appareillages utilisés pour l'analyse des eaux

- avec un tube desséchant de  $\text{CaCl}_2$  (MacDaniel et al., 1976)
- avec un piège à eau dans un mélange alcool-neige carbonique (Cutter, 1978)
- avec un garnissage Chromosorb pour le piège à hydrures (Andreae et al., 1981).

### III - APPLICATION A L'ANALYSE DE L'EAU DE MER

Les faibles teneurs en arsenic et en sélénium rencontrées dans l'eau requièrent une amélioration de l'analyse. La technique de piégeage des hydrures consiste à injecter tout l'hydrure à la fois dans le système de détection de façon à s'affranchir de la cinétique de la réaction et du dégazage (Holak, 1969).

Avant l'analyse, la conservation d'éléments en très faible concentration pose un problème. Les conditions d'acidification des prélèvements et les matériaux employés pour le stockage devront être optimisés de façon à garder dans l'échantillon les différentes formes chimiques de l'élément à doser. Ensuite, la méthode d'analyse permet de mesurer les divers degrés d'oxydation de l'arsenic et du sélénium selon la préparation chimique qui précède.

#### A - Le piégeage de l'hydrure

Les hydrures de Bi (Lee, 1982) et de Te (Andreae, 1984) sont piégés sur un four en graphite adapté. Certains auteurs concentrent les hydrures à l'aide d'un "ballon". Dans ce paragraphe ne seront traités que les systèmes de piégeages par condensation dans l'azote liquide.

##### 1. Description du montage

Les hydrures formés dans la cellule de réaction sont entraînés vers le piège à eau précédant le piège à hydrure plongé dans l'azote liquide. Au réchauffage, l'hydrure atteint le four en quartz où il est atomisé.

Le rôle du piège à eau est de condenser l'humidité qui risquerait de former de la glace dans le piège et ainsi de bloquer le système. L'utilisation de desséchants tels que la drierite ou le chlorure de calcium (McDaniel et al., 1976) (Fig. 2-14a) ont montré une adsorption des hydrures. Andreae (1983) et Cutter (1978) utilisent un tube en U placé dans un mélange alcool-neige carbonique (Fig. 2-14b). Par ce procédé, utilisé au laboratoire, des traces d'humidité sur le piège à hydrures ont été observées. Aussi, pour augmenter son efficacité, le piège à eau a été allongé en un serpentin plongeant dans un bain d'alcool thermostaté. A une température trop basse, le tube se colmate assez rapidement par la glace qui se forme sur les premiers centimètres. Si la température est au contraire trop élevée, l'eau traverse le tube sans être piégée. Les essais ont conduit à choisir une température de -8 à -10°C.

Le piège à hydrure est constitué d'un tube en U plongeant dans un bain d'azote liquide. Les garnissages les plus utilisés sont la laine de verre silanisée (Andreae, 1977 ; Cutter, 1978 ; Andreae et Froelich, 1981 ; Andreae, 1983) ou le chromosorb W OV3 DMCS, qui doit être chauffé par une résistance

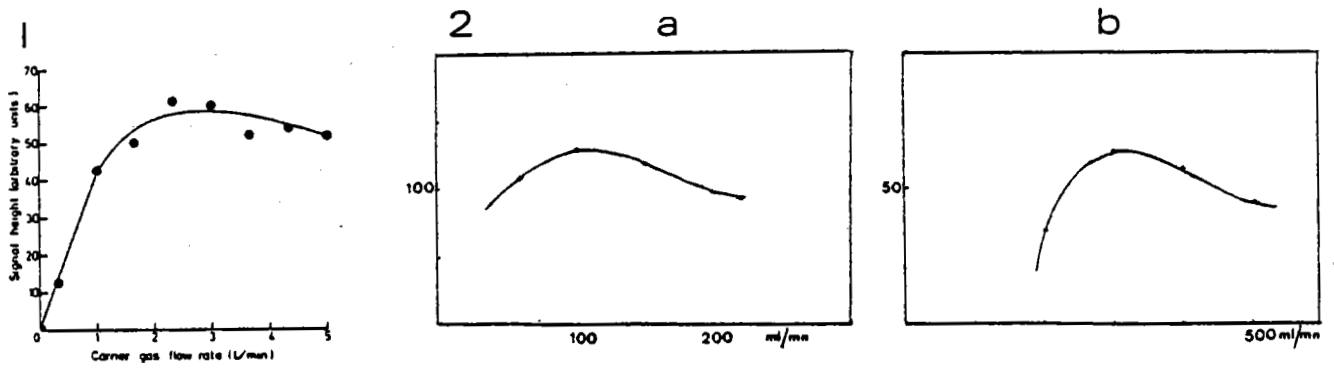


Figure 2-15 : Influence du débit de gaz vecteur sur la hauteur des pics  
 (1) Brooks et al., 1983  
 (2) ce travail a. arsenic b. sélénium

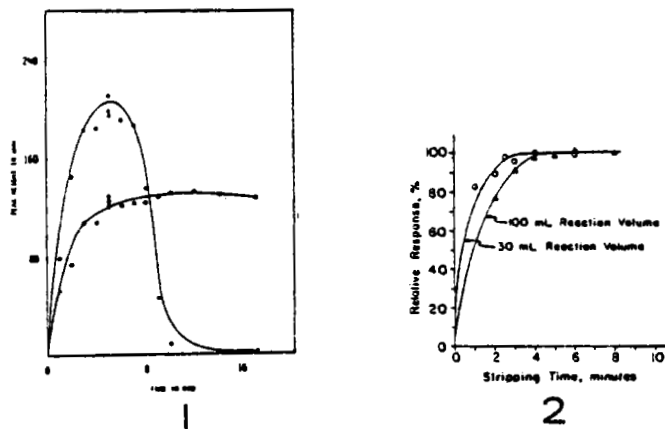


Figure 2-16 : Influence de la durée du piégeage sur la détermination  
 (1) Ge ( ) et As ( ), He = 250 ml/mn.  
 (Skogerboe et Bejmuk, 1977)  
 (2) Ge, volume réactionnel 30 et 100 ml  
 (Andreae et Froelich, 1981).

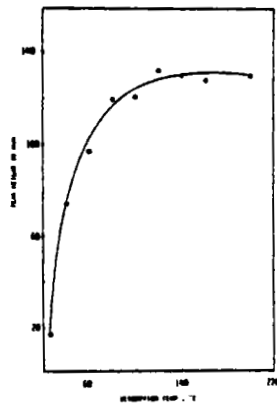


Figure 2-17 : Influence de la température du piège sur la désorption des hydrures (Skogerboe et Bejmuk, 1977).

pour libérer l'hydrure (Andreae et al., 1981) (Fig. 2-14c). Ce procédé permet par un réchauffage progressif de séparer diverses formes organiques. Braman et al., 1977 ; Siemer et Koteel, 1977 ; Uthus et al., 1981 emploient de billes de verre. Les essais menés au laboratoire avec les billes de verre ont montré que la désorption est trop lente et donc les pics trop larges ne permettent pas une détermination précise. Au contraire, l'utilisation de laine de verre a permis d'obtenir de bons résultats.

## 2. Conditions de piégeage

### a. Débit de gaz vecteur

La plupart des auteurs ont employé l'hélium. Pourtant, avec l'azote la sensibilité et la reproductibilité sont très satisfaisantes et aucun problème de condensation dans le piège à azote liquide ne s'est présenté. Le débit de gaz vecteur est un paramètre important d'autant plus lorsqu'il y a piégeage. En effet, si le débit est trop fort, l'hydrure n'a pas le temps de se condenser sur le piège et s'il est trop faible, le signal est réduit en raison de la diffusion de l'hydrure dans le gaz vecteur (Brooks et al., 1983). Les essais ont conduit à choisir un débit de 100 ml/mn pour l'arsenic (Fig. 2-15a) et de 300 ml/mn pour le sélénium (Fig. 2-15b).

### b. Addition du borohydrure et durée de piégeage

La vitesse d'addition du borohydrure est aussi un paramètre important. En effet, si elle est trop rapide, l'hydrure n'a pas le temps d'être piégé. D'autre part, le temps de piégeage doit comprendre le temps de dégazage de l'hydrure. Ainsi, pour un débit de gaz vecteur et une vitesse d'addition de réducteur donné, la mesure du temps mis pour que la réaction soit complète permet de fixer la durée minimum de piégeage. A partir d'une certaine durée de piégeage, le rendement de réaction atteint un palier (Fig. 2-16) (Andreae et Froelich, 1981 ; Skogerboe et Bejmuk, 1977). Selon le débit de gaz vecteur, une période de 3 à 5 mn est conseillée.

Pour une addition de borohydrure à 2 % à 1 ml/mn pendant 2 mn plus 2 mn de dégazage aucun pic n'a été détecté au cours de l'addition de réducteur donc tout l'hydrure a été piégé. La durée de piégeage a été fixée après un essai de réaction sans piège au cours duquel nous avons mesuré le temps mis pour que tout l'hydrure soit dégazé c'est à dire que le signal d'absorption soit revenu à zéro.

### c. Désorption des hydrures

La phase de réchauffage du piège doit être rapide pour que tout l'hydrure soit relargué en même temps. En plongeant le piège dans l'eau chaude, on accélère la montée en température. Skogerboe et Bejmuk (1977) proposent une

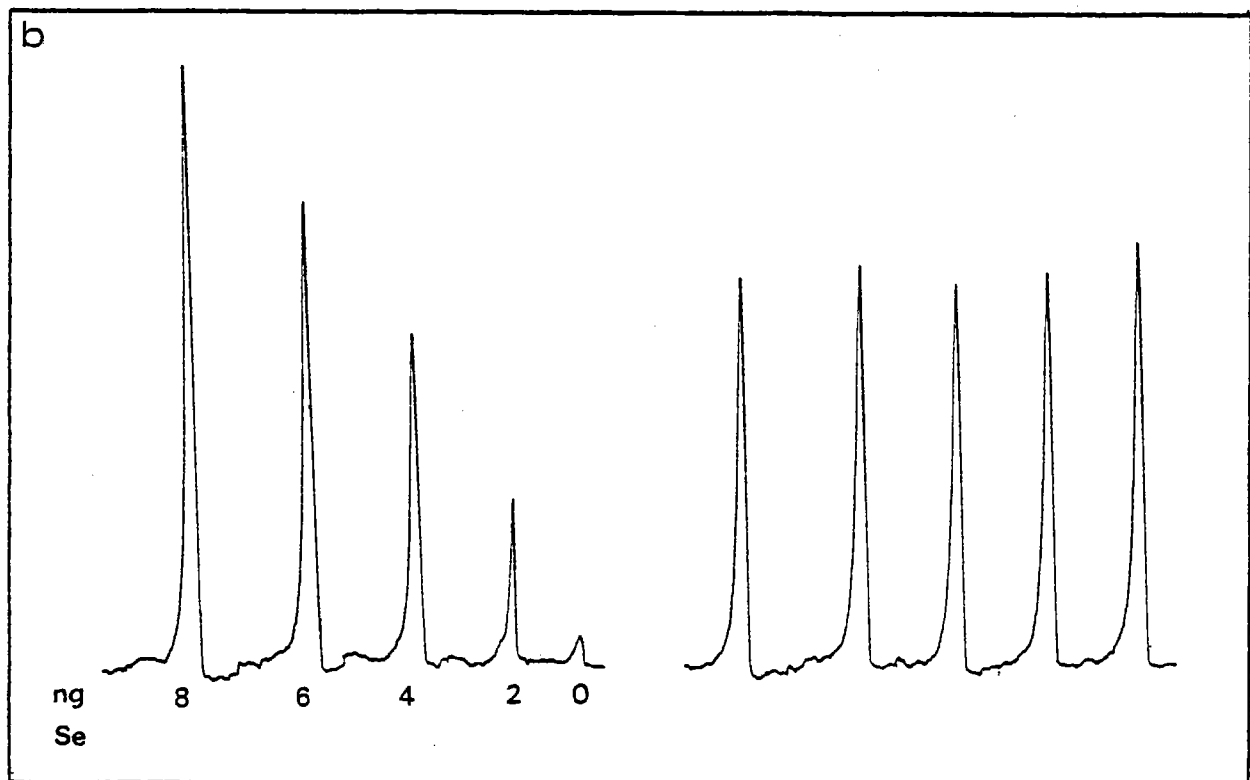
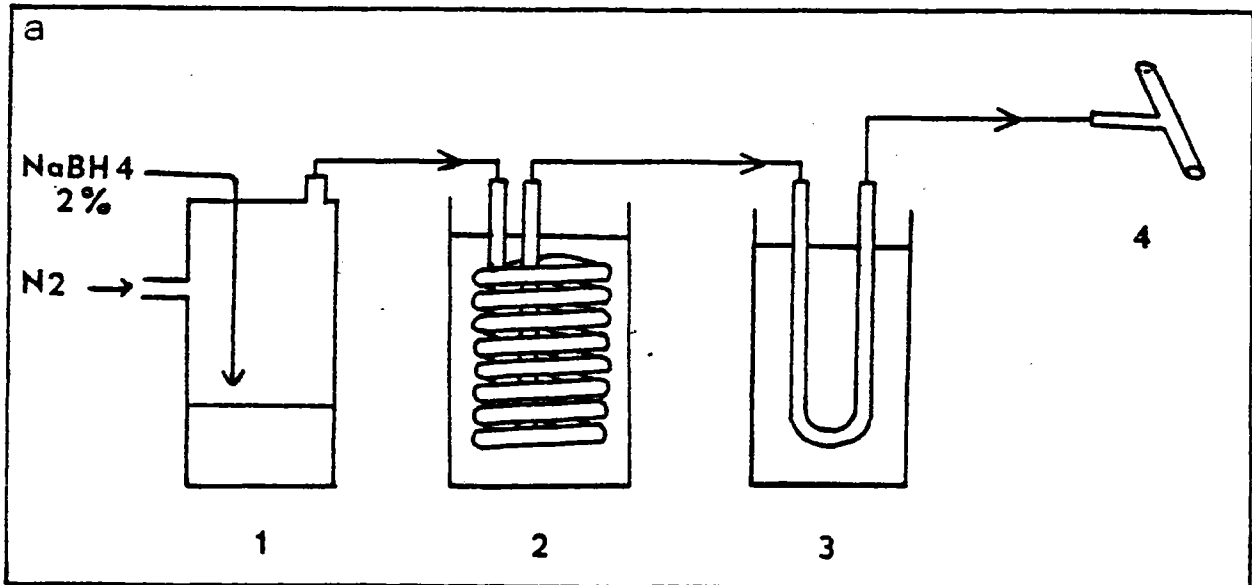


Figure 2-18a : Schéma de l'appareillage utilisé pour l'analyse des eaux  
 (1) cellule de réaction  
 (2) piège à eau refroidi à - 10°C  
 (3) piège à hydrure dans l'azote liquide  
 (4) tube de quartz placé sur le faisceau de la lampe.

Figure 2-18b : Exemple de signaux obtenus :  
 courbe d'étalonnage et reproductibilité pour 5 ng Se.

température de réchauffage de 140°C (Fig. 2-17). Andreae (1983) et Braman et al. (1977), réchauffent le piège à 60°C. Dans ces conditions, que nous avons adopté, l'hydrure est détecté environ 20 s plus tard pour notre montage. Pour une température supérieure, la vitesse de passage de l'hydrure dans le tube de quartz serait trop grande pour que le sommet du pic soit détecté. En effet, le spectromètre d'absorption atomique n'affiche une mesure que toutes les secondes qui est la moyenne des mesures effectuées pendant ce temps. La détermination serait donc moins reproductible. Avec le spectrophotomètre Perkin Elmer qui affiche une mesure toute les 0.2 s, les chances d'intégrer le pic seul sont plus grandes et donc la précision meilleure.

## B - Procédure d'analyse et essais sur des échantillons d'eau de mer

### 1. Protocole opératoire

Le montage utilisé est présenté sur la figure 2-18.

La chronologie des différentes étapes est importante, on a donc procédé comme suit :

- 1 - rinçage de la cellule à l'eau ultrapure (milliQ)
- 2 - introduction de l'échantillon préalablement acidifié ou de la solution étalon
- 3 - fermeture de l'appareil et agitation de la solution. Le système est purgé en laissant le piège à hydrures à 60° C jusqu'à ce que l'air introduit dans le circuit soit évacué. En effet, l'air et l'azote n'ont pas la même absorption aux longueurs d'onde utilisées et la présence d'air dans le tube de quartz modifie la ligne de base
- 4 - introduction du piège à hydrure dans l'azote liquide
- 5 - addition de borohydrure de sodium avec la pompe péristaltique réglée pour entretenir un débit de 1 ml/mn pendant 2 mn
- 6 - mise au repos pendant 2 mn supplémentaires pour le dégazage de l'hydrure et le piègeage
- 7 - réchauffage du piège en le plaçant à 60° C. Le signal apparaît environ 20 s plus tard.

Les conditions d'acidité de l'échantillon sont fixées comme suit :

- \* arsenic : 10 ml d'eau à analyser  
15 ml HCL 4N
- \* sélénium : 50ml d'eau à analyser  
5ml HCL concentré

Les conditions opératoires sont données dans le tableau 2-14.

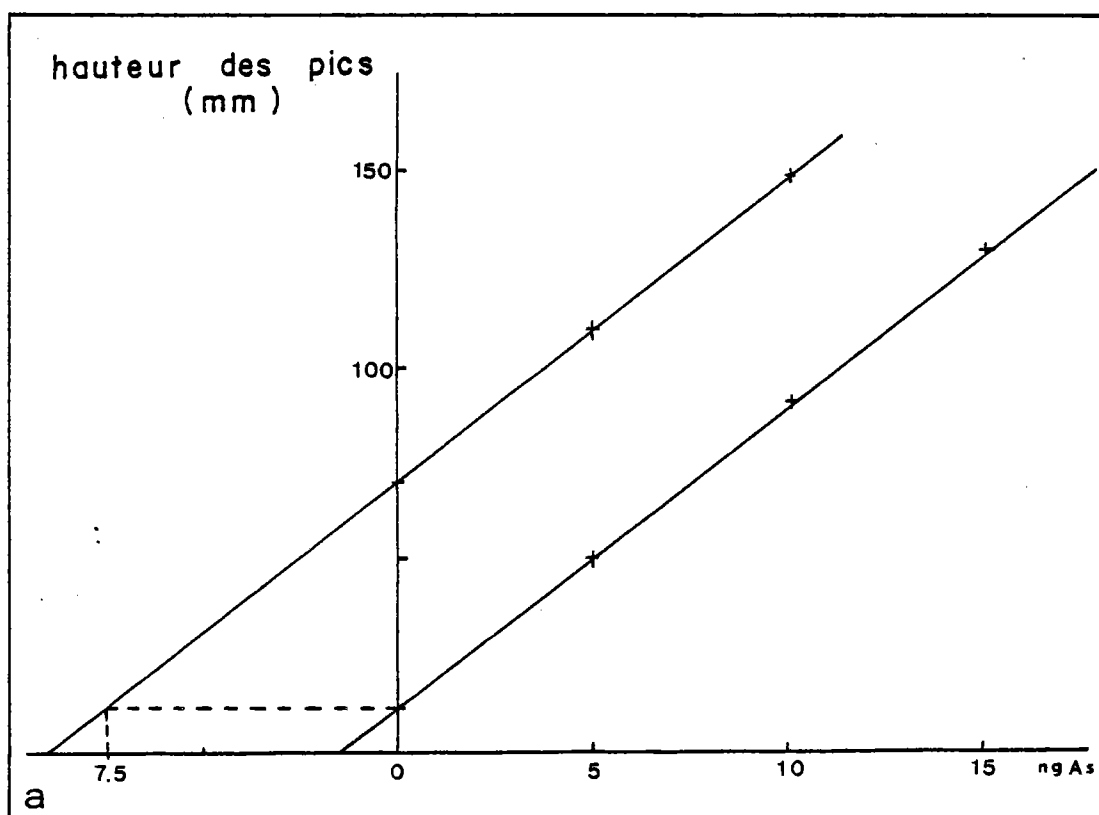
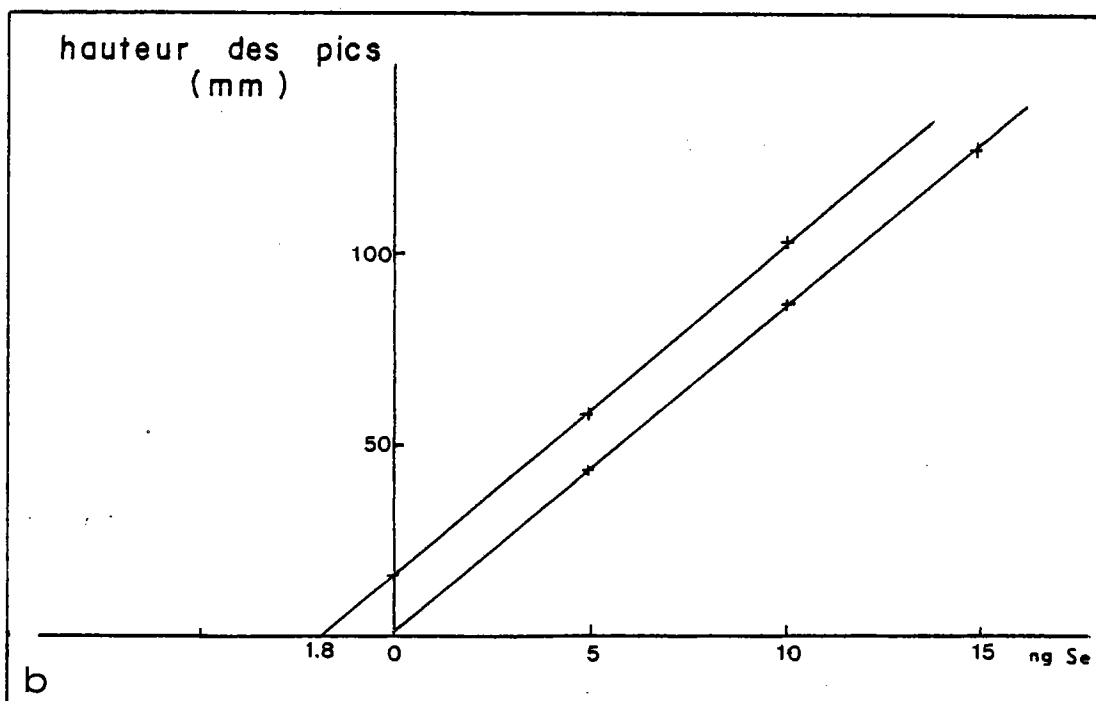


Figure 2-19 : Comparaison des courbes d'étalonnage et des droites d'ajouts dosés pour les déterminations dans l'eau de mer  
a. arsenic (échantillon HY 2-15 10)  
b. sélénium (échantillon HY 2-15 26).

PARAMETRES		As	Se
Gaz vecteur			
débit N <sub>2</sub>	ml/mn	100	300
Atomisation			
débit air	l/mn	17	17
débit C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	l/mn	1.8	1.8
Lampe à décharge			
puissance	W	9	7
correction d'absorption non spécifique		oui	oui
Détection			
longueur d'onde	nm	193.7	196.1
largeur de fente	nm	0.7	2.0
Temps d'intégration entre 2 lectures	s	0.2	0.2

Tableau 2-14 : Conditions opératoires pour l'analyse de l'arsenic et du sélénium dans les eaux par spectrophotométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures et utilisation d'un piège.

## 2. Essais sur des échantillons d'eau de mer

### a. Arsenic

La comparaison des mesures obtenues par ajouts dosés ou par courbe d'étalonnage sur l'échantillon Hy 2-15 10 prélevé dans l'Océan Atlantique n'a pas montré de différence notable (Fig. 2-19a). Pour un échantillon standard NASS 1 dont la valeur certifiée est de  $1.65 \pm 0.19$  ppb le résultat est de 1.42 ppb en As (V). Les résultats correspondent donc à 0.1 ppb près.

### b. Sélénium

Les mesures par ajouts dosés ou par la courbe d'étalonnage de l'échantillon Hy 2-15 26 prélevé dans l'Océan Atlantique donnent sensiblement le même résultat (Fig. 2-19b). La valeur obtenue en Se (IV) est cohérente avec les résultats obtenus par Measures et al., (1983). La comparaison à l'échantillon standard n'a pas été effectuée en raison du trop faible volume disponible.

## 3. Conclusion

L'analyse en milieu marin ne semble pas poser de problème d'interférences. Seul Cutter (1978) signale une interférence due aux nitrites dans l'eau qu'il compense par un ajout de sulfanilamide (Cutter, 1983). La détection limite d'environ 1 ng permet pour un volume de 100 ml de détecter des concentrations de 10 ng/l. La reproductibilité se situe aux alentours de 5 % ( Fig. 2-18b).



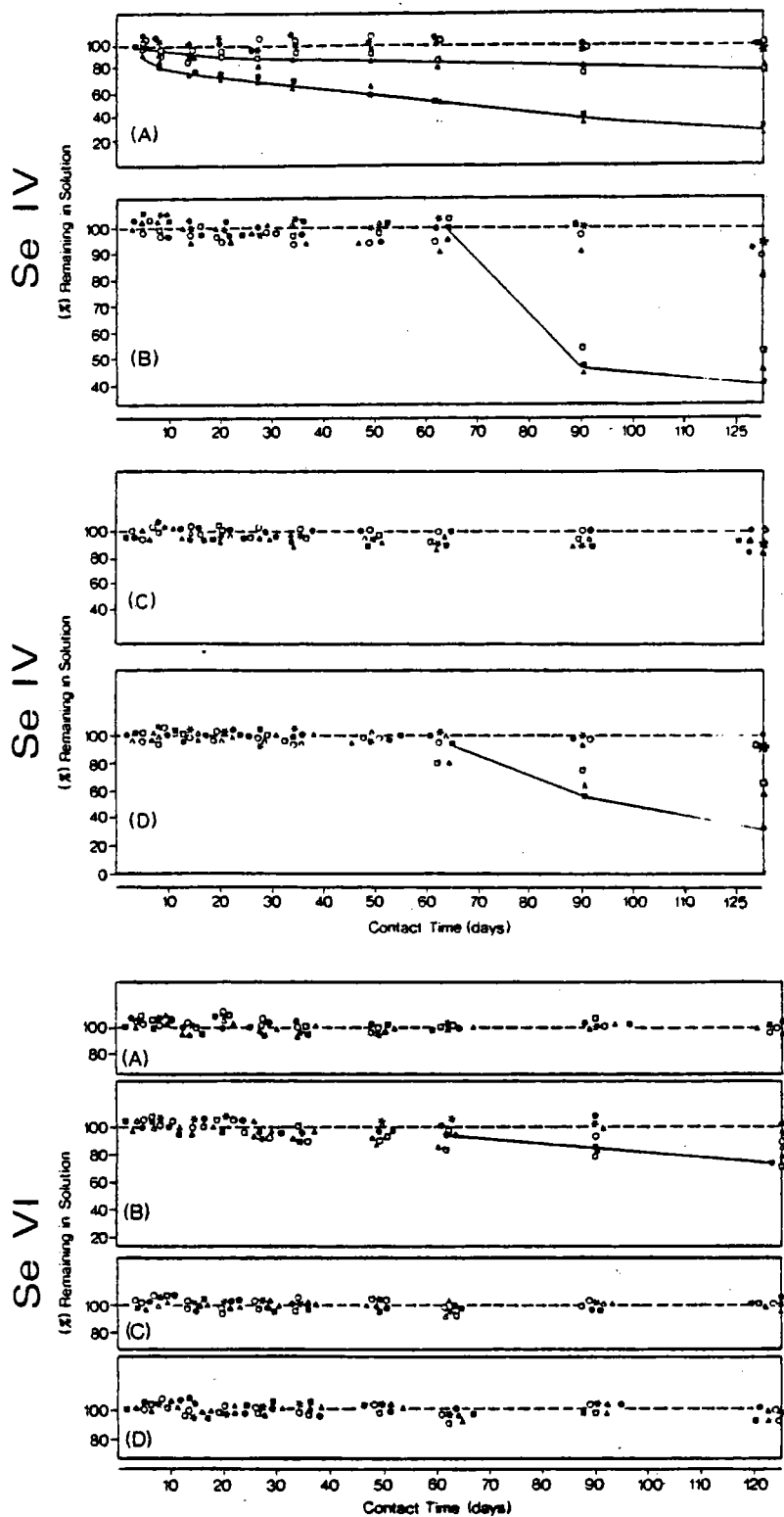


Figure 2-20 : Conservation des espèces du sélénium en fonction du temps selon la concentration, le type d'eau, le pH et le matériau de stockage

- (A) 1 ppb dans l'eau distillée
- (B) 1 ppb dans l'eau du port de Hamilton
- (C) 10 ppb dans l'eau distillée
- (D) 10 ppb dans l'eau du port de Hamilton

Les symboles désignent le pH : 1.5 (rond), 5.4 (triangle) et 7.2 (carré) et la couleur le matériau : polyéthylène (noir) et pyrex (blanc) (Cheam et Agemian, 1980).

## C - Les prétraitements des échantillons

### 1. Conditions de conservation

L'étude de ces éléments dans le milieu marin nécessite de conserver les échantillons depuis le prélèvement à bord des bateaux pendant les campagnes à la mer jusqu'au retour au laboratoire. L'analyse à bord serait l'idéal mais les spectrophotomètres d'absorption atomique supportent mal les vibrations des bateaux surtout dans le cas d'appareil à double faisceaux. Il faut donc trouver une méthode de stockage qui conserve la concentration et la spéciation des éléments présents dans les prélèvements. Le problème est d'autant plus difficile qu'il s'agit de traces comme les éléments chalcophiles. Aussi, une synthèse des procédés utilisés par différents auteurs est proposée.

#### a. Sélénium

Cheam et Agemian (1980) ont étudié la stabilité du Se (IV) et du Se (VI) dans les eaux (Fig. 2-20). Ils ont observé que l'adsorption dépend de la surface spécifique et que le Se (VI) est plus stable que le Se (IV) en solution aqueuse. Pour une acidification à  $\text{pH} = 1.5$  (0.2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), les essais de conservation dans du verre ou dans du polyéthylène ont été satisfaisants pendant 125 jours.

Cutter (1978) recommande le prélèvement dans des bouteilles en pyrex avec bouchon téflon. Selon lui, une acidification à 1 M HCL préserve à la fois les degrés d'oxydation (IV) et (VI) du sélénium.

Selon May et Kane (1984), les pertes en Se(IV) ne proviennent pas de l'adsorption sur les parois des bouteilles mais de l'oxydation en Se(VI) surtout en milieu très acide. Par exemple, dans HCL 4N, la conversion atteint 60 % en 7 jours.

Measures et Burton (1980) ont comparé les analyses à bord et celles effectuées après 5 mois de stockage dans des bouteilles polyéthylène à pH 2 et n'ont pas relevé de variations importantes.

#### b. Arsenic

Même si Tallman et Shaikh (1979) ne remarquent aucun changement dans la spéciation pendant au moins 3 semaines, Andraee (1977) a observé l'oxydation lente de l'As (III) en As (V) détectable au bout d'une semaine. L'acidification accélère le phénomène mais, stocké à  $-15^\circ\text{C}$ , les pertes se limitent à 0.02 ppb.

La mesure des espèces inorganiques de l'arsenic nécessite une congélation des échantillons dans l'azote liquide pour éviter la conversion de l'arsenite en arseniate. Un simple refroidissement dans un congélateur ne suffit pas car

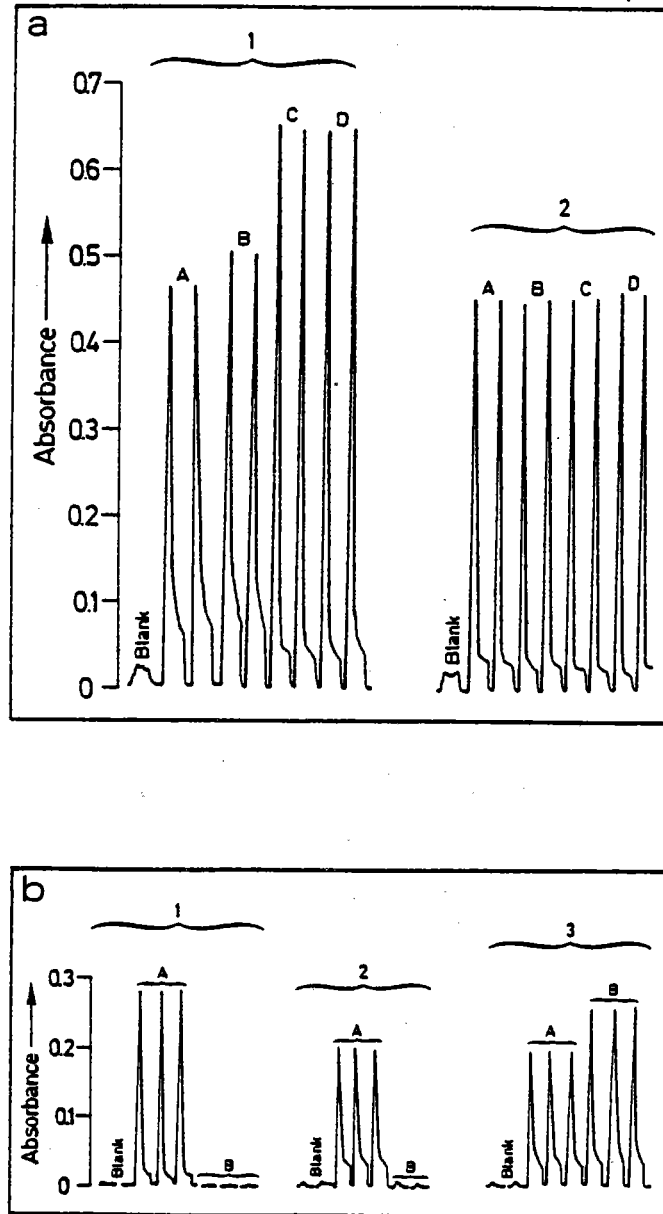


Figure 2-21 : Détermination des différentes espèces de l'arsenic III et V et du sélénium IV et VI

- a. arsenic (1) sans préréduction (volume 11 ml)  
 (2) avec préréduction à l'aide de KI  
 (volume final 16.5 ml)  
 A - 50 ng As V ( $As_2O_5$ )  
 B - 50 ng As V ( $Na_2HASO_4$ )  
 C - 50 ng As III ( $NaAsO_2$ )  
 D - 50 ng As III ( $As_2O_3$ )
- b. sélénium (1) dans 26 ml HCl 0.3 M  
 (2) dans 45 ml HCl 5.0 M sans chauffage  
 (3) dans 45 ml HCl 5.0 M après chauffage  
 en système clos  
 A - 100 ng Se IV ( $SeO_2$ )  
 B - 134 ng Se VI ( $H_2SeO_4$ )

la descente en température est trop lente et ne prévient pas l'oxydation (Andreae, 1979). Par contre, les espèces méthylées se conservent indéfiniment dans une eau acidifiée à 0.05N HCl (Andreae, 1979).

Burton et al (1983) filtrent sur des filtres Sartorius à 0.45  $\mu$ m les échantillons prélevés à moins de 100 m.

#### c. Antimoine

Andreae et al (1981) n'ont pas observé de changements pour des échantillons prélevés dans des bouteilles en polyéthylène linéaire conservés à l'obscurité et à température ambiante analysés au bout de 4 jours. Pour un temps de stockage plus long, il est conseillé de conserver les prélèvements à - 20°C comme pour l'arsenic (Andreae, 1979).

#### d. Germanium

Andreae et Froelich (1981) prélèvent dans des bouteilles en polyéthylène, filtrent à 0.40  $\mu$ m sur filtre Millipore et acidifient les échantillons à pH 2 avec HCl.

#### e. Tellure

Lee et Edmond (1985) acidifient les échantillons à pH<2 par addition de 4 ml de HCl 6N par litre d'eau de mer et stockent dans des bouteilles en polyéthylène prélavées à l'acide. Dans ces conditions, aucune modification de concentration ni de spéciation n'est observée au bout d'un an.

#### f. Bismuth

Lee et al (1985/86) acidifient les échantillons à pH<2 par addition de 4 ml de HCl 6N par litre d'eau de mer et stockent dans des bouteilles en polyéthylène au préalable lessivées pendant plusieurs jours par HCl 3N à 60°C. Dans ces conditions, la conservation est bonne pendant 8 semaines.

#### g. Conclusion

En général, les pertes en arsenic et en sélénium dans diverses matrices sont relativement faibles comparativement au cadmium ou au zinc; ce fait peut s'expliquer par la formation d'oxyacides conduisant à des ions chargés négativement (Massee et Massen, 1981).

## 2. Préconcentration

Lorsque les concentrations dans l'eau de mer sont très faibles, l'analyse requiert une première phase de préconcentration.

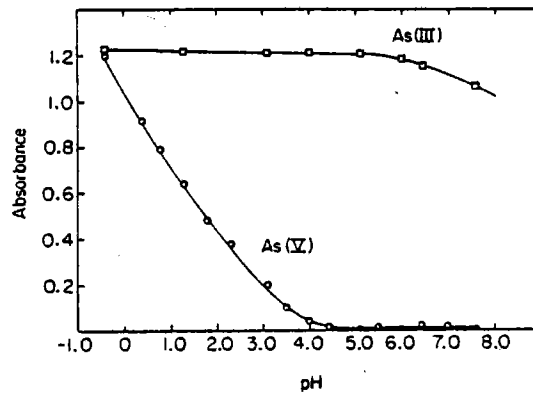


Figure 2-22 : Séparation des différentes espèces inorganiques de l'arsenic en fonction du pH de réduction.

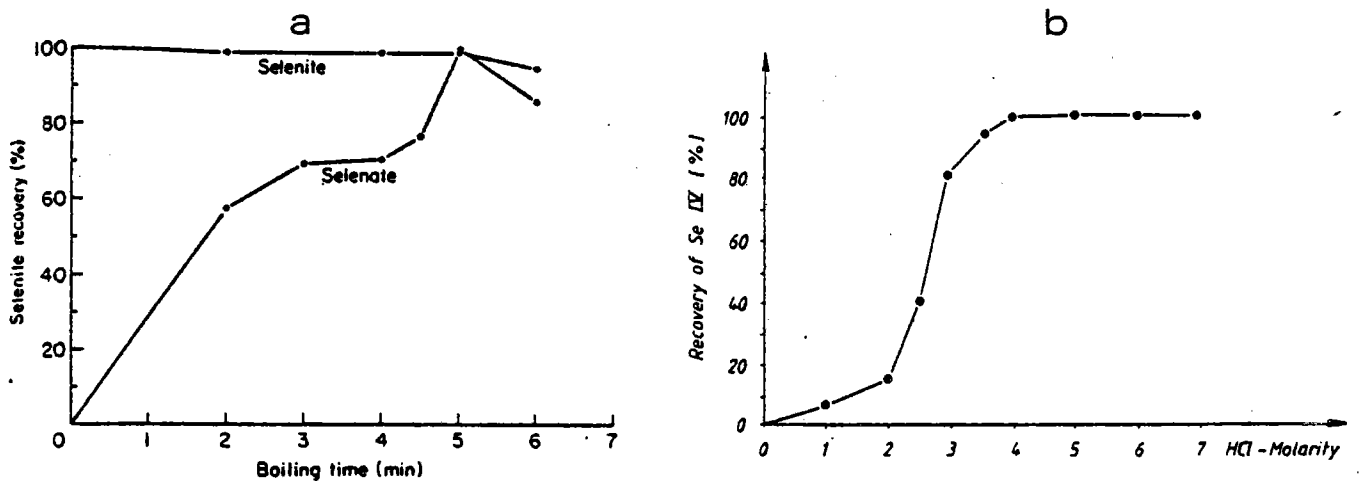


Figure 2-23 : Conversion du Se VI en Se IV

- courbes d'ébullition de 20 ng de Se IV et 20 ng de Se VI dans l'eau distillée en fonction du temps pour un échantillon de 100 ml de normalité 4N en HCl (Cutter, 1978)
- influence de la normalité en acide sur la réduction du Se VI en Se IV (Raptis et al., 1984).

### a. Tellure

Andreae (1984) coprécipite le tellure avec  $Mg(OH)_2$ . Il ajoute 12 ml de NaOH 2M pour 4 l d'eau de mer. Le précipité de  $Mg(OH)_2$  est repris par HCl 6N.

### b. Bismuth

Selon Lee (1982), le bismuth est coprécipité par addition de 1 ml de NaOH 6N dans 1 l d'eau de mer à pH neutralisé au préalable. La solution est agitée pendant 15 mn et après décantation, le précipité est repris dans 2 ml HCl 6N avant l'analyse. Lee et al. (1985/86) ont remplacé cette méthode par un échange d'anions pour éviter les interférences dues aux sels du précipité alcalin : 1 l d'eau de mer à 0.1N HCl est passé sur 1.5 ml AG1-X2 (100-200 mesh) puis l'élution se fait avec 20 ml  $H_2SO_4$  0.6N qui sont ensuite analysés.

## 3. Spéciation

Lorsque les échantillons ont été bien conservés, il est intéressant de pouvoir traiter l'échantillon de manière à mesurer séparément les différentes formes chimiques. Selon Sinemus et al., (1981) la différence de réactivité des formes (III) et (V) de l'antimoine et de l'arsenic, oblige à tout réduire par de l'iodure de potassium sous la forme (III) qui donne la meilleure sensibilité (Fig. 2-21a). On étudiera dans un premier temps les méthodes de séparation des différentes formes minérales et organiques d'arsenic. En ce qui concerne le sélénium et le tellure, les formes (VI) ne sont pas mesurables par la méthode des hydrures (Fig. 2-21b). Il suffit donc, après avoir mesuré le Se (IV), de réduire tout le sélénium sous la forme (IV) pour doser le total. On va s'intéresser dans un second temps à la conversion du Se (VI) en Se (IV).

### a. Séparation des différentes espèces chimiques de l'arsenic et de l'antimoine dans l'eau

La séparation des formes (III) et (V) peut s'obtenir par la différence de réactivité en fonction du pH (Tableau 2-15) (Braman et al., 1977). L'As (III) est réduit sélectivement par le borohydrure de sodium à pH = 4 alors qu'à pH=1, les deux espèces III et V sont réduites (Fig.2-22). Pour la séparation des formes méthylées, Braman et al. (1977) proposent d'utiliser la différence des points d'ébullition. Ainsi un réchauffage progressif du piège permet de mesurer successivement les monométhyl-, diméthyl- et triméthylarsenic.

Andreae (1977) ajoute une colonne chromatographique pour affiner les pics. Andreae et al. (1981) utilisent un procédé semblable pour déterminer Sb(III), l'acide méthylstibonique et l'acide diméthylstibinique.

forme moléculaire	pK <sub>a</sub>	α à pH=1	α à pH=4	pH*	produit de réduction	pt eb. ° C
acide arsénieux As(III) HAsO <sub>2</sub>	9.23	1.00	1.00	4	AsH <sub>3</sub>	-55
acide arsénique As(V) H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	2.25 (pK <sub>1</sub> )	0.958	0.017	1-2	AsH <sub>3</sub>	-55
acide méthylarsonique CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	2.60	0.975	0.038	1-2	CH <sub>3</sub> AsH <sub>2</sub>	2
acide diméthylarsonique (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	6.19	1.00	1.00	1-2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsH	35.6
acide phénylarsonique C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	3.59	1.00	0.280	1-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsH <sub>2</sub>	148
acide triméthylarsine (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As ou (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO	--	--	--	1-4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As	70

Tableau 2-15 : Réduction des composés de l'arsenic (Braman et al., 1977).  
α représente la fraction non dissociée de l'acide et pH\* désigne le pH de réduction.

## 2. Conversion du Se (VI) en Se (IV)

Divers réducteurs tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KBr, KI-SnCl<sub>2</sub>, poudre de zinc, TiCl<sub>3</sub>-Mg ou un mélange hydroxylamine-acide ascorbique-HCl ont été testés. La plupart introduisent des sous produits dangereux ou interférents. La méthode la plus efficace et la plus simple consiste à porter l'échantillon à ébullition en présence d'acide chlorhydrique. Cutter (1978) propose une relation entre la durée d'ébullition et le rendement de conversion (Fig. 2-23a). Cette durée doit être précise car une réduction trop poussée conduit au sélénium métal. Selon le volume et la nature de l'échantillon, elle peut varier de 1 à 5 mn. La normalité de l'acide est importante (Fig. 2-23b). A partir de 4 N HCl, le rendement est satisfaisant. D'autre part, Sinemus et al. (1981) ont observé des pertes en sélénium lorsque l'ébullition a lieu dans du verre. Ils utilisent de préférence du téflon.

## IV - CONCLUSION

La méthode d'analyse par spectrophotométrie absorption atomique avec génération d'hydrures s'applique aux sédiments et à l'eau de mer.

Pour les sédiments, une attaque à l'acide nitrique permet de mettre en solution la phase non silicatée sans risque de volatilisation de l'arsenic ou

du sélénium. Pour l'étude qui nous intéresse, ce type de minéralisation sera suffisant puisque l'apport hydrothermal se situe dans la fraction échangeable du sédiment et non dans la phase silicatée. La mesure de l'arsenic et du sélénium dans les sédiments ainsi préparés ne pose pas de problème d'interférences à condition toutefois que les concentrations dépassent 0.1 ppm et que le rapport As/Se soit inférieur à 10. Pour les basaltes, une attaque à l'acide fluorhydrique est nécessaire pour dissoudre les silicates constituant la roche. Etant donné les faibles teneurs, la méthode s'est avérée insuffisante en raison de phénomènes d'interférences et de contamination.

Grâce au piégeage de l'hydrure, il est possible de mesurer arsenic et sélénium dans l'eau de mer pour des concentrations supérieures à 10 ng/l. Dans le cas de l'arsenic, les teneurs permettent une détection sans piégeage par la procédure utilisée pour les minéralisats de sédiments. La précision est toutefois moins bonne qu'avec piégeage. Les éléments contenus dans l'eau de mer se trouvent à des concentrations qui ne gênent pas l'analyse. Cependant, dans le cas d'eaux hydrothermales chargées, il serait nécessaire de vérifier que la mesure n'est pas modifiée par des phénomènes d'interférences.

L'étude de la spéciation de l'arsenic et du sélénium serait sans doute très intéressante. Elle nécessite l'emploi d'azote liquide pour la conservation des espèces de l'arsenic et l'acidification des échantillons dans le cas du sélénium.



# **PARTIE GEOCHIMIQUE**

CHAPITRE TROISIEME  LES ELEMENTS CHALCOPHILES ET LES PHENOMENES HYDROTHERMAUX
---

Avant d'aborder la présentation des résultats obtenus, le point sera fait sur les caractéristiques géochimiques et le comportement des éléments chalcophiles dans les roches, les sulfures et les sédiments. Un accent sera mis spécialement sur la mobilité des éléments en fonction des différentes formes chimiques et sur leur évolution pendant la diagénèse.

Le but de l'étude est de savoir si l'arsenic est un traceur de l'hydrothermalisme dans les sédiments. Après avoir présenté les principaux traits des phénomènes hydrothermaux, une synthèse des travaux concernant l'arsenic (et le sélénium et l'antimoine) dans les sédiments et leur utilisation en tant que traceur sera discutée.

Abondance naturelle en ppm	Ge	As	Sb	Se
<b>Chondrites</b>	10	2	0.1	10
<b>Roches ignées</b>				
ultrabasiqnes	0.9	1.5	0.7	0.13
basiques	1.4	1.9	1.2	0.13
intermédiaires		1.5	2.2	
acides	1.5	2.8	4.6	0.14
<u>Moyenne</u>	1.5	2		0.14
<b>Roches sédimentaires</b>				
siliceuses (argillite)	1.4	14.5	1.1	0.6
carbonatées (dolomite)	0.1	2.6	0.5	0.1
<b>Sulfures</b>				
Pyrite				
roche	<3 - 20	100 - 1300	5 - 124	4 - 30
minéraux		5 - 5600	5 - 1000	
Chalcopyrite	<3 - 100	10 - 1000	<1 - 180	70 - 1400
Sphalérite	<3 - 3000	<5 - 400	<5 - 3800	30 - 90
Arsénopyrite	1.6 - 5		170 - 1160	40 - 1600
Pyrrhotite				
roche	0.5 - 30	5 - 50	<1 - 2	2 - 7
minéraux		<5 - 100	<1 - 2	
Galène	<3	<5 - 60	3 - 8000	0 - 15

Tableau 3-1 : Abondance naturelle des éléments chalcophiles.

Les données sont tirées de :

Bernstein (1985) pour le germanium

Boyle et Jonasson (1973) pour l'arsenic

Boyle et Jonasson (1984) pour l'antimoine

Leutwein (1972) pour le sélénium

## I - CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES ELEMENTS CHALCOPHILES

Un rapide exposé des teneurs dans les différents matériaux géologiques ouvre cette étude des propriétés géochimiques. La connaissance des espèces solubles et des conditions de transport ou de précipitation de l'arsenic et du sélénium dans les solutions naturelles (fluides hydrothermaux, eau de mer ou eau interstitielle) sera un outil très utile pour l'interprétation des concentrations dans les sédiments. La mesure de l'arsenic et du sélénium dans la colonne sédimentaire ne pourra servir à déduire des variations d'activité hydrothermale en fonction du temps que si les mécanismes de remobilisation par la diagénèse sont bien cernés.

### A - Abondance naturelle et répartition (Tableau 3-1)

#### 1. Abondance naturelle

L'arsenic ainsi que l'antimoine et le sélénium sont largement répandus dans la nature. Les chondrites contiennent environ 2 ppm d'arsenic répartis entre la phase métallique (12 ppm), la troilite (10 ppm) et la phase silicatée (moins de 0.5 ppm) (Onishi et Sandell, 1955). Selon Boyle et Jonasson (1973 et 1984), l'abondance terrestre moyenne serait de 3 ppm pour l'arsenic et de 0.7 ppm pour l'antimoine.

Le germanium et le sélénium dans les chondrites ont des teneurs voisines de 10 ppm. Selon Turekian et Wedepohl (1961), la concentration dans les roches magmatiques de la croûte continentale supérieure serait de 0.002 ppm et 0.05 ppm respectivement.

#### 2. Répartition

##### a. Germanium

Selon Bernstein (1985), la concentration en germanium dans les roches granitiques et basiques et dans les roches sédimentaires sont similaires (1.5 ppm). Parmi les sédiments profonds océaniques, les argiles siliceuses (2.1 ppm) sont enrichies par rapport aux boues calcaires (0.3 ppm).

Les plus grandes concentrations en germanium interviennent surtout dans les sulfures et en particulier la sphalérite formée tardivement à basse température, qui peut atteindre 3000 ppm de germanium (Bernstein, 1985). Ainsi dans les sulfures hydrothermaux de la ride Est Pacifique, de la ride de Juan de Fuca ou de la ride des Galapagos, les échantillons de sphalérite et de wurtzite contiennent 96 à 270 ppm de germanium tandis que les autres sulfures contiennent de 1.5 à 27 ppm (Bischoff et al., 1983).

### b. Arsenic et antimoine

Dans l'ensemble, les roches sédimentaires sont plus riches en arsenic que les roches ignées. En effet, la moyenne dans les sédiments océaniques profonds est de l'ordre de 10 ppm et les concentrations dans les schistes argileux varient entre 5 et 15 ppm tandis que les concentrations moyennes en arsenic dans les roches ignées (basaltes : 2 ppm, roches granitiques : 1.5 ppm, roches volcaniques siliciques : 3.5 ppm) conduisent à une moyenne dans la croûte terrestre de 2 ppm. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire d'imaginer que de grandes quantités d'arsenic ont été drainées par l'eau des sources chaudes et les exhalations volcaniques (Onishi et Sandell, 1955). L'arsenic se trouve concentré dans les sulfures, les oxydes de fer (jusqu'à 2000 ppm) et les argiles.

L'antimoine présente, parmi les roches ignées, un enrichissement dans les roches acides et intermédiaires par rapport aux roches basiques. Les argillites sont les roches sédimentaires les plus riches en antimoine (Boyle et Jonasson, 1984).

L'arsenic et l'antimoine sont le plus souvent associés au soufre. Le principal porteur d'arsenic et d'antimoine dans les roches est la pyrite  $\text{FeS}_2$  qui contient jusqu'à 6000 ppm As et 100 ppm Sb se substituant au soufre. L'antimoine se trouve aussi dans l'arsénopyrite (Boyle et Jonasson, 1974, 1984).

### c. Sélénium

Pour une concentration moyenne de 0.1 ppm dans la croûte terrestre, le sélénium est enrichi dans les roches sédimentaires où les teneurs varient de 0.1 à 1 ppm (Leutwein, 1972). Vorobjev (1969) observe une corrélation avec le carbone organique et le fer dans les sédiments et attribue à une activité volcanique sous-marine un enrichissement anormal en sélénium au Paléogène (24 - 65 MA). Les sols contiennent de 0.02 à 2.5 ppm et peuvent rendre la végétation toxique si le sélénium se trouve sous forme mobilisable (Shamberger, 1981).

La plupart du sélénium dans la croûte terrestre est associé aux sulfures et en particulier les chalcopryrite, pentlandite et pyrrhotite. Goldsmith (1954) suggère que les teneurs en sélénium sont plus élevées dans les sulfures hydrothermaux de hautes températures. Ainsi, Hékinian et Fouquet (1985) observent de fortes concentrations en sélénium dans les sulfures de cuivre plutôt que dans les sulfures de zinc. La teneur en sélénium dans les sulfures de cuivre des fumeurs noirs augmente avec la maturation et l'épaisseur de la couche de sulfure de cuivre dans le mur de la cheminée (Auclair et Fouquet, à paraître). Les plus fortes concentrations de sélénium ont été rencontrées dans les chalcopryrite (# 2500 ppm) et à des teneurs moindres dans la pyrite automorphe (1500 ppm). Ces minéraux précipitent à l'équilibre avec les eaux

hydrothermales dans les cheminées et au coeur des dépôts. Les minéraux secondaires ne contiennent que peu de sélénium (<30 ppm).

## B - Mobilité

### 1. Arsenic

Boyle et Jonasson (1973 et 1984) ont étudié les différents facteurs contrôlant la migration de l'arsenic et de l'antimoine en fonction des formes chimiques (Fig. 3-1). Etant donné les charges élevées des degrés d'oxydation +III et +V, l'arsenic et l'antimoine en milieu aqueux forment par hydrolyse des complexes et des polymères anioniques mobiles, principalement avec l'oxygène et le soufre.

#### a. Conditions de migration

Au cours des processus endogènes, dans certaines vapeurs volcaniques et sources chaudes acides et riches en chlorures, l'arsenic et l'antimoine peuvent être présents sous forme de chlorures  $\text{AsCl}_3$  et  $\text{SbCl}_3$  ou de complexes tels  $(\text{AsCl}_2)^-$  et  $(\text{SbCl}_4)^{3-}$ . Les espèces les plus solubles sont les arsénites et arséniates obtenus avec les alcalins, le calcium et le magnésium. La précipitation des sulfures d'arsenic peut se produire par abaissement de la température, par acidification ou par dilution ou oxydation de la solution.

De l'arsenic et de l'antimoine natif ainsi que des composés SbAs peuvent précipiter à partir de solutions hydrothermales contenant des arsénites et antimonites pour des températures inférieures à 200°C en présence d'agents fortement réducteurs.

En milieu exogène, les espèces les plus stables sont As(V) et Sb(V) qui constituent de nombreux oxydes, arséniates et antimoniates. Dans des conditions très acides et en présence de faibles quantités de carbonates, l'arsenic est relativement mobile et peut migrer sur de grandes distances. Dans des conditions d'acidité faibles, neutre ou alcalines, l'arsenic est plutôt immobile en raison des phénomènes d'hydrolyse et de coprécipitation avec différents composés naturels et en particulier les hydroxydes de fer.

#### b. Conditions d'adsorption

Les précipités naturels contenant des oxydes de fer, de manganèse et des constituants humiques sont très efficaces pour entraîner l'arsenic. Selon Boyle et Jonasson (1973), d'après les interprétations des phénomènes naturels, il semble que l'arsenic précipite principalement avec les oxydes de fer hydratés parce que les anions d'arséniates sont fortement attirés par les colloïdes d'oxydes de fer positifs contrairement aux oxydes de manganèse porteurs de charges négatives. La précipitation des arséniates conduirait à la scorodite,

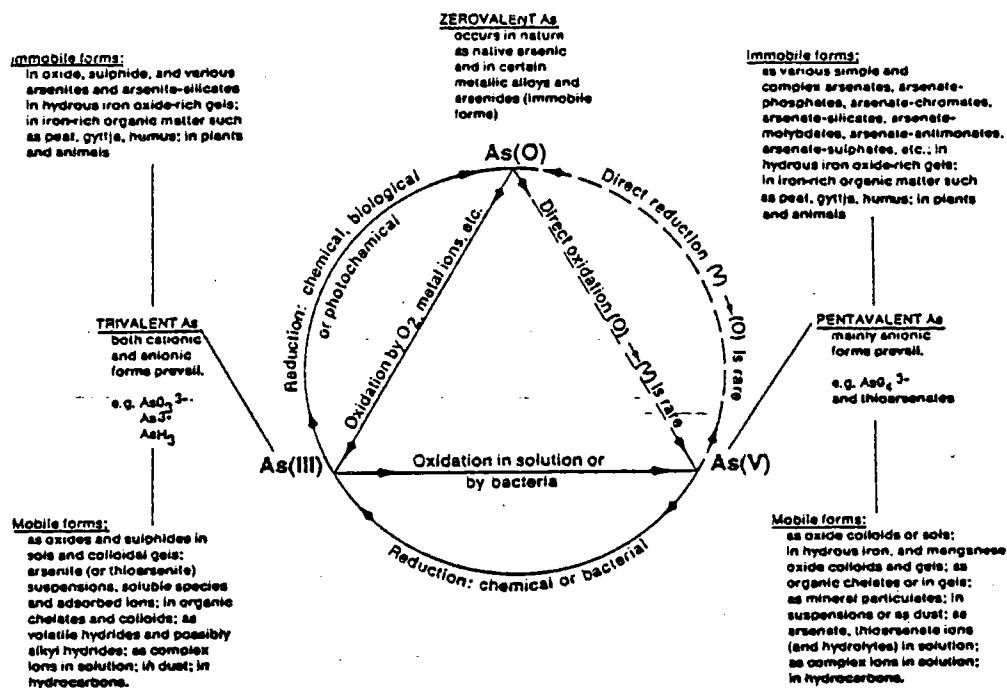


Figure 3-1 : Cycle de transformation de l'arsenic dans le milieu naturel (Boyle et Jonasson, 1973).

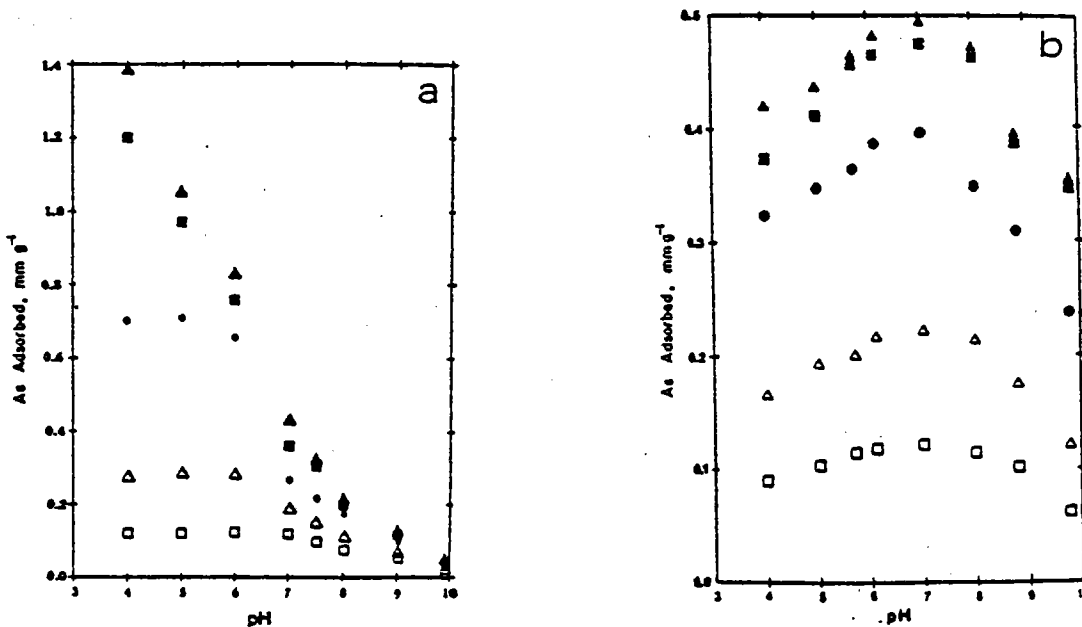


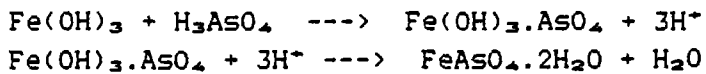
Figure 3-2 : Adsorption de l'arsenite (a) et de l'arsenate (b) par unité de masse de l'adsorbant en fonction du pH final pour cinq quantités d'arsenic ajouté.

Les concentrations en  $\mu\text{mol/l}$  sont :

0.667 (carré blanc) 1.33 (triangle blanc) 3.34 (rond noir) 6.67 (carré noir) 13.3 (triangle noir)

La concentration en hydroxyde de fer amorphe est de 4.45 mg/l, la force ionique 0.01 et le temps de mise à l'équilibre 24 h (Pierce et Moore, 1982).

minéral stable dans la nature selon les réactions :



Il semble que les gels phosphatiques et les gels de silice-alumine naturels puissent coprécipiter l'arsenic. Les minéraux argileux sont susceptibles de fixer les ions arséniate par adsorption ou échange d'anion. L'échange a lieu dans des conditions légèrement acides et peut entraîner le remplacement d'un ion  $\text{OH}^-$  du complexe minéral argileux par un ion arséniate soluble selon :



L'adsorption de l'arsenic par les hydroxydes de fer est meilleure à température élevée et le rendement diminue quand l'oxyde de fer vieillit. Elle peut même avoir lieu lors de la précipitation de l'hydroxyde ferrique (Dolique, 1958).

L'adsorption sur les sédiments est un des facteurs majeurs contrôlant l'arsenic dans les systèmes aquatiques naturels. Pierce et Moore (1982) ont étudié expérimentalement les capacités d'adsorption de l'hydroxyde de fer amorphe vis à vis de l'arsénite et de l'arséniate en fonction du pH et de la concentration en arsenic (Fig. 3-2). Il semble que le degré d'oxydation (V) soit plus facilement adsorbé aux concentrations normales dans les eaux naturelles. Le paramètre critique est le pH avec un optimum de 7 pour l'arsénite et de 4 pour l'arséniate. La présence d'ions autres que les espèces arséniées influence aussi l'adsorption dans le cas des systèmes naturels. Ainsi, lorsque l'arsenic est ajouté avant ou après des phosphates ou des sulfates, un effet significatif sur la quantité adsorbée est observée.

## 2. Sélénium

### a. Les espèces solubles

Les études sur le sélénium ont surtout porté sur la mobilité dans les sols afin d'évaluer le risque d'intoxication par les plantes. Il est apparu que les formes mobiles du sélénium sont, comme pour l'arsenic, les ions correspondant aux états d'oxydation les plus élevés. Donc le sélénium sera plus mobile dans les sols bien aérés et de préférence alcalins. Dans les sols acides ou peu aérés, le sélénium se trouve en effet sous forme métal ou séléniure et donc peu mobile (Shamberger, 1981).

Pendant les processus de lessivage, le sélénium est oxydé de séléniure ( $\text{Se}^{2-}$ ) en sélénite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ). Les sélérites de calcium et de sodium sont solubles alors que les sélérites de fer et les sélérites adsorbés sur les hydroxydes de fer sont insolubles (Leutwein, 1972).



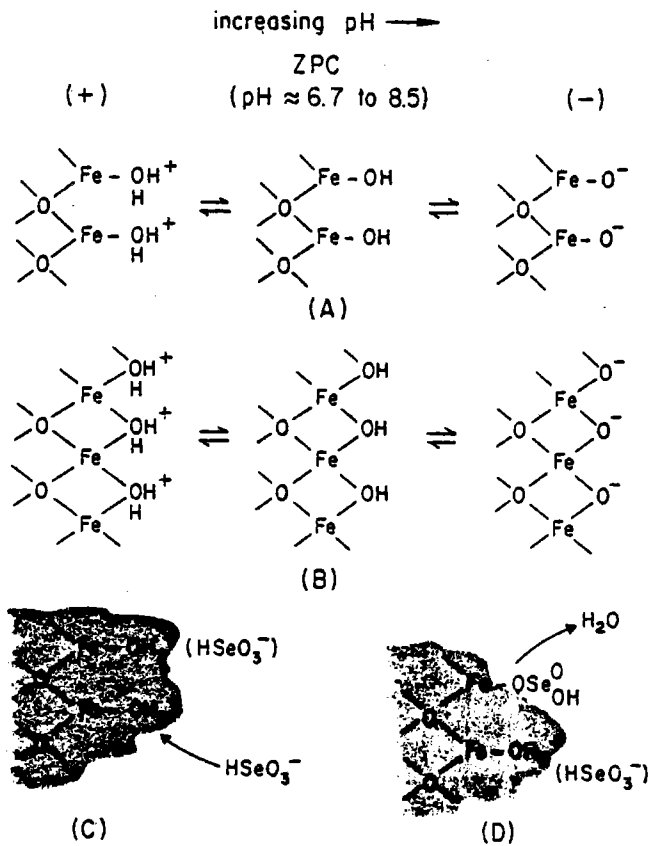


Figure 3-3 : Principe de l'adsorption du sélénium par les hydroxydes de fer (Howard, 1972).

- A,B : dissociation des groupes hydroxydes vers des formes amphotères
- C : attraction électrostatique des ions bi-sélénite par les groupes hydroxydes à la surface de l'oxyde ferrique
- D : adsorption spécifique des ions bi-sélénite par échange avec le groupe hydroxyde.

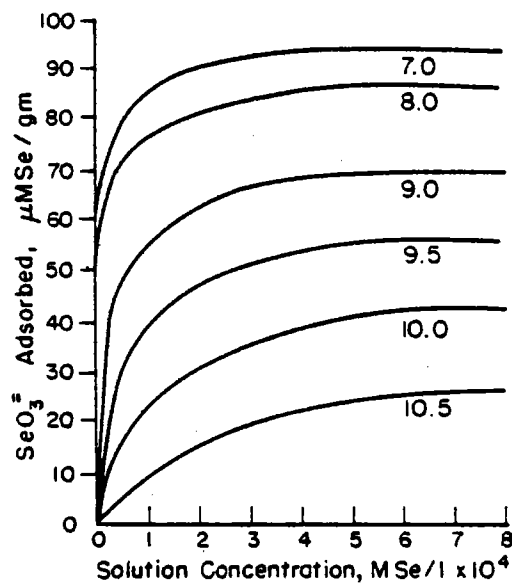


Figure 3-4 : Courbe d'adsorption du sélénite par la goethite (Howard, 1972). Les isothermes de Langmuir obtenues varient avec le pH.

### b. Les conditions d'adsorption

Selon Howard (1972), les hydroxydes ferriques adsorbent 1 à 2 fois plus d'ions  $\text{SeO}_3^{2-}$  que les argiles et peuvent adsorber 90 à 99 % des ions  $\text{SeO}_3^{2-}$  contenus dans les eaux naturelles à pH 7-8. Ainsi, le sélénium se trouve immobilisé dans les sols.

Les mécanismes d'adsorption (Fig. 3-3) utilisent l'effet attractif des hydroxydes de fer chargés positivement lorsqu'ils se trouvent à pH < 7-8. Au delà, la charge négative empêche les phénomènes d'adsorption (Fig. 3-4). A part le pH, les paramètres importants sont la surface spécifique et la quantité de l'adsorbant ainsi que la concentration initiale en sélénite. L'adsorption modifie les conditions de stabilité des espèces dérivées du sélénium dans les eaux naturelles (Fig. 3-5). Ainsi, en présence d'hydroxydes de fer, le sélénium élémentaire peut être oxydé à des potentiels plus bas (Howard, 1977). En milieu très acide ou oxydant, l'hydroxyde de fer se dissocie et n'adsorbe plus les oxyanions.

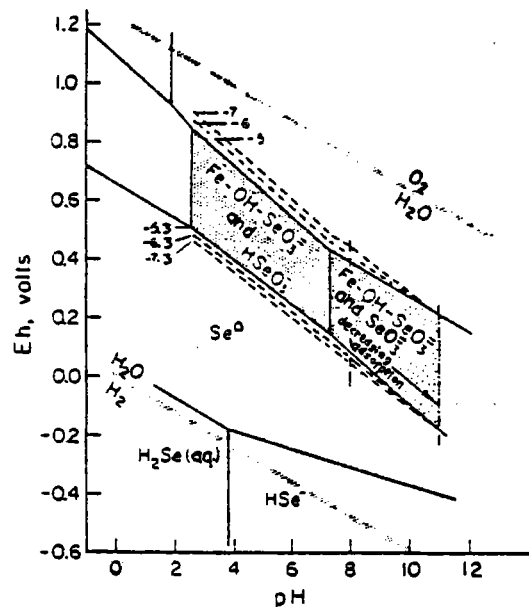


Figure 3-5 : Effet de l'adsorption de  $\text{SeO}_3^{2-}$  sur les oxydes ferriques aqueux ( $\text{Fe-OH-SeO}_3^{2-}$ ) sur les champs de stabilité de Se IV (Howard, 1977). Les pointillés signalent la modification du potentiel d'oxydation des couples Se (IV)-Se (VI) et Se (IV)-Se 0. Les nombres désignent les logarithmes de la concentration en Se IV :

- $10^{-5}$  et  $10^{-5.3}$  M s'il n'y a pas adsorption
- $10^{-6}$  et  $10^{-6.3}$  M pour 90 % adsorbé
- $10^{-7}$  et  $10^{-7.3}$  M pour 99 % adsorbé

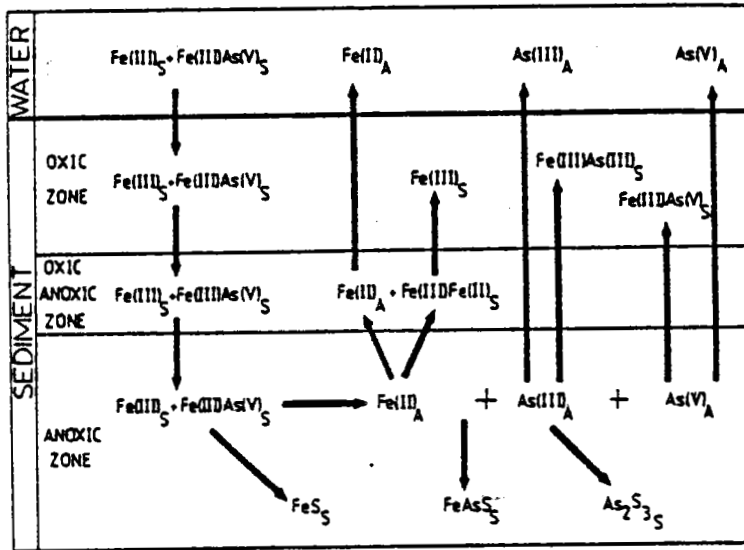


Figure 3-6 : Transformations du fer et de l'arsenic dans le lac Ohakuri. Les espèces solides du fer à l'exception de  $\text{FeS}$  sont supposées contenir des oxydes ou hydroxydes (Agget et O'Brien, 1985).

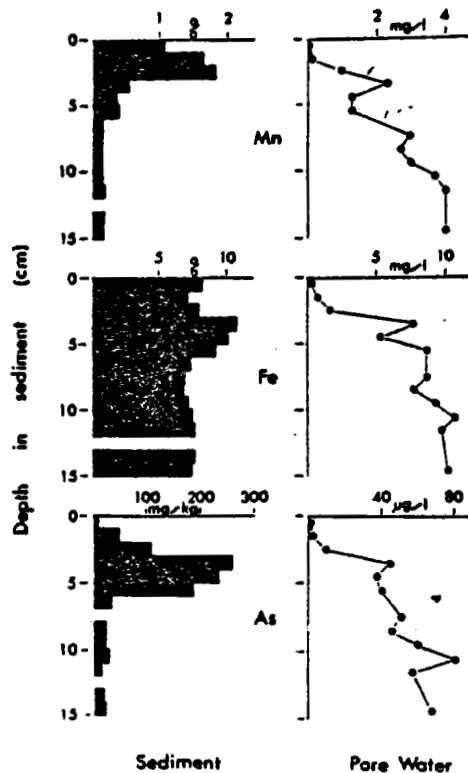


Figure 3-7 : Profils de manganèse, de fer et d'arsenic dans la colonne sédimentaire et les eaux interstitielles d'une carotte duloch Lomond (Farmer et Lovell, 1986).

### C - Comportement pendant la diagénèse

Les hydroxydes qui entraînent l'arsenic sont susceptibles de subir, au cours de la diagénèse, une remobilisation. Dans des conditions réductrices, le fer et le manganèse sont remis en solution et migrent vers la surface du sédiment via les eaux interstitielles (Lynn et Bonatti, 1965, Balzer, 1982). Ce phénomène, désormais relativement bien connu, entraîne des conséquences importantes pour la fixation de l'arsenic dans les phases sédimentaires.

A priori, dans les environnements océaniques et loin de tout apport terrigène, le milieu est plutôt oxydant et donc les éléments ne risquent pas de se redissoudre. Au contraire, à proximité des continents, l'apport de matière organique qui consomme l'oxygène conduit à un environnement réducteur propice à la remobilisation. Que devient alors l'arsenic ?

Selon Ferguson et Davis (1972), l'accumulation de l'arsenic dans les sédiments sous forme de sulfures d'arsenic et d'arséniates de fer est compensée par un relargage dû à la réduction et à la formation d'espèces méthylées de l'arsenic. Andraee (1979) fut le premier à signaler un appauvrissement en arsenic dans les eaux interstitielles par rapport à la couche superficielle et une prédominance des arséniates même en milieu anoxique dans les zones du Pacifique Nord Est, les bassins de Santa Barbara et de Santa Catalina. Agget et O'Brien (1985) ont étudié la mobilité de l'arsenic dans le lac Ohakuri et proposent un modèle de transformation des espèces du fer et de l'arsenic lors du passage par une zone anoxique (Fig. 3-6). Peterson et Carpenter (1986) observent un maximum de concentration en arsenic dans les eaux interstitielles juste au niveau de l'interface sédiment-eau. Les enrichissements atteignent 10 à 60 fois l'eau susjacente dans les lacs Washington, Puget Sound, la côte de Washington et Saanich Inlet.

Les études sur l'arsenic dans le loch Lomond montrent également un enrichissement dans les sédiments de surface (675 ppm) expliqué par une remise en solution dans les zones réductrices suivi d'une migration dans les eaux interstitielles vers la couche oxydante de surface (Farmer et Lovell, 1986). La mesure de As, Fe et Mn dans les sédiments et les eaux interstitielles met en évidence une association du fer et de l'arsenic tandis que le manganèse présente un pic déplacé vers le haut (Fig. 3-7). Selon Farmer et Lovell (1986), les processus diagénétiques font intervenir un relargage des arséniates adsorbés quand les oxydes ferriques se solubilisent après décomposition microbologique de la matière organique entraînant des conditions réductrices. Les anions arséniates sont réduits en arsénites ou en  $AsS_2^-$  selon le pE et l'activité de  $HS^-$  et migrent sous forme réduite jusqu'à reoxydation en arseniate et adsorption sur les oxydes ferriques et les hydroxydes ou précipitation de  $FeAsO_4$  dans des zones oxydantes. Le déplacement vers le haut du pic du manganèse traduit un Eh plus élevé pour la précipitation des oxydes de manganèse.

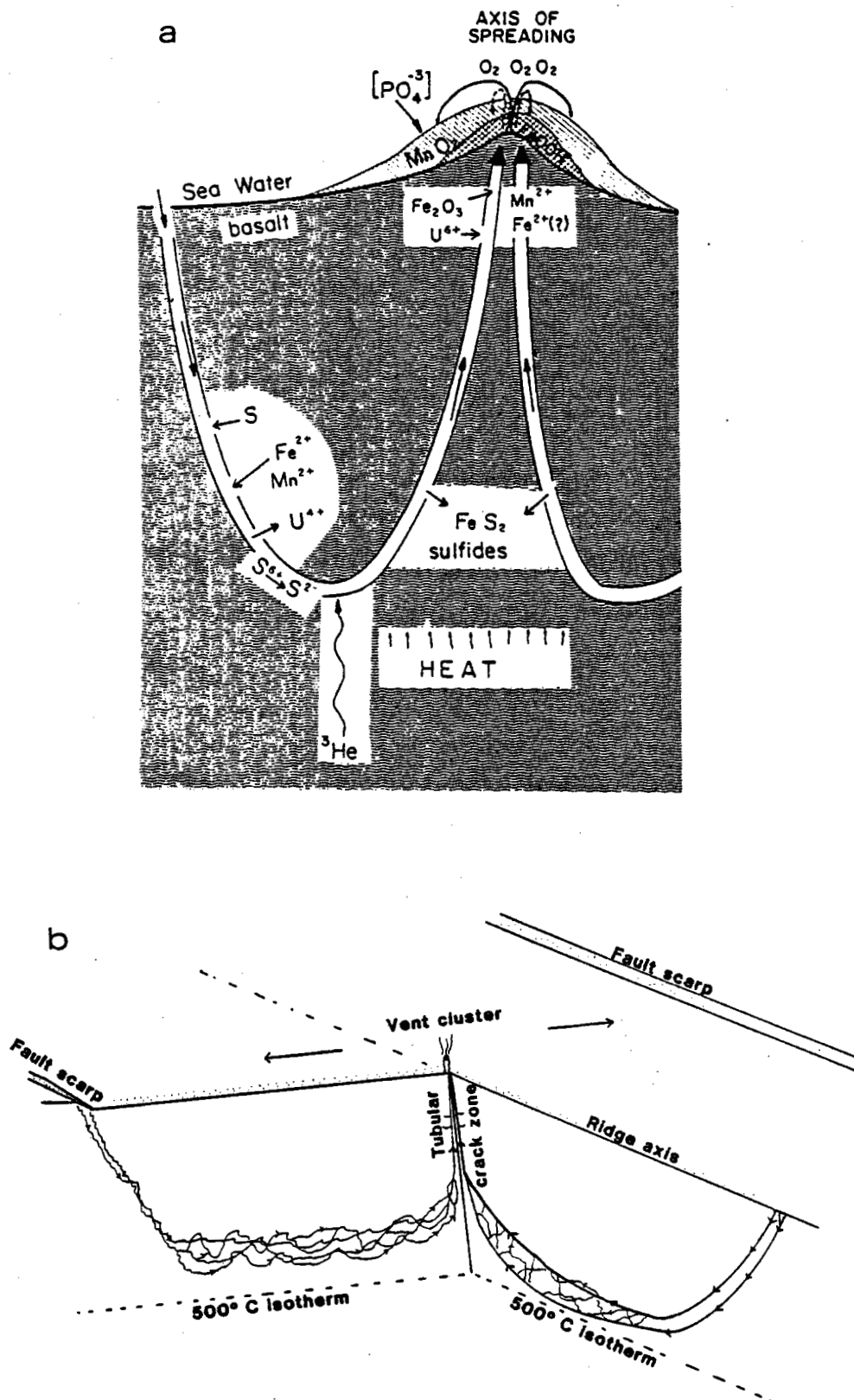


Figure 3-8 : Schémas de circulation hydrothermale.

a. modèle de métallogénèse proposé par Bonatti (1975)

b. modèle de circulation avec une composante axiale  
(Taylor, 1983 et Sleep, 1983).

## D - Conclusion : géochimie des éléments chalcophiles appliquée aux phénomènes hydrothermaux

Les éléments chalcophiles se trouvent à l'état de trace dans les roches ignées ou les roches sédimentaires (de l'ordre de quelques ppm pour l'arsenic et l'antimoine, du ppm pour le germanium et du dixième de ppm pour le sélénium). Seuls les sulfures peuvent être très enrichis et atteindre plusieurs milliers de ppm.

Le germanium se trouve principalement dans la sphalérite tandis que arsenic et antimoine sont contenus dans la pyrite et que le sélénium est associé aux chalcopyrite, pentlandite et pyrrhotite. En général, les roches sédimentaires sont enrichies par rapport aux roches ignées et en particulier les roches siliceuses plutôt que carbonatées

Les espèces les plus mobiles correspondent aux degrés d'oxydation les plus élevées. Elles sont plus solubles avec les alcalins, le calcium et le magnésium mais sont immobilisées par coprécipitation ou adsorption avec les hydroxydes de fer dans des conditions d'acidité faible ou alcaline. Pour l'arsenic, un pH neutre favorise l'adsorption de l'arsénite (As III) alors que l'arséniate (As V) est plus facilement adsorbée à pH 4. De plus, l'adsorption est meilleure à température plus élevée et/ou quand l'oxyde de fer est frais.

Comme le fer ou le manganèse, l'arsenic est remis en solution dans les eaux interstitielles quand le milieu est réducteur et migre jusqu'à readsorption au niveau des zones oxydantes de surface.

## II - PHENOMENES HYDROTHERMAUX

L'hydrothermalisme est défini par le principe selon lequel une eau s'infiltré dans la croûte continentale ou océanique, se réchauffe en profondeur et se charge en éléments minéraux par altération des roches à haute température. En surface, cette circulation d'eau se traduit par des émanations de fluides qui remontent par convection (Fig. 3-8). L'activité hydrothermale continentale est connue depuis des siècles. Elle est parfois appelée géothermalisme.

Quant à l'hydrothermalisme océanique, prévisible depuis l'avènement de la tectonique des plaques (Elder, 1967), il n'a été observé que très récemment lors des campagnes de plongées par submersible sur la dorsale des Galapagos et sur la ride Est Pacifique. Ce phénomène fait actuellement l'objet de nombreuses études dans diverses disciplines.

Le paragraphe qui suit se propose d'aborder le problème sous l'angle de la chimie des différents matériaux subissant les échanges de matières et de

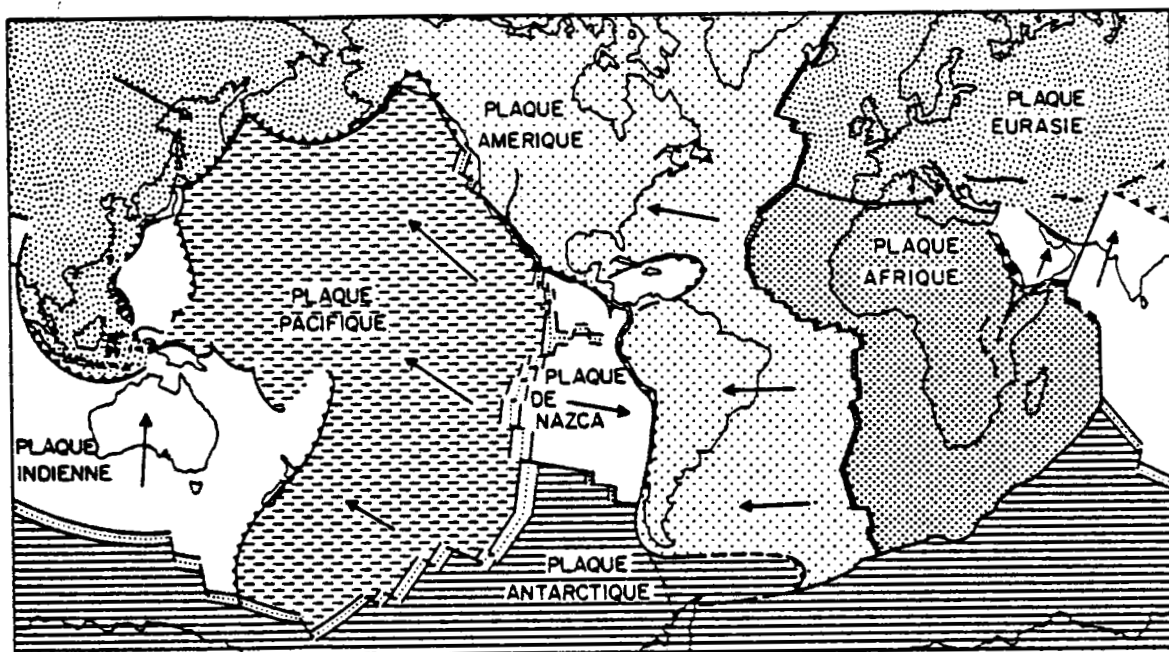


Figure 3-9 : Schéma des sept plaques dans une projection plane (Le Pichon, 1968). Les flèches indiquent les mouvements relatifs par rapport à la plaque Afrique supposée fixe "par convention". Le double trait avec des pointillés indique les dorsales, le trait fléché les zones de subduction.

chaleur qui découlent d'une circulation hydrothermale sous 2600 m de profondeur d'eau (260 bar) et avec des solutions à 35 mg/l de chlorure de sodium.

Auparavant, un rapide exposé du contexte géologique où se situent les phénomènes hydrothermaux est présenté.

## A - Contexte géologique

### 1. Les dorsales médio-océaniques

La théorie de la tectonique des plaques considère la surface de la terre comme un ensemble de grandes plaques rigides en mouvement constant les unes par rapport aux autres (Le Pichon, 1968) (Fig. 3-9). Les plaques sont constituées par la lithosphère océanique se trouvant sous les mers et de grands radeaux plus légers : les continents. Le mouvement des plaques provoque des collisions où la vieille lithosphère disparaît en plongeant dans l'intérieur plastique du manteau terrestre, formant les fosses océaniques profondes. Par contre, la rencontre de deux continents entraîne le soulèvement de chaînes de montagnes. L'écartement de deux plaques permet la formation de nouvelle croûte au niveau des dorsales médio-océaniques. Ces frontières de plaques sont constituées d'une suite de segments de longueurs variées, décalées en échelon par des zones de fractures. Une dorsale est donc le lieu d'accrétion de la croûte océanique et ainsi de l'expansion du fond des océans (Hess, 1962).

La dilatation due à la présence de matériel chaud entraîne une diminution de la densité du matériel mantellique et provoque ainsi une élévation des zones d'intrusion. Les dorsales culminent à des profondeurs comprises entre la surface et 4.5 km au dessous du niveau de la mer. En s'éloignant de l'axe de la dorsale, le matériel plus froid se contracte, s'alourdit et le plancher océanique s'abaisse jusqu'à 5000 m, profondeur moyenne des plaines abyssales.

Les dorsales médio-océaniques sont le siège d'une activité volcanique qui laisse supposer la présence de circulation hydrothermale.

### 2. Les basaltes

Lorsque le magma, roche en fusion à 1100°C, s'épanche à l'axe de la dorsale et arrive au contact de l'eau de mer à 2°C, il se solidifie et crée la nouvelle croûte océanique. La trempe du magma au moment de la remontée permet la formation d'une couche vitreuse à la surface de la lave figée en forme de coussins (en anglais "pillow lava"). A l'intérieur, le refroidissement plus lent permet la cristallisation de minéraux d'aluminosilicates ( $AlSiO_3$ ) qui constituent le basalte.

La composition chimique des basaltes en éléments majeurs présente une remarquable homogénéité tout au long des dorsales océaniques. Avec 50 % de silice et 8 à 10 % de  $FeO$ ,  $MgO$  et  $CaO$ , le basalte est une roche basique.



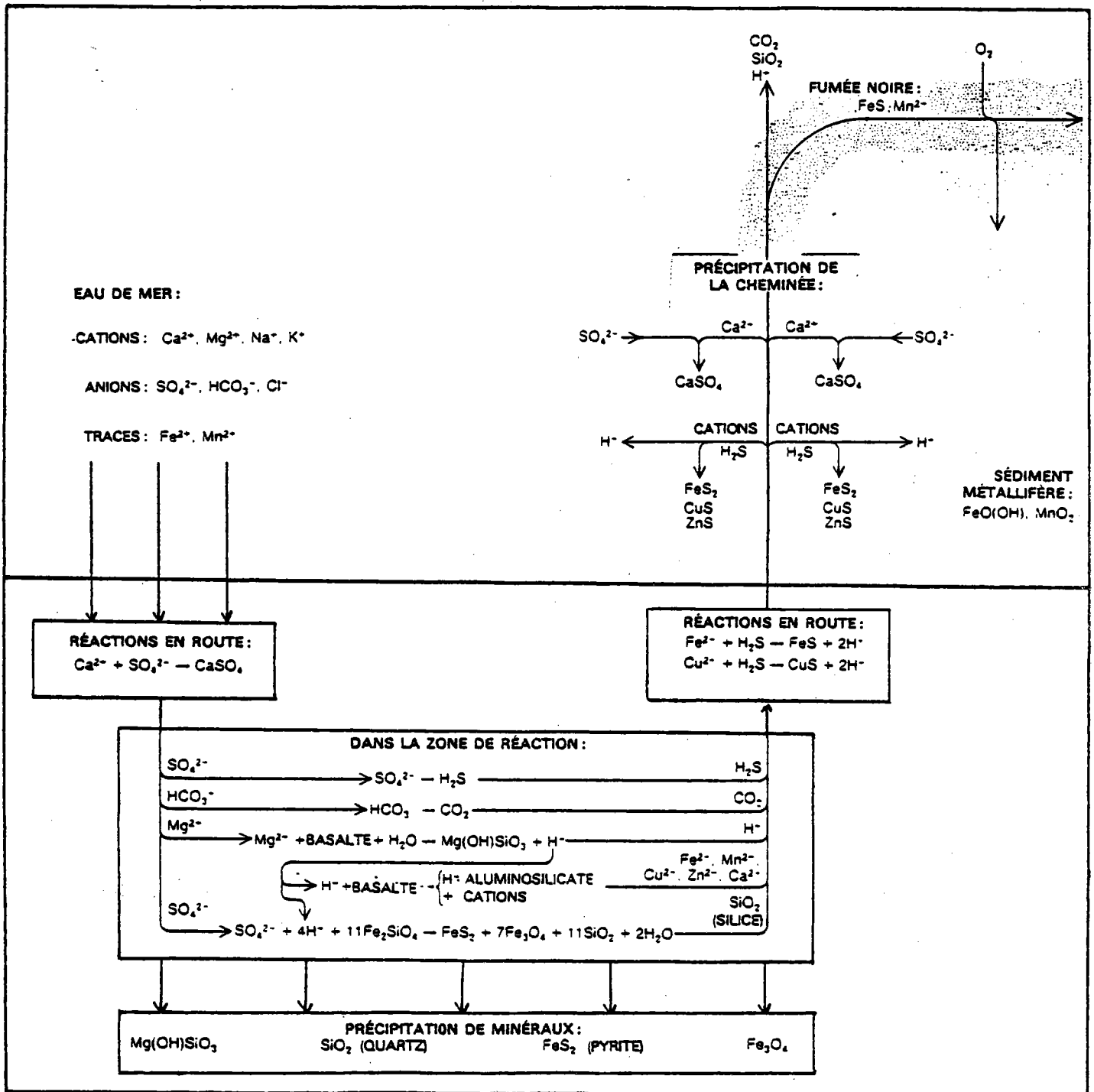


Figure 3-10 : Principales réactions hydrothermales (Edmond et Von Damm, 1983).

L'étude de la composition des basaltes montre l'existence de réactions chimiques avec l'eau de mer après la mise en place de la croûte océanique. De plus, les changements dans la chimie des basaltes altérés sont semblables à ceux observés d'une part dans les roches basaltiques de Reykjanes où circule de l'eau de mer (Tomasson et Krismannottir, 1972) et d'autre part dans les basaltes mis au contact de l'eau de mer à haute pression et haute température au laboratoire pour des réactions expérimentales (Humphris et Thompson, 1978).

#### B - La circulation hydrothermale : interactions eau de mer-basalte

Les conditions nécessaires à l'établissement d'une circulation d'eau de mer dans le basalte sont (1) une roche perméable et/ou fissurée permettant l'entrée d'eau en profondeur (2) une source de chaleur pour entretenir des circuits de convection des fluides (Fig. 3-10).

D'après les expériences d'interactions du basalte avec l'eau de mer réalisées en autoclaves à hautes températures et pressions, les principales réactions seraient :

- la précipitation de l'anhydrite minérale  $\text{CaSO}_4$  par action du calcium avec le sulfate de l'eau de mer
- la combinaison des ions  $\text{Mg}^{2+}$  de l'eau de mer avec le silicate du basalte pour former l'hydrosilicate  $\text{Mg}(\text{OH})\text{SiO}_3$  insoluble dans l'eau
- la libération de protons  $\text{H}^+$  qui rendent la solution acide lors de la formation de l'hydrosilicate qui consomme les ions  $\text{OH}^-$  de l'eau de mer
- la substitution des ions  $\text{Ca}^+$  et  $\text{K}^+$  du basalte par les protons  $\text{H}^+$  qui entraîne une recristallisation
- le dépôt de sulfures de fer et en particulier de pyrite par réaction du sulfate de l'eau de mer avec le fer contenu dans le basalte.

Ces résultats expérimentaux rendent compte des phénomènes observés à l'axe des dorsales dans les sources chaudes océaniques. Cependant, la quantification des échanges de matière et de chaleur mis en jeu manque encore pour expliquer plus précisément le fonctionnement de tels phénomènes.

Les conséquences de la circulation sont une perte en sulfates et magnésium dans le fluide au cours de la descente puis un enrichissement en éléments métallifères lorsque la température devient élevée. La solution est ensuite entraînée vers la surface où elle précipite des sulfures sous forme de cheminées et des hydroxydes par mélange avec l'eau de mer alcaline et oxydante.

#### C - Conclusion

L'approche quantitative peut s'effectuer soit par l'étude directe des panaches créés par les fluides soit par la recherche de leur trace dans les sédiments. Cette dernière méthode fait l'objet du travail présenté.

Type de sédiment	Fe %	Mn %	Cu ppm	Zn ppm	Ref.
<b>Argiles pélagiques</b>					
Océan Pacifique	5.9	0.5	317	150	(1)
Océan Atlantique	9.0	0.4	115	129	(2)
<b>Sédiments métallifères</b>					
ride Est Pacifique					
12 - 14°S crête	18.0	6.0	730	380	(3)
flancs	10.5	3.0	960	290	"
11°S crête	14.8	8.1	709	293	(4)
flancs	4.7	1.6	500	133	"
19 - 21°S flancs	28.1	9.1	1280	390	(5)
18°30'S crête	18.9	5.7	1010	300	(6)
nord de 10°S	6.0	1.4	558	301	(7)
10 - 25°S	30.2	9.9	1450	594	"
fosse de Bauer					
	15.8	5.7	1171	413	"
	18.2	5.7	1100	600	(8)
ride Atlantique					
45°N	9.6	0.5	399	228	(9)
36°N	10.7	0.6	292	172	(2)

Tableau 3-2 : Comparaison des argiles des grands fonds et des sédiments métallifères. Les teneurs sont exprimées sur la fraction décarbonatée.

- (1) Lange, 1974
- (2) Scott, 1979
- (3) Bostrom et Peterson, 1969
- (4) Dymond et Veeh, 1975
- (5) Marchig et Gundlach, 1982
- (6) Backer et al, 1985
- (7) Heath et Dymond, 1977
- (8) Sayles et Bischoff, 1973
- (9) Horowitz et Cronan, 1977.

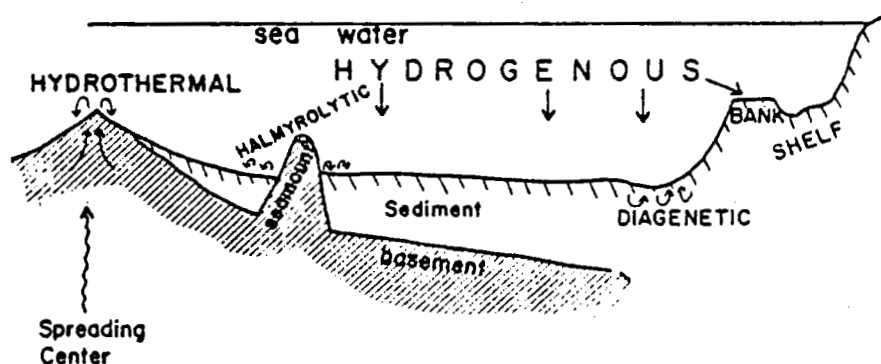


Figure 3-11 : Schéma d'illustration des quatre types de sédiments métallifères sur le plancher océanique (Bonatti, 1975).

### III - ELEMENTS CHALCOPHILES DANS LES SEDIMENTS

#### A - Les différents types de sédiments océaniques

Dans ce travail, les sédiments océaniques sont classés en trois catégories :

- les sédiments pélagiques ou biogènes formés essentiellement par dépôt de faune pélagique
- les sédiments terrigènes constitués de matériel érodé de la surface des continents. Le terme hémipélagique désigne des "sédiments dans lesquels plus de 25 % de la fraction supérieure à 5  $\mu$ m est d'origine terrigène, volcanique ou néritique. Ils sont rencontrés surtout près de la marge continentale et de la plaine abyssale adjacente"(Glossary of Geology)
- les sédiments métallifères riches en Fe et Mn et pauvres en Al (Bostrom, 1966).

Une comparaison des argiles pélagiques et de divers sédiments métallifères est proposée dans la Tableau 3-2.

Plusieurs termes sont utilisés pour désigner les sédiments métallifères. Bonatti (1975) propose une classification des dépôts métallifères sous marins selon leur origine (Fig. 3-11). Il distingue :

- les dépôts hydrogénétiqes formés par précipitation lente à partir de l'eau de mer approvisionnée principalement par le lessivage des continents. Ils sont situés dans les zones à faible taux de sédimentation comme les plaines abyssales
- les dépôts diagénétiques produits par remobilisation des métaux au cours de la diagénèse des sédiments marins. Ils se rencontrent dans les zones hémipélagiques avec un fort taux de précipitation de matière organique. Des conditions réductrices s'établissent en profondeur dans la colonne sédimentaire. Certains métaux (manganèse en particulier) sont dissouts dans la zone réductrice, mobilisés par diffusion et advection et se redéposent dans la zone oxydante de surface
- les dépôts hydrothermaux rencontrés dans des zones tectoniquement actives du plancher océanique comme les centres d'expansion et associés à une activité éruptive ou hydrothermale
- les dépôts halmyrolitiques provoqués par la réaction à basse température (halmyrolise) de solides (principalement le basalte) avec l'eau de mer. Ces dépôts sont surtout importants dans les zones de monts sous marins volcaniques. Les réactions provoquent une mise en solution de métaux dans l'eau de mer et une précipitation consécutive de ces métaux sur le plancher océanique.

Zone géographique	As ppm	Moyenne As ppm	nombre sédiments	Ref.
<b>Océan Atlantique</b>				
25°N	11 - 26	18	5	(1)
45°N	48 - 361	174	16	(2)
vallée médiane	199 - 361	265	4	"
crêtes et hauts-plateaux	48 - 289	144	12	"
15°30'N à 58°N	2 - 104	20	30	(3)
10 - 20 °W	2 - 19	8	6	"
20 - 50 °W	4 - 104	29	16	"
50 - 70 °W	4 - 22	11	8	"
56°N crête	123		1	(4)
45°N vallée axiale		87	3	"
crêtes et hauts plateaux		10	7	"
<b>Océan Pacifique</b>				
transversale à la ride Est				
Pacifique entre 12 et 14°S	23 - 455	153	21	(1)
ride des Galapagos	2 - 30 *	8 *	21	(5)
ride Est Pacifique 4°S		4 *	4	"
10°S		30 *	6	"
13 à 21°S		86 *	15	"
18°30'S	354 - 519	426	6	(6)
45 à 63°S	3 - 30	10	16	(1)
<b>Océan Indien</b>				
Mer Rouge	6 - 86	19	23	"
	105		1	"
Nodules du Pacifique	65 - 200	123	18	(7)
Sédiments associés	5 - 100	27.5	18	"
Nodules DOMES site A	6 - 110			(8)
hauts plateaux		82	17	"
vallée		28	49	"

Tableau 3-3 : Arsenic dans les sédiments métallifères de surface et les nodules océaniques. Les valeurs sont données sur la fraction décarbonatée sauf les concentrations marquées d'un astérisque.

- (1) Bostrom et Valdès, 1969
- (2) Cronan, 1972
- (3) Neal et al, 1979
- (4) Grousset et Donard, 1984
- (5) Kuzendorf et al, 1985
- (6) Marchig et al, 1986
- (7) Calvert et Price, 1977
- (8) Calvert et Piper, 1984.

D'autres auteurs (Marchig, 1978 ; Hoffert, 1980 ; Gundlach et Marchig, 1982 ; Marchig et Gundlach, 1982) proposent deux modes de formation des sédiments métallifères soit par précipitation d'hydroxydes de fer et de manganèse à partir des solutions hydrothermales ou de l'eau de mer, soit par dissolution des tests de carbonates.

A propos des sédiments d'origine hydrothermale étudiés dans la suite, ils sont issus soit de la précipitation à partir des fluides hydrothermaux de particules de sulfure et d'hydroxydes, soit de l'oxydation des cheminées de sulfures devenues inactives et altérées par le contact avec l'eau de mer (Fournier-Germain, 1986).

En réalité, les sédiments rencontrés dans le milieu naturel sont rarement le résultat d'un seul de ces processus et chaque échantillon contient en général un mélange d'apports détritiques, biogénétiques, hydrogénétiques et hydrothermaux. Selon la proximité d'un continent ou d'une dorsale active chacune de ces fractions sera plus ou moins importante.

## B - Origine de l'arsenic dans les sédiments

### 1. Historique

Déjà Onishi et Sandell (1955) signalent un excès dans la balance entre les apports détritiques par érosion des continents et la masse d'arsenic présente dans les sédiments océaniques. Pour expliquer cet enrichissement du matériel sédimentaire par rapport aux roches ignées, ils proposent l'existence de sources thermales et d'exhalations riches en arsenic s'échappant de l'intérieur de la terre. Horn et Adams (1966), par un calcul de bilan géochimique, arrivent à la même conclusion à savoir que l'arsenic contenu dans les sédiments marins ne peut provenir seulement du lessivage des continents.

Bostrom et Valdès (1969) montrent que les sédiments des dorsales sont enrichies en arsenic par rapport aux plaines abyssales. Ils en concluent que l'excès d'arsenic nécessaire pour équilibrer le bilan géochimique se situe au niveau des dorsales océaniques actives où pourraient se trouver les sources chaudes imaginées par Onishi et Sandell (1955).

De nombreux auteurs ont mesuré par la suite des concentrations élevées en arsenic dans des sédiments prélevés sur les dorsales (Cronan, 1972 ; Rydell et al., 1974 ; Neal et al., 1979 ; Grousset et Donard, 1984 ; Kuzendorf et al., 1984/85 ; Marchig et al., 1986) ou associés à un volcanisme sous-marin (Varnavas et Cronan, à paraître) (Tableau 3-3).

## 2. Processus d'enrichissement

Selon Cronan (1972), les sédiments présents sur les dorsales actives résulteraient d'une activité hydrothermale sous-marine associée à la génération d'un nouveau plancher océanique. Les grandes variations de concentration observées (193 à 361 ppm) reflèteraient non seulement différents degrés de dilution du matériel ferrugineux par les apports terrigènes mais surtout des variations de composition des solutions hydrothermales ou plutôt des précipitations sélectives de divers constituants de la solution pendant le mélange avec l'eau de mer.

## 3. Origine de l'arsenic

Neal et al. (1979) observent que l'arsenic dans les sédiments est associé à la phase ferrugineuse dans des proportions semblables à celles mesurées dans les nodules de ferromanganèse ( $As/Fe \# 11 \cdot 10^{-4}$ ) et en déduisent une origine identique à partir de l'eau de mer. L'arsenic d'origine détritique correspondrait à une concentration de 1.7 ppm égale à l'abondance crustale. Les sédiments métallifères sont enrichis en arsenic ( $As/Fe \# 20-50 \cdot 10^{-4}$ ). Neal et al. (1979) ne réfutent pas une contribution hydrothermale mais proposent une origine dans l'eau de mer. Ils suggèrent que les hydroxydes de fer d'origine hydrothermale entraînent plus efficacement l'arsenic de l'eau de mer que les phases ferrugineuses (goethite) des sédiments profonds ou des nodules expliquant ainsi l'enrichissement sur les dorsales.

Selon Neal et al. (1979), l'origine principale de l'arsenic dans les sédiments serait l'eau de mer mais il reste à préciser les voies empruntées pour ce cycle et à vérifier que les sources ne sont pas enrichies.

## C - Comportement de l'antimoine et du sélénium dans les sédiments

### 1. Antimoine

Onishi et Sandell (1955) indiquent un comportement semblable pour l'arsenic et l'antimoine. Aussi, Bostrom et Valdès (1969) prévoient que l'antimoine devrait être enrichi sur les dorsales ce que confirment les travaux de Gurvich et al. (1976), Marchig et al. (1982), Grousset et Donard (1984) et Varnavas et Cronan (à paraître).

Gurvich et al. (1976) supposent que l'augmentation des teneurs en antimoine dans les sédiments métallifères s'explique par une coprécipitation ou une adsorption sur les hydroxydes de fer et de manganèse. Le rapport  $Sb/Fe$  dans les roches de la croûte océanique est d'environ  $1/67\ 000$  alors que le même rapport dans les sédiments métallifères est supérieur à  $1/10\ 000$ . Justement, les rapports  $As/Sb$  similaires dans l'eau de mer et dans les sédiments suggèrent une même origine pour l'arsenic et l'antimoine dans les sédiments métallifères à partir de l'eau de mer.

## 2. Sélénium

Dans des sédiments terrigènes de la côte est du Japon contenant des matériaux volcaniques, les concentrations varient entre 0.6 et 1.6 ppm tandis que dans les argiles brunes profondes, les teneurs ne dépassent guère 0.2 ppm (Sokolova et Pilipchuk, 1973). Ces variations sont interprétées par une modification des conditions d'oxydoréduction. Le sélénium serait très mobile dans des milieux oxydants d'où les faibles valeurs dans les argiles et presque complètement immobile dans des milieux réducteurs comme les sédiments côtiers riches en matière organique.

De plus, des corrélations sont observables entre le carbone organique et le sélénium même dans les couches superficielles des carottes tandis qu'une corrélation s'établit avec la pyrite dans les couches plus profondes (Fig. 3-12).

Les nodules contiennent en moyenne de 0.4 à 0.8 ppm de sélénium et les sédiments associés environ 0.2-0.3 ppm (Sokolova et Pilipchuk, 1973).

### D - Les traceurs de l'hydrothermalisme dans les sédiments

#### 1. Les critères sédimentologiques

Pour distinguer sédiments métallifères d'origine diagénétique ou hydrothermale, Marchig (1978) propose la détermination des taux de sédimentation. En effet, les sédiments métallifères hydrothermaux se déposent plus rapidement. Malheureusement, cette méthode n'est pas toujours applicable étant donné les faibles épaisseur de sédiments à proximité des axes d'accrétion.

Des critères minéralogiques sont employés aussi. L'enrichissement en zeolithe ou la bonne cristallisation des goethites semblent caractériser une origine hydrothermale des sédiments métallifères (Hoffert, 1980 ; Marchig et Gundlach, 1982 ; Gundlach et Marchig, 1982).

#### 2. Les critères géochimiques

Pour différencier, par leur composition chimique, l'origine des sédiments métallifères, Marchig et al. (1982) ont comparé les différences de corrélation de P/Y et de Cr/Zr, de distribution des terres rares et de teneurs en arsenic. Dans le cas des sédiments d'origine hydrothermale, les rapports Y/P et Cr/Zr sont plus faibles, la distribution des terres rares montre une anomalie négative en Ce plus importante et la concentration absolue en terres rares est plus faible.



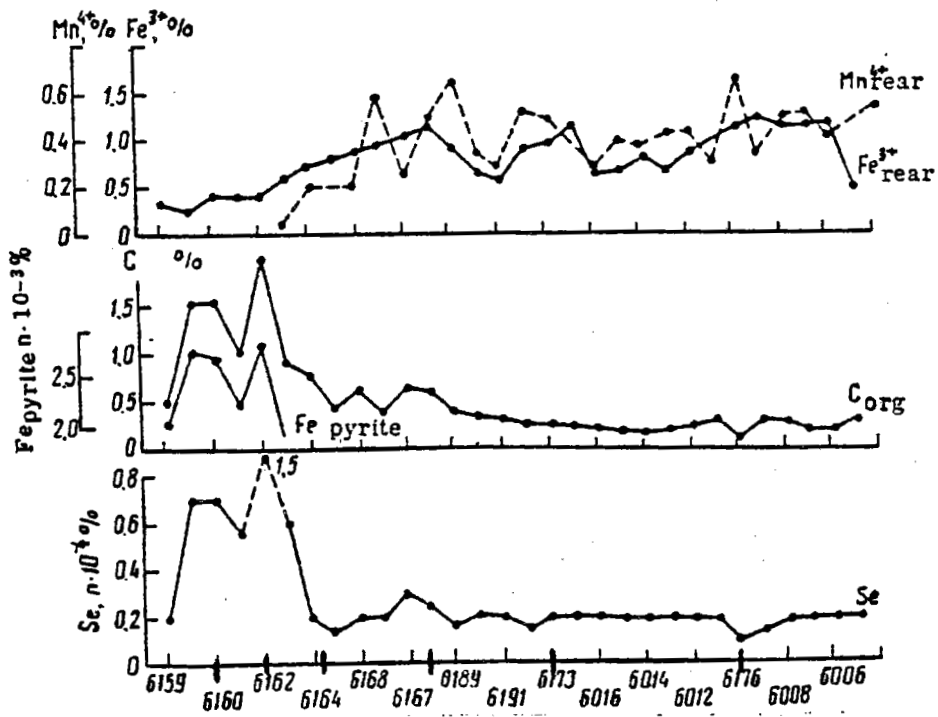


Figure 3-12 : Distribution du sélénium et autres composants dans les sédiments de surface situés le long d'une ligne entre le Japon et les îles Hawaïennes.

Selon Bienvenu (1987), Y et Zr sont appauvris de 90 % par rapport aux shales dans les dépôts hydrothermaux proches des zones d'émission puis les concentrations s'accroissent quand on s'éloigne de l'axe. Du fait de leur faible concentration (quelques ppm), il est difficile de l'utiliser comme traceur.

Au contraire, l'arsenic présente des teneurs beaucoup plus élevées dans les sédiments d'origine hydrothermale. La comparaison des concentrations en arsenic dans les sédiments diagénétiques et hydrothermaux (Tableau 3-4) permet de fixer un seuil de 100 ppm à partir duquel les échantillons sont d'origine hydrothermale (Marchig et al., 1982).

Type de sédiment	As ppm	nombre sédiments	Sb ppm	nombre sédiments
sédiment océanique profond	3 ± 0.3	3	2.8 ± 0.8	3
sédiment métallifère diagénétique	31 ± 33	5	2.1 ± 0.2	6
sédiment de la dépression de Bauer	23 ± 1	2		
sédiment hydrothermal ride Est Pacifique	157 ± 12	4	2.5 ± 0.9	6
mer Rouge	153 ± 94	10	7 ± 4	3

Tableau 3-4 : Comparaison des teneurs en arsenic et antimoine dans les différents types de sédiments métallifères. La méthode d'analyse est l'absorption atomique avec génération d'hydrure (Marchig et al., 1982).

#### IV - CONCLUSION : ARSENIC EN TANT QUE TRACEUR DE L'HYDROTHERMALISME DANS LES SEDIMENTS

D'après Marchig et al. (1982), la mesure de l'arsenic semble une méthode simple d'identification de l'origine des sédiments hydrothermaux. Des teneurs supérieures à 100 ppm seraient significatives d'une origine hydrothermale. Les variations d'arsenic dans les sédiments sont en général corrélées avec le fer.

La valeur du rapport As/Fe indiquerait une origine plutôt hydrogénétique ou hydrothermale (Neal et al., 1979).

Le comportement de l'arsenic pendant la diagénèse des sédiments montre qu'il ne sera pas un traceur de l'hydrothermalisme dans des conditions réductrices puisqu'il est alors remis en solution dans les eaux interstitielles (Farmer et Lovell, 1986). Par contre, en milieu oxydant, il ne semble pas y avoir de remobilisation au cours de la diagénèse et, dans ce cas, l'arsenic pourra enregistrer les événements hydrothermaux dans la colonne sédimentaire.

**CHAPITRE QUATRIEME****ARSENIC ET SELENIUM DANS L'EAU DE MER  
ET  
LES FLUIDES HYDROTHERMAUX**

Pour mieux comprendre les processus intervenant lors du mélange des fluides avec l'eau de mer. L'étude bibliographique suivante présente des informations sur les teneurs et le comportement de l'arsenic et du sélénium dans la colonne d'eau et dans les fluides hydrothermaux. Les résultats d'arsenic et de sélénium dans la colonne d'eau obtenus au laboratoire complètent cette étude.

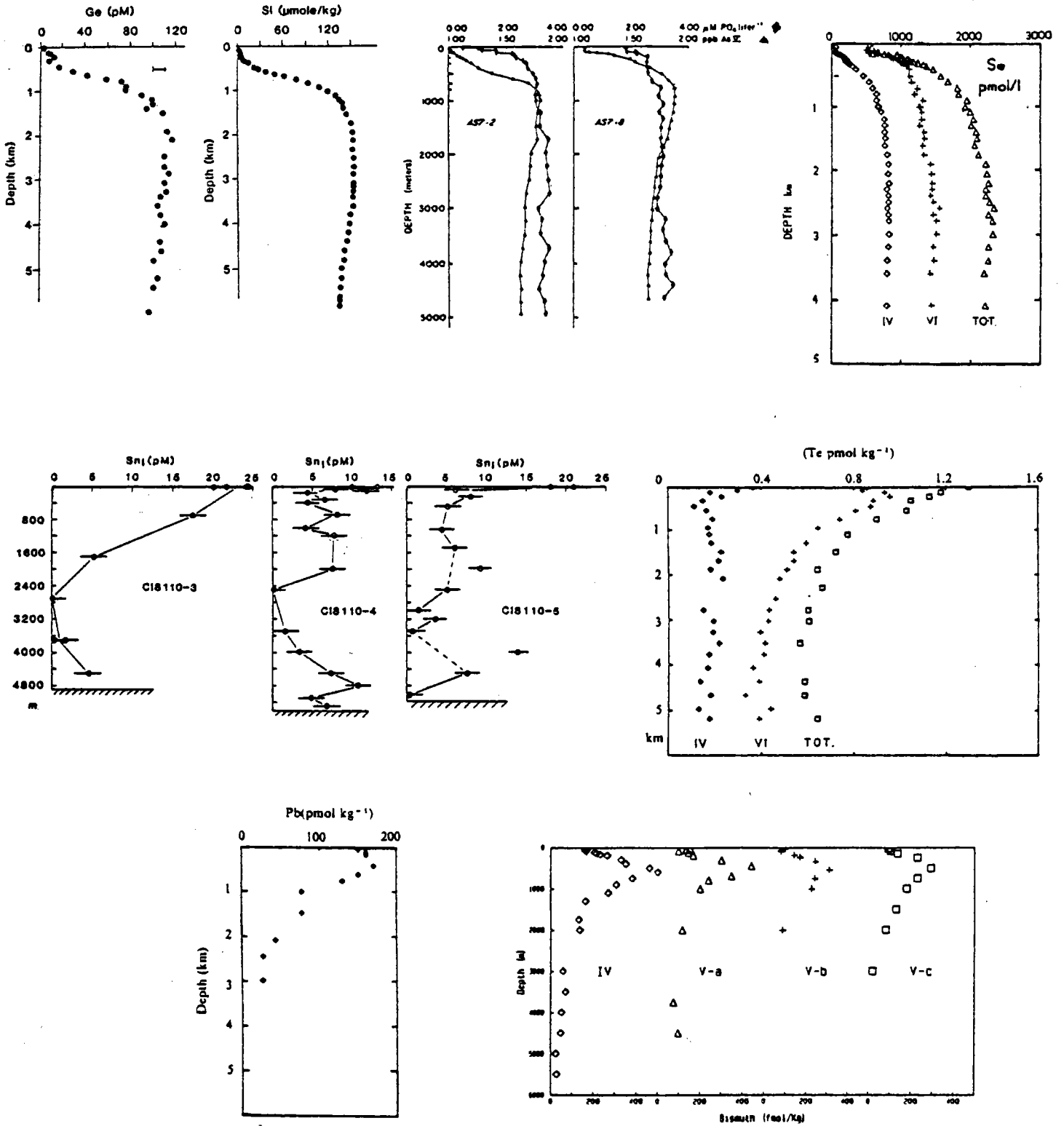


Figure 4-1 : Profils dans la colonne d'eau des éléments chalcophiles.

Ge, Si : Froelich et Andreae, 1981  
 As,  $\text{PO}_4$  : Andreae, 1979  
 Se : Measures et al., 1983  
 Sn : Byrd et Andreae, 1982  
 Te : Lee et Edmond, 1985  
 Pb : "  
 Bi : Lee et al., 1985/86.

## I - LA COLONNE D'EAU

Depuis une dizaine d'années, de nombreux auteurs étudient le comportement géochimique des éléments chalcophiles dans l'eau de mer et les eaux naturelles. Une première partie sera consacrée à la synthèse des principaux résultats mis en évidence par ces auteurs. Dans la seconde partie, seront présentées les mesures d'arsenic et de sélénium dans la colonne d'eau obtenues pour des profils prélevés à l'aplomb de la dorsale de l'Atlantique Nord.

### A - Comportement des éléments chalcophiles

#### 1. Présence simultanée sous plusieurs degrés d'oxydation

Andreae (1979) trouve l'arsenic dans l'eau de mer sous forme d'arsénite (III) et d'arséniate (V) (Fig. 4-1). La forme oxydée est prépondérante mais la présence d'arsénite en eaux profondes, contraire aux prévisions thermodynamiques, met en évidence un important facteur cinétique qui empêche d'atteindre l'équilibre d'oxydoréduction. De même, l'antimoine présente les deux degrés d'oxydation (III) et (V) (Andreae, 1983).

D'après les calculs thermodynamiques, le sélénium (IV) ne peut exister dans l'eau de mer. Or, dans les eaux côtières et océaniques, les deux espèces (IV) et (VI) du sélénium sont présentes (Sugimura et al., 1976). Le sélénite (IV) provient probablement de la réduction biologique et du transport vertical du séléniate (VI) et les deux espèces coexistent dans le milieu marin parce que la cinétique d'oxydation du sélénium (IV) est sans doute très lente (Measures et al., 1980) (Fig. 4-1). Cutter et Bruland (1984) déterminent un sélénium au degré d'oxydation (-II) dans les particules en suspension.

Le comportement du tellure est comparable puisqu'il existe sous les degrés d'oxydation (IV) et (VI) (Lee et Edmond, 1985) (Fig. 4-1). Cependant, le tellure (VI) se présente plutôt sous forme  $[\text{Te}(\text{OH})_4]$  alors que le sélénium donne un oxyanion  $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ .

#### 2. Existence de formes organométalliques

Dans certains microorganismes une biométhylation peut avoir lieu pour l'arsenic (Andreae et Klumpp, 1979), ou le sélénium (Chau et al., 1976). Des formes méthylées ont été détectées dans les estuaires et les océans pour l'antimoine (Andreae, 1983), l'arsenic (Braman et Foreback, 1973), le germanium (Lewis et al., 1985), et l'étain (Byrd et Andreae, 1982).

Selon Andreae (1978), l'arsenic existe sous forme mono- et di-méthylée dans les eaux de la zone photique et la distribution des composés méthylés de l'arsenic se corrèle au profil de phytoplancton dans la colonne d'eau.

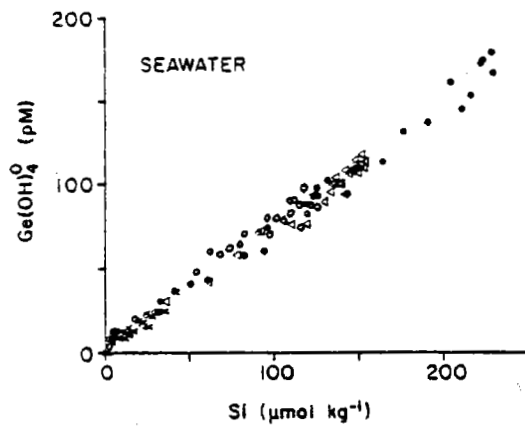


Figure 4-2 : Corrélation entre le germanium et la silice pour les différentes zones océaniques : Mer de Bering (rond noir), Pacifique Nord Ouest (triangle blanc), Antarctique (rond blanc) et Atlantique Nord (croix).  
La droite de corrélation obtenue est la suivante :  
 $Ge(pM) = 0.69 Si(\mu M) + 3.8$  avec  $r^2 = 0.988$  et  $n = 122$   
Froelich et al. (1985).

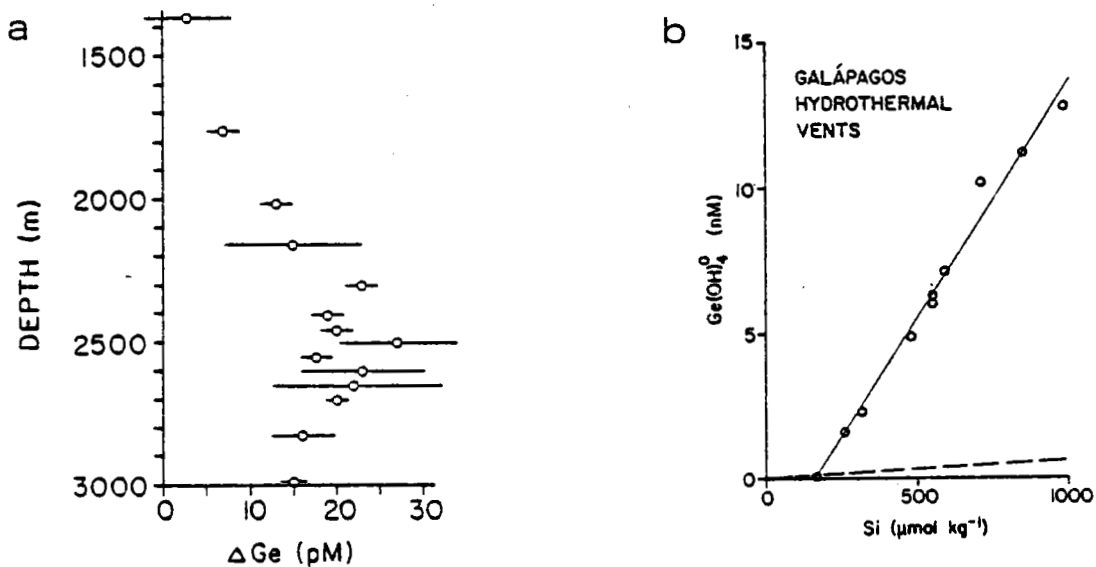


Figure 4-3 : Germanium traceur de l'hydrothermalisme dans la colonne d'eau (Froelich et al., 1985).

a. Profil d'un panache de germanium hydrothermal au-dessus de la ride Est Pacifique à 20°S, station TT-154-017. Ge est la concentration de germanium en excès selon :  $Ge = Ge_m - Ge_b$

$Ge_m$  est la concentration mesurée

$Ge_b$  est la concentration calculée à partir de la relation avec la silice :

$$Ge_b = 0.71 \cdot 10^{-6} Si_m + 3.8$$

Les barres horizontales représentent la gamme des valeurs obtenues dans les duplicatas.

b. Corrélation entre le germanium et la silice dans les eaux hydrothermales provenant de deux sites sur la dorsale des Galapagos ("Rose Garden" et "Mussel Beds"). La droite de corrélation donne un rapport Ge/Si de  $16 \cdot 10^{-6}$  alors que le même rapport dans la colonne d'eau ne vaut que  $0.7 \cdot 10^{-6}$  (trait pointillé).

Le méthylgermanium est conservatif et les mono- et di-méthylgermanium sont corrélés à la salinité (Lewis et al., 1985).

### 3. Corrélation des formes inorganiques avec les sels nutritifs

L'arsenic montre une bonne corrélation avec les phosphates (Fig. 4-1) et silice (Burton et al., 1983). Le sélénium présente des profils similaires à la fois à celui des silicates et des phosphates (Fig. 4-1). Pour chaque profil, il est possible d'établir une équation reliant une forme du sélénium à la silice et aux phosphates et de calculer des droites de corrélation entre Se (IV) et  $\text{SiO}_2$  d'une part et entre Se (VI) et  $\text{PO}_4^{3-}$  d'autre part (Measures et Burton, 1980 ; Measures et al., 1980 ; Measures et al., 1983).

La corrélation Ge-Si est parfaitement nette dans plusieurs zones océaniques très différentes (Froelich et Andreae, 1981). Il a été établi une droite de corrélation standard (Fig. 4-2) donnant un rapport Ge/Si de  $0.7 \cdot 10^{-6}$  qui correspond au rapport dans les rivières ou les granits continentaux. Les organismes siliceux incorporent le germanium en tant que constituant à l'état de trace dans l'opale biogénique (Froelich et al., 1985)

### 4. Origine atmosphérique

Le plomb, le tellure et l'étain sont les trois métaux les plus enrichis dans les particules atmosphériques par rapport à la croûte terrestre. La quantité de plomb et d'étain mobilisée par l'homme excède 10 fois la production due à l'érosion (Byrd et Andreae, 1982). La source principale de bismuth dans les océans semble l'apport éolien sans doute d'origine volcanique bien qu'un apport anthropogénique soit probable dans l'Atlantique Nord (Lee et al., 1985/86).

Les profils de plomb, d'étain, de tellure et de bismuth montrent un appauvrissement constant avec la profondeur, caractéristique d'un apport superficiel (Fig. 4-1).

### 5. Origine hydrothermale

Le rapport Ge/Si est plus grand dans le cas de l'altération hydrothermale de la croûte océanique que pour le lessivage des roches continentales (Froelich et al., 1985). Des anomalies de germanium sont ainsi observées dans la colonne d'eau au-dessus de la dorsale océanique du Pacifique Est entre 12 et 20°S (Fig. 4-3) (Mortlock et Froelich, 1986). Les sources hydrothermales de 21°N, toujours sur la dorsale Est Pacifique, sont enrichies environ 1500 fois en germanium par rapport à l'eau de mer, ce qui correspond à un rapport Ge/Si de  $16 \cdot 10^{-6}$  au lieu de  $0.7 \cdot 10^{-6}$ . Dans les solutions hydrothermales d'Islande, ce rapport atteint 100 à  $300 \cdot 10^{-6}$ .



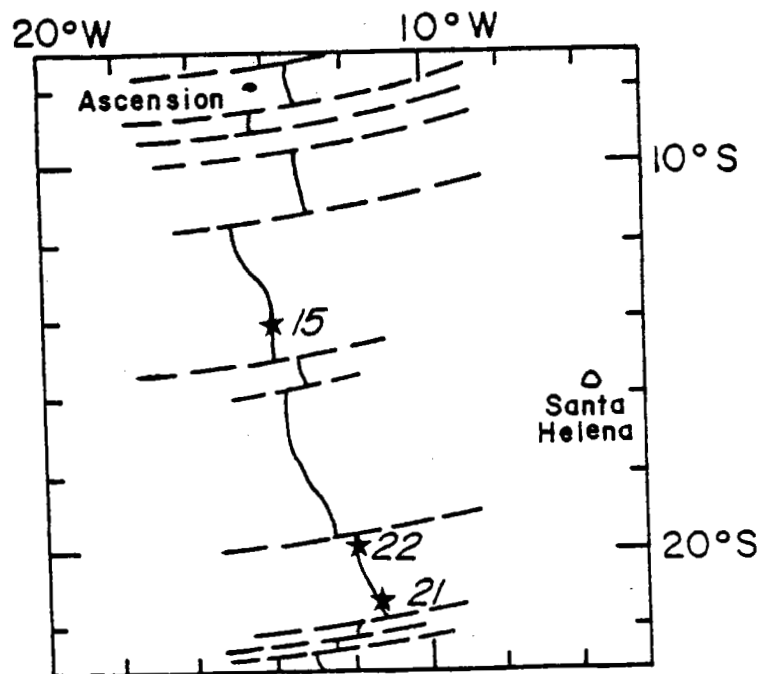
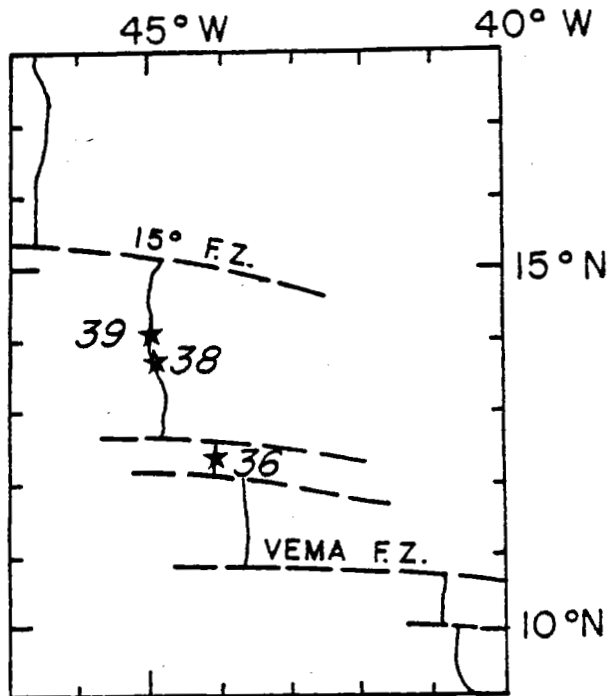


Figure 4-4 : Localisation des profils dans la colonne d'eau prélevés pendant la mission Hydras (Bougault, non publié).

Mortlock et Froelich (1986) tentent d'expliquer ces variations du rapport Ge/Si par une modification du comportement du germanium dans un contexte hydrothermal qui deviendrait chalcophile. Ainsi, les silicates qui précipitent n'entraînent pas le germanium qui s'associe plutôt aux sulfures et les solutions hydrothermales possèdent des rapports Ge/Si plus élevés.

Les fluides hydrothermaux prélevés à 21°N sont enrichis en arsenic et en sélénium d'un facteur 10 à 20 seulement par rapport à l'eau de mer (Von Damm et al., 1985a). Les fluides provenant du bassin de Guaymas, qui traversent une couche de sédiments, présentent des teneurs en arsenic plus élevées qu'à 21°N (jusqu'à 40 fois la concentration en arsenic de l'eau de mer) suggérant un apport supplémentaire d'arsenic par des réactions secondaires du fluide avec les sédiments (Von Damm et al., 1985b).

#### 6. Conclusion : As, Se et Ge dans la colonne d'eau

L'arsenic, bien que présent sous les formes (III) et (V), se trouve principalement au degré d'oxydation (V) dans la colonne d'eau surtout au delà de 1000 m de profondeur où la forme (III) représente moins de 1 % de l'arsenic total. L'arsenic présente un profil type "sels nutritifs" avec des teneurs faibles (1.5 ppb ou 20 nM) en surface et qui croissent légèrement avec la profondeur jusqu'à 1000 m environ puis restent stables (1.8 ppb ou 24 nM).

Le sélénium existe sous les deux degrés d'oxydation (IV) et (VI) dans toute la colonne d'eau. La forme (VI) est prépondérante puisque les teneurs varient de 500 en surface à plus de 1200 pM (0.09 ppb) au delà de 1000 m alors que le Se (IV) non détecté en surface atteint seulement 600 pM (0.05 ppb) à partir de 1000 m dans l'Océan Pacifique (500 pM dans l'Océan Atlantique).

Les anomalies de concentration en germanium permettent de détecter dans la colonne d'eau la trace d'une activité hydrothermale. Au contraire, l'arsenic et le sélénium ne sont pas suffisamment enrichis dans les fluides hydrothermaux pour espérer observer des anomalies dans la colonne d'eau. Des mesures ont été effectuées pour confirmer cette observation. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

### B - Résultats d'analyse d'arsenic et de sélénium dans la colonne d'eau au-dessus de la dorsale Atlantique

#### 1. Les échantillons

Au cours de la campagne Hydras du N/O Akademik Boris Petrov, six profils dans la colonne d'eau ont été prélevés à l'aplomb de l'axe de la dorsale Atlantique (Fig. 4-4) à l'aide d'une rosette équipée d'une bathysonde. Les échantillons ont été conservés un an dans des bouteilles en pyrex avec des

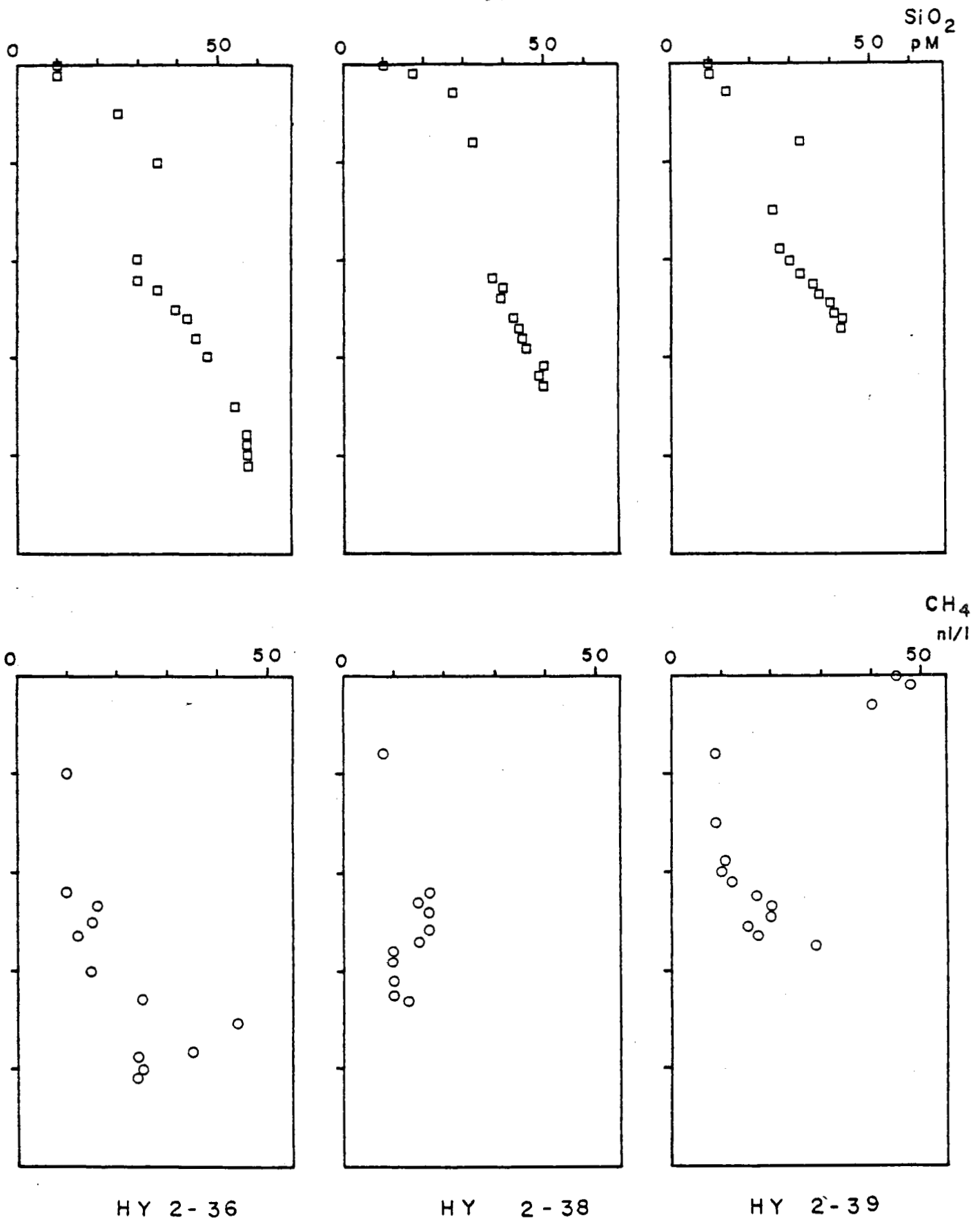


Figure 4-5 : Profils de silice et de méthane dans la colonne d'eau (Charlou et al., à paraître).

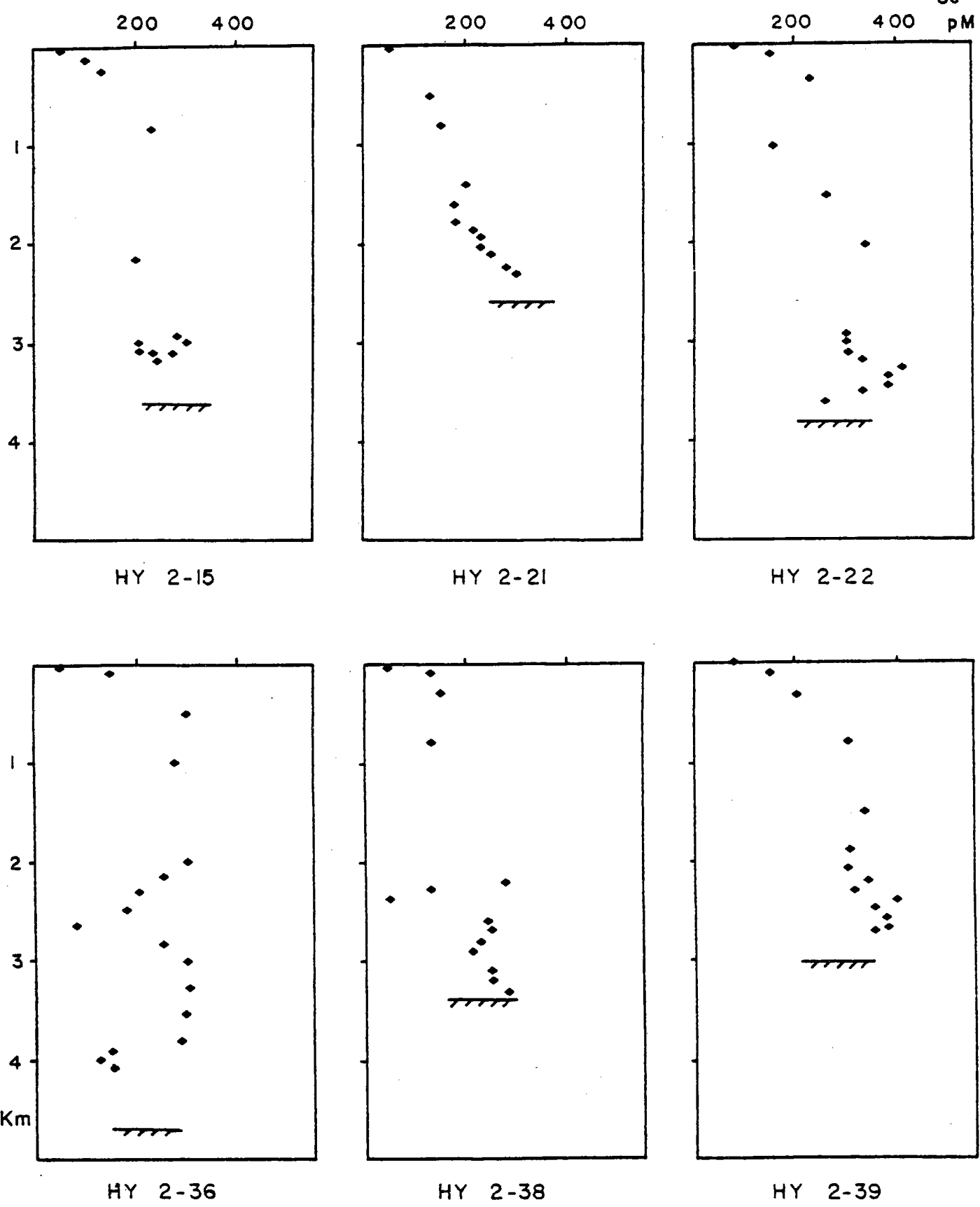


Figure 4-6 : Profils de sélénium IV dans la colonne d'eau.

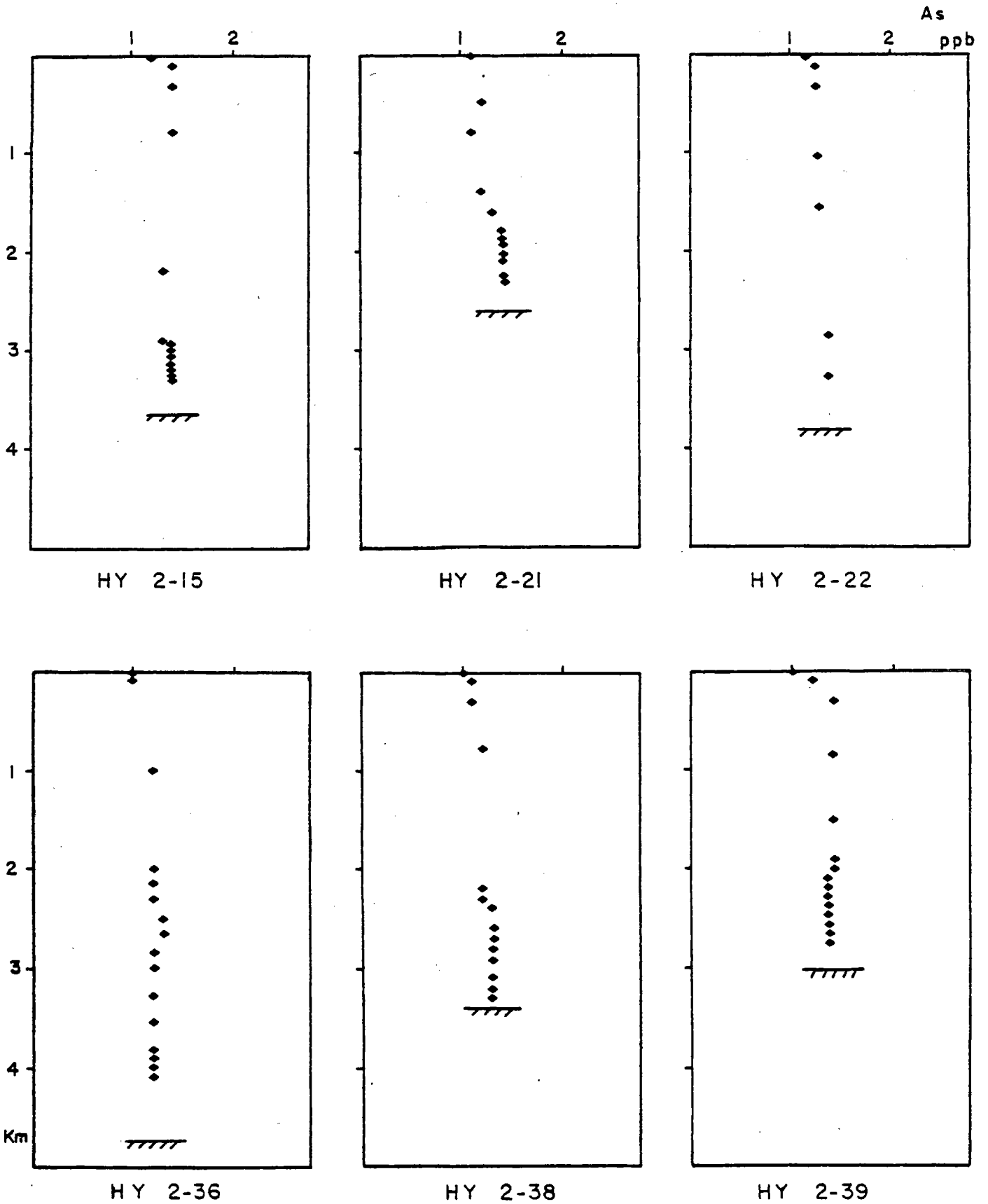


Figure 4-7 : Profils d'arsenic V dans la colonne d'eau.

bouchons en Teflon après acidification à pH 1.8 environ par 2 ml d'acide chlorhydrique concentré par litre d'eau de mer.

## 2. Les résultats d'arsenic et de sélénium

Les mesures d'arsenic (V) et de sélénium (IV) dans ces profils (Fig. 4-6 et 4-7) montrent des concentrations tout à fait semblables à celles rapportées dans la littérature. La concentration en arsenic augmente de 25 % entre 0 et 1000 m pour des teneurs variant entre 1 et 1.5 ppb, puis reste constante avec la profondeur. Le sélénium présente le même type de profil avec des variations de plus grande amplitude. Ainsi, les concentrations croissent de 50 en surface à 200-300 pM à 1000 m de profondeur. Entre 2000 et 3000 m, les teneurs en sélénium atteignent 400 pM.

Certains profils montrent un léger maximum entre 500 et 800 m mais la fréquence des prélèvements à ces profondeurs et la précision de la mesure ( $\pm 50$  pM) ne permettent pas de détailler ce phénomène. Par contre, les anomalies observées à 2500 m environ sur les profils HY 2-36 et HY 2-38 et à 4000 m pour le profil HY 2-36 sont, sur le plan analytique, tout à fait significatives (50 pM au lieu de 300 pM). Le point le plus bas de l'anomalie du profil HY 2-38 correspond à un échantillon dégageant une odeur de sulfure d'hydrogène pouvant témoigner d'une activité biologique. Ce fait n'est pas observé pour l'échantillon correspondant du profil HY 2-36. D'autre part, si l'anomalie provenait vraiment d'une biotransformation, une modification du profil de silice serait probable. Or, aucune anomalie en silice n'est observée (Fig. 4-5).

## 3. La détection de l'hydrothermalisme

En ce qui concerne la détection de l'hydrothermalisme dans la colonne d'eau, les trois profils prélevés à 14°N (HY 2-36, HY 2-38 et HY 2-39) présentent des anomalies positives de méthane à 2500 m plus une à 3500 m pour le profil HY 2-36 (Charlou et al., 1986 et à paraître). Ne notant pas de différences sur les profils d'arsenic là où sont observées les anomalies de méthane, il semble que ce ne soit pas un marqueur d'hydrothermalisme dans la colonne d'eau. Cette conclusion n'est pas surprenante si l'on compare les facteurs d'enrichissement dans les fluides hydrothermaux (10 à 50 environ) au facteur de dilution dans l'eau de mer qui atteint rapidement  $10^6$ .

Le cas du sélénium est plus complexe puisqu'il permet de mettre en évidence des anomalies négatives environ au même niveau que les anomalies positives de méthane de faible importance observées à 2500 m. Charlou et al. (à paraître) envisagent une origine biogénique pour ces enrichissements de méthane mais ne disposent pas des mesures nécessaires pour confirmer cette hypothèse ( $O_2$ , rapport  $CH_4/(C_2H_4 + C_3H_8)$  ou  $^{13}C$  du méthane).

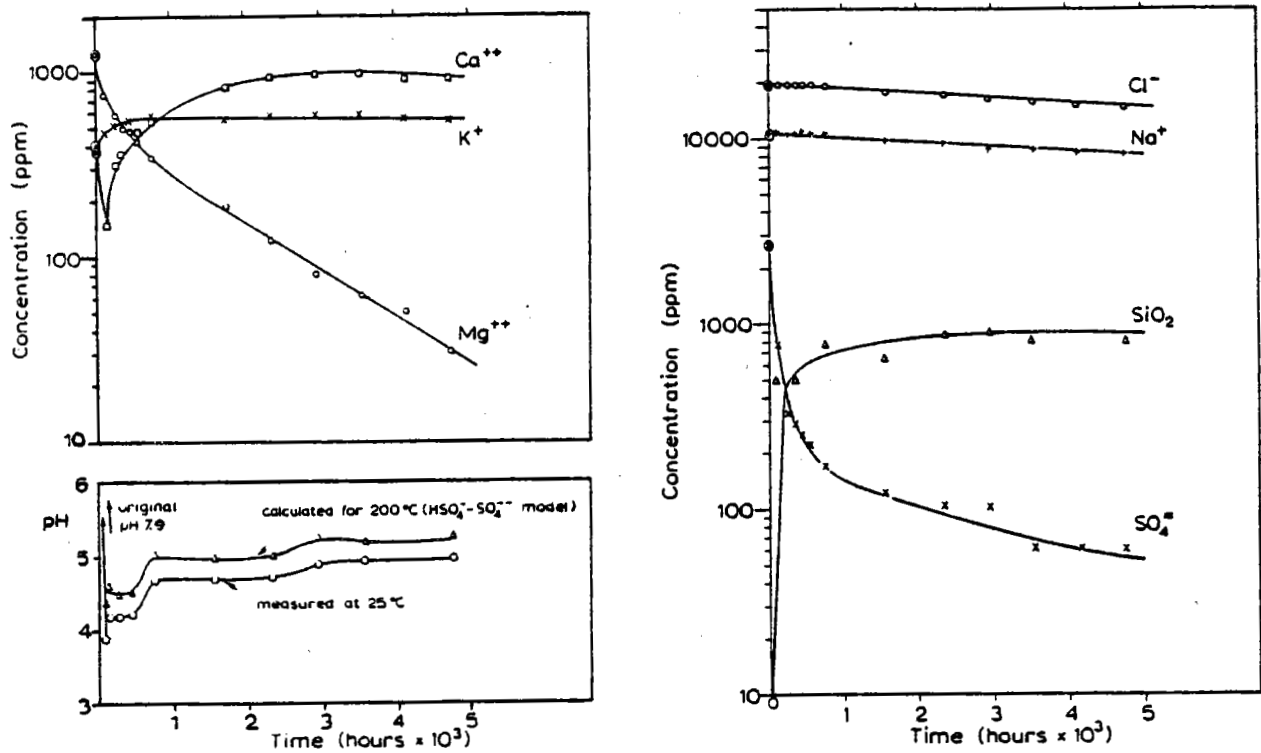


Figure 4-8 : Variations du pH et des concentrations de Ca, Mg, K, SO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> dissoute, Na et Cl dans l'eau de mer de Copenhague pendant l'interaction avec un basalte en poudre (BCR-1) à 200°C et 500 bar (Bischoff et Dickson, 1975).

En tout cas, la corrélation entre les anomalies positives de méthane et les anomalies négatives de sélénium (IV) est à vérifier sur d'autres profils et dans d'autres contextes avant d'essayer d'en tirer une conclusion.

## II - LES FLUIDES HYDROTHERMAUX

Avant de découvrir les sources chaudes dans les océans, les travaux concernant les sources thermales continentales, l'altération des basaltes ou l'interaction des basaltes avec l'eau de mer en autoclave ont apporté des informations sur les réactions chimiques qui peuvent se produire lorsqu'un fluide circule dans une roche. Mais, dans toute étude sur la chimie de ces solutions, il faut absolument tenir compte du fait qu'à haute température et haute pression, il se produit un changement d'état de l'eau de mer lorsqu'elle dépasse son point critique. D'après les conditions de température, de pression et de salinité observées dans le milieu naturel et les données expérimentales de Sourirajan et Kennedy (1962), Welhan et Craig (1979) suggèrent, au delà du point critique, un fractionnement en une phase "vapeur" appauvrie en NaCl et une phase liquide sursalée, l'ensemble constituant une sorte d'émulsion (Bischoff et Pitzer, 1985). Bischoff et Rosenbauer (1984) assimilent l'eau de mer à une solution de NaCl à 3.2 % et obtiennent un point critique de 390°C pour l'eau de mer circulant près du plancher océanique dans l'Océan Pacifique (250 bar) et d'environ 465°C au sommet de la chambre magmatique qu'ils situent à 2 km sous le plancher.

Le fractionnement entraîne une modification de la composition des fluides par séparation et remélange des deux phases. En particulier, la salinité devra être considérée comme un paramètre variable.

Après un exposé des résultats obtenus au cours des expériences d'interaction entre le basalte et l'eau de mer reproduites en laboratoire, une synthèse des analyses directes des solutions hydrothermales sera présentée et discutée. Parmi les données générales sur la géochimie des fluides, une attention particulière sera portée sur les éléments chalcophiles.

### A - Expériences de simulation d'interaction basalte-eau de mer

Au cours de leurs manipulations dans des autoclaves, les auteurs ont fait varier la température, la pression, la durée, la salinité, le rapport eau/roche, la nature des roches et le processus de refroidissement. Tous ces paramètres sont liés. Néanmoins, des variations significatives apparaissent avec l'un ou avec l'autre.

#### 1. Température et pression

La température a pour effet d'augmenter la vitesse de diffusion, de précipiter les phases magnésiennes et de modifier la solubilité des phases



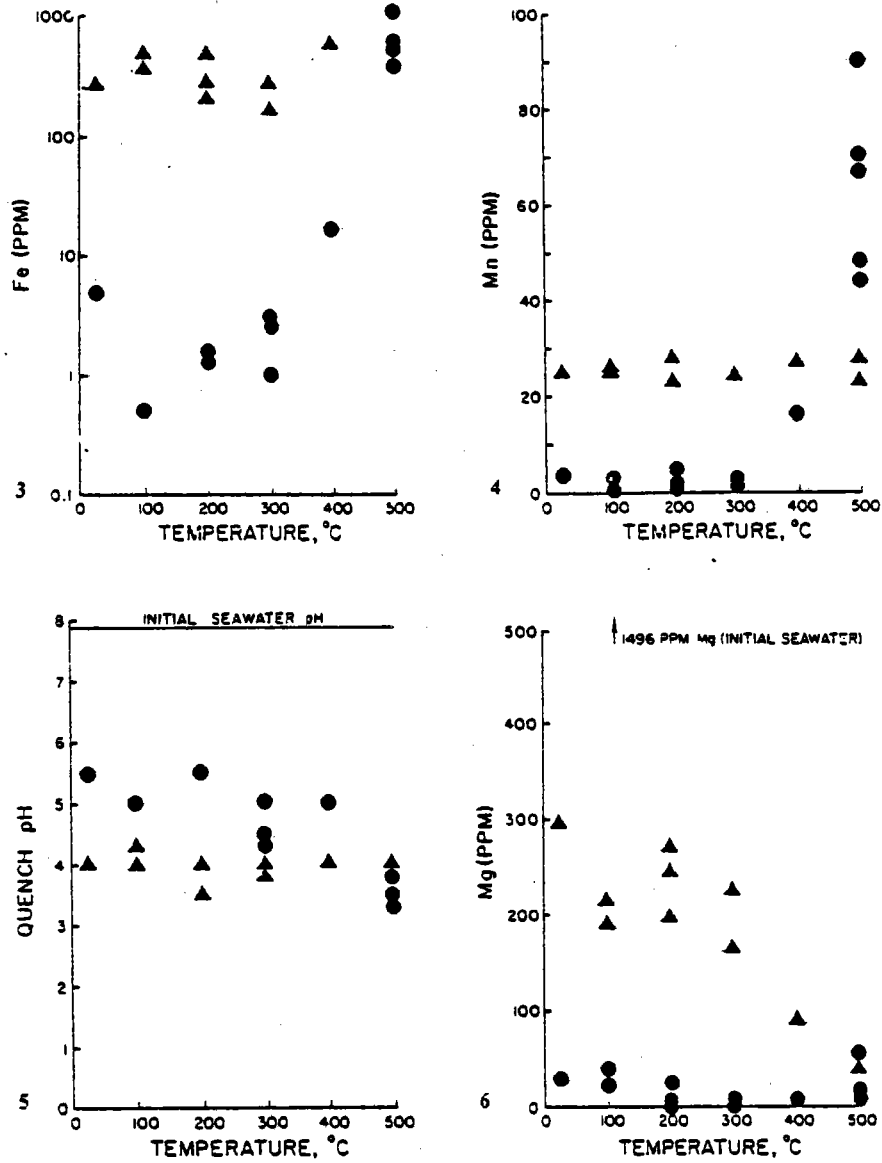


Figure 4-9 : Variations du pH et des concentrations de Fe, Mn et Mg en fonction de la température finale de l'expérience. Les cercles et les triangles représentent les résultats correspondant respectivement aux rapports eau/roche de 5 et 50 (Hajash et Archer, 1980).

solides (Hajash et Shandler, 1981). Quand la température augmente, l'eau de mer se tamponne et peut devenir, par son acidité, un agent de lessivage du milieu pour les métaux dans des conditions de réaction à dominante eau par rapport à la roche (Bischoff et Seyfried, 1978).

Globalement, les températures s'échelonnent de 200 à 500°C pour des pressions comprises entre 500 et 1000 bar. En passant de 200°C (500 bar) à 500°C (1000 bar), les concentrations en fer et en manganèse croissent de moins de 1 ppm à respectivement 36 et 4 ppm tandis que Na et K varient peu (Hajash, 1975). A 200°C, le fer et le manganèse n'atteignent pas un état stable (Mottl et al., 1979). Au delà de 300°C, la concentration en silice est contrôlée par la saturation en quartz (Mottl et Holland, 1978).

## 2. Durée (Fig. 4-8)

Selon Bischoff et Dickson (1975), à 200°C et 500 bar pour un rapport eau/roche de 10, la perte en sulfate est très rapide (< 500 h) tandis que la chute en magnésium est plus progressive (de l'ordre de 5000 h). Le gain en calcium et potassium est très rapide (< 1000 h) mais d'amplitude plus faible que la perte en sulfate et magnésium.

## 3. Refroidissement

Avec des études à températures constantes, il a été possible de caractériser les échanges chimiques en fonction du temps. Hajash et Archer (1980) comparent les compositions des fluides finaux en fonction du gradient de température entre 500 et 25°C (Fig. 4-9).

Pour un rapport eau/roche de 5, les concentrations en magnésium faibles à 500°C restent basses lors du refroidissement tandis que le fer et le manganèse de teneurs respectives 630 et 90 ppm à 550°C subissent de grosses pertes lorsque la température descend à 25°C. Pour un rapport eau/roche de 50, le fluide obtenu à 500°C est semblable à celui réalisé avec le rapport eau/roche de 5 mais, pendant le refroidissement, il se recharge en magnésium tandis qu'il conserve la majeure partie du fer et la totalité du manganèse.

Le pH à 500°C est identique pour les deux rapports. Pendant la baisse de température, le pH de la solution obtenue pour un rapport eau/roche de 5 a tendance à augmenter alors que la solution obtenue pour un rapport de 50 est tamponnée et son pH reste approximativement à 4.

Dans un système à dominante eau, le lessivage est plus efficace et des concentrations substantielles sont maintenues dans la solution quand la température descend jusqu'à 25°C.

#### 4. Rapport eau/roche

Hajash et Shandler (1981) notent la difficulté de définir la notion de rapport eau/roche. En effet, s'agit-il du rapport de la masse d'eau de mer sur la masse de roche ou sur la masse de roche altérée ? Si le rapport reste difficile à évaluer dans les systèmes naturels, l'utilisation d'une poudre lors des expérimentations permet de se ramener à la première définition.

Selon Seyfried et Bischoff (1977), pour des rapports eau/roche élevés, les métaux solubilisés ne reprécipitent pas et sont transportés par les fluides. En fonction du rapport eau/roche, le type de précipités diffère (Mottl et al., 1979) : pour des rapports faibles (de l'ordre de 1), l'anhydrite formée à partir de 200°C et l'hématite à partir de 300°C en milieu oxydant deviennent instables. La solution réductrice conduit à la précipitation de sulfures; pour des rapports plus élevés (de l'ordre de 6), la transformation en sulfure est incomplète.

Seyfried et Mottl (1982) situent la transition entre les systèmes à dominante eau et à dominante roche à  $50 \pm 5$ . Les rapports eau/roche calculés d'après les modèles d'échanges de chaleur au niveau des dorsales océaniques sont de l'ordre de 50 à 100 contrairement aux rapports estimés d'après les fluides de la dorsale de reykjanes qui varient entre 1 et 10 (Bischoff et Seyfried, 1978).

Cependant, la comparaison entre les expériences de laboratoire et ce qui est susceptible de se passer dans le milieu naturel nécessite de faire intervenir le fractionnement physique de l'eau de mer au voisinage de son point critique. La formation d'une émulsion, la séparation des phases, les remélanges et homogénéisations fonction du circuit et des variations de température et de pression rencontrées représentent la plus grande difficulté dans l'attribution d'une signification à un rapport eau/roche d'un fluide naturel par référence aux expériences de laboratoire.

#### 5. Salinité

Seyfried et Bischoff (1981) ont observé que, dans une solution saline en l'absence de magnésium, le pH n'est pas abaissé comme avec l'eau de mer et que, par suite, il n'y a pas de lessivage acide.

Bischoff et al. (1981) ont comparé l'interaction avec l'eau de mer ou une solution saturée en NaCl contenant Ca, Mg et K. La solution saline s'est enrichie en métaux par rapport à l'eau de mer suggérant ainsi l'importance de complexes chlorurés pour le transport des éléments dans le fluide. La solubilisation des métaux dans la saumure suit l'ordre donné par l'abondance naturelle ce qui suggère un effet de matrice plutôt qu'un lessivage sélectif :  $Zn > Ni > Cu > Pb > Sb > Cd$ . L'antimoine qui est totalement solubilisé ne se retrouve pas dans le fluide. Il est probablement adsorbé sur les parois de l'autoclave.

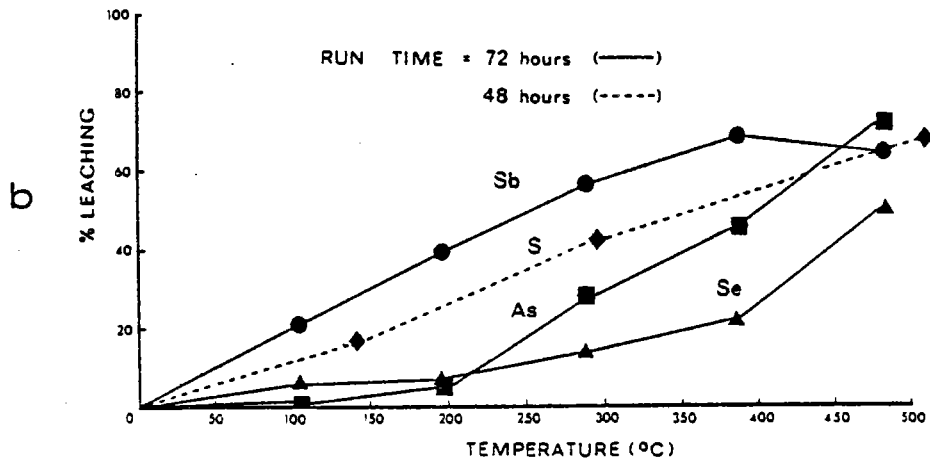
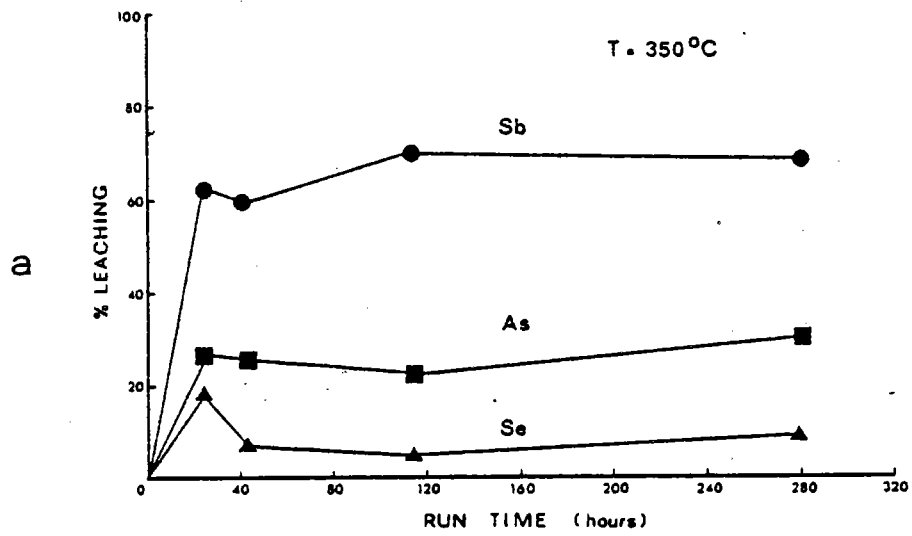


Figure 4-10 : Variations du pourcentage des éléments chalcophiles mis en solution en fonction :

a. du temps

b. de la température

La roche utilisée est un grès (P23556) (Ewers, 1977).

Ainsi, étant donné le fractionnement de l'eau de mer en deux phases l'une assimilable à une saumure et l'autre appauvrie en sel, l'extraction des éléments à partir de la roche va dépendre de la proportion entre ces deux phases et aboutir à un partage des éléments entre la saumure et la phase appauvrie en sel par enrichissement de la saumure.

#### 6. Cas des chalcophiles

Ewers (1977) a étudié le lessivage de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium dans un grès. A 150°C, seul l'antimoine est mobilisé mais, à 350°C, antimoine (< 70 %), arsenic (< 30 %) et sélénium (< 10 %) sont mis en solution en moins de 24 h au delà desquelles un état stable est atteint (Fig. 4-10a). Le pourcentage lessivé croît régulièrement avec la température dès le début de l'expérience pour l'antimoine et à partir de 200°C pour arsenic et sélénium. Ewers (1977) note une décomposition probable des pyrites contenues dans la roche à partir de 200°C également (Fig. 4-10b).

Ce seul exemple de lessivage des chalcophiles par altération hydrothermale n'est pas suffisamment significatif pour être appliqué à l'étude de ces éléments sur les dorsales océaniques actives. En effet, un grès ne peut être assimilé à un basalte dont les concentrations en éléments chalcophiles sont très différentes.

#### 7. Conclusion

Les expérimentations de laboratoire concernant l'interaction basalte-eau de mer ont démontré que l'augmentation de la température et de la pression améliorent la mise en solution et favorisent la précipitation de phases magnésiennes. Par contre, aucune expérience ne sera applicable aux phénomènes naturels puisqu'elle ne tient pas compte du fractionnement de l'eau de mer. L'absence de données sur la proportion fractionnée, sur la salinité des différentes phases ainsi que sur les remélages subis au cours du circuit hydrothermal interdit la comparaison entre les rapports eau/roche utilisés en autoclave et ceux calculés ou déduits dans les systèmes naturels fonctionnant en milieu ouvert. Si les solutions saturées en NaCl solubilisent plus facilement les métaux par l'action de complexes chlorurés stables, il va se produire un partage des éléments entre la phase saline et celle pauvre en sel.

Aucune expérience probante ne permet de prévoir le comportement de l'arsenic et du sélénium au cours d'une réaction hydrothermale. En définitive, la seule donnée significative est représentée par les mesures d'arsenic et de sélénium dans les fluides hydrothermaux qui indiqueraient que l'extraction des chalcophiles est beaucoup moins efficace que celle du manganèse par exemple.

## B - Chimie des fluides

### 1. Les différents types de sources

Corliss et al. (1979) rapportent les premières descriptions de sources chaudes sous marines situées sur la ride des Galapagos découvertes en 1977 par plongée en submersible. Ces "fumeurs blancs", ainsi appelés en raison du précipité blanc qui se forme à 1 m au-dessus du fond, atteignent une température maximum de 17°C. La corrélation entre le magnésium et la température indique par extrapolation une température initiale de  $280 \pm 20^\circ\text{C}$  pour le zéro en magnésium prévu par les résultats expérimentaux pour les systèmes à roche dominante. Corliss et al. (1979) concluent à un phénomène de mélange subsurface des fluides avec l'eau de mer qui entraîne un abaissement de la température, la précipitation de sulfures en profondeur et une dilution des concentrations. Edmond et al. (1982) recalculent les teneurs dans les fluides en se ramenant à un fluide pur théorique pour lequel Mg est égal à 0.

En 1979 puis en 1981, des sources hydrothermales furent observées sur la ride Est Pacifique à 21°N (Spiess et al., 1980) puis dans le bassin de Guaymas et à 13°N sur la ride Est Pacifique (Hékinian et al., 1983). Ces nouvelles sources étudiées sont classées en deux catégories : les fumeurs blancs anciennement décrits sur la ride des Galapagos et les fumeurs noirs qui forment, en se mélangeant à l'eau de mer, un large panache de particules noires. L'analyse de ces particules a montré qu'il s'agissait à plus de 90 % d'anhydrite associée avec des sulfures (< 10 %) (Senant, 1985). Les températures de ces fumeurs noirs (350-400°C) dépassent largement celles atteintes par les fumeurs blancs (environ 20°C), encore appelés diffuseurs. Cette température élevée correspond à celle calculée pour un fluide pur sur la ride des Galapagos.

### 2. Les caractéristiques chimiques des fluides

Le tableau II (Annexe 2) récapitule les analyses chimiques des principaux paramètres caractérisant les fluides hydrothermaux dans les différentes zones étudiées. Ces mesures ont permis de calculer en première approximation certains critères de distinction entre les différents sites comme les rapports eau/roche et la profondeur de circulation des fluides.

#### a. Evaluation des rapports eau/roche

D'après les études expérimentales, les éléments les plus solubles, c'est à dire les plus facilement mobilisés par les fluides sont les alcalins. Ils serviront de référence pour déterminer la quantité de roche lessivée pour une certaine masse d'eau en supposant que la solubilisation est totale. A partir des concentrations dans les fluides et dans les basaltes, Von Damm (1983)

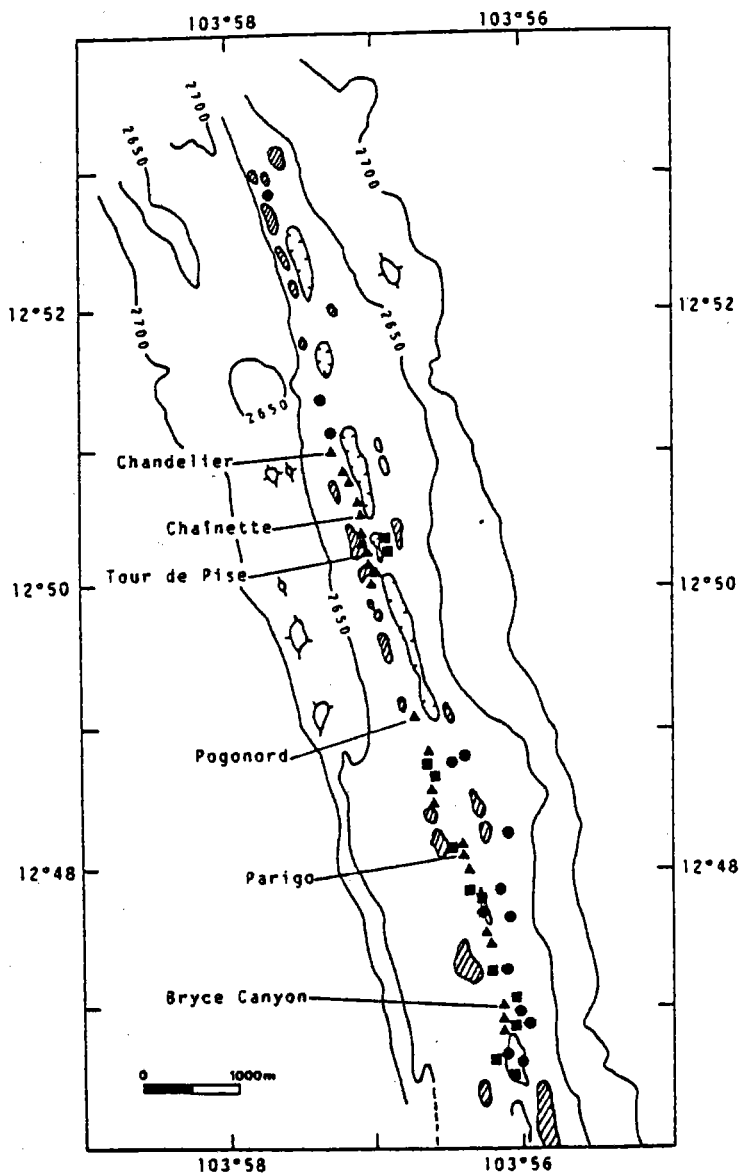


Figure 4-11 : Localisation des sites hydrothermaux actifs (triangle) et inactifs (rond) dans le graben central au niveau de la zone A à 13°N sur la ride Est Pacifique d'après Hékinian et al. (1984).

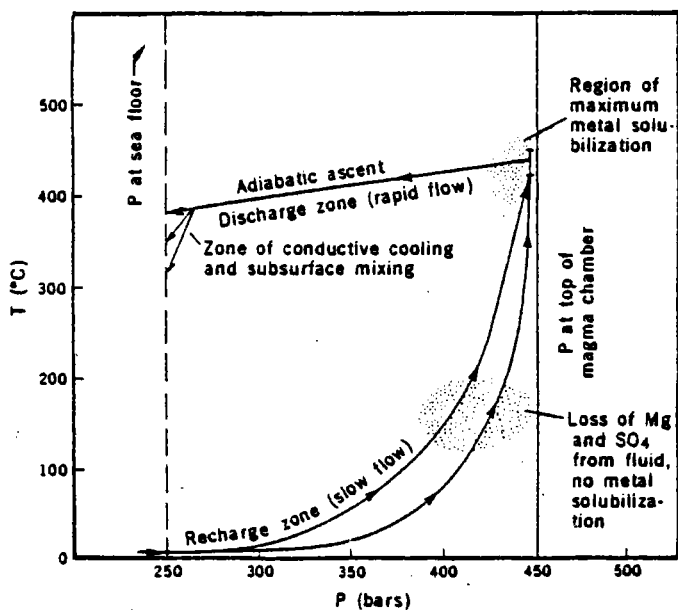


Figure 4-12 : Cycle pression-température suivi par un fluide hydrothermal à 21°N (Bischoff, 1980).

évalue le rapport eau/roche défini comme suit :

$$\text{rapport eau/roche} = \text{teneur dans la roche} / \text{apport dans le fluide}$$

Les calculs amènent à des rapports eau/roche faibles compris entre 1.7 et 7 pour les sites de 21°N. D'autre part, les mesures isotopiques proposent des rapports variant de 0.5 à 0.7 selon les sites (Craig et Welhan, non publié). Selon Grimaud et al. (1984), le rapport eau/roche à 13°N, toujours sur la ride Est Pacifique, est très sensiblement plus élevé qu'à 21°N. Sur le site Chainette (Fig. 4-11), les valeurs données sont de 0.95/2.1/5.4 pour les déterminations respectives à l'aide de Li, Rb et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  alors que pour le site Chandelier (Fig. 4-11), elles sont légèrement plus faibles (0.7/1.8/5.2).

Ces valeurs sont obtenues avec des calculs très simplifiés peu représentatifs de la complexité des systèmes naturels. Ainsi, compte tenu des résultats de Sourirajan et Kennedy (1962) et de Bischoff et Pitzer (1985), il est pratiquement certain que l'eau de mer dans les circuits hydrothermaux dépasse son point critique et se sépare en deux phases l'une sursalée et l'autre appauvrie en sel. Les mesures de Kim et al (1984) qui obtient dans les fluides de 13°N des salinités inférieures à celle de l'eau de mer alors que Grimaud et al (1984) trouvent des salinités supérieures viennent conforter cette hypothèse. Par suite, les calculs ici présentés ne peuvent représenter qu'une première approche des rapports eau/roche. Il faudrait, pour un calcul plus réaliste et rigoureux, connaître les pourcentages de fluide fractionné et leur salinité ainsi que les coefficients de partage des éléments entre les deux phases. En aucun cas, les valeurs obtenues par expérimentation en autoclave ne seront comparables à celles observées dans le milieu naturel puisqu'elles ignorent toute séparation par migration préférentielle d'une phase pouvant conduire à un appauvrissement dans une source alors que la source voisine est enrichie.

#### b. Détermination de la profondeur maximale

Comme il a été signalé lors de l'étude des basaltes altérés, la concentration en silice dans les fluides est fonction de la solubilité du quartz ou de la silice amorphe. La solubilité du quartz étant variable avec la température et la pression, la teneur en silice dissoute dans les solutions hydrothermales pourra servir de géobaromètre (Von Damm, 1983).

En supposant que les solutions :

- sont en équilibre avec le quartz
- n'ont pas refroidi sauf adiabatiquement depuis l'état d'équilibre
- n'ont pas précipité de quartz depuis l'état d'équilibre et en considérant la pression ambiante est la pression hydrostatique sur tout le parcours, il sera possible de calculer la pression à laquelle les fluides étaient



en équilibre avec le quartz et d'en déduire la profondeur maximale de circulation des solutions.

A 21°N, la température et la concentration en silice à la sortie des fluides ont été mesurées (Von Damm, 1983). Les profondeurs ainsi déterminées varient de 0.5 à 3.5 km pour 16.9 à 19.5 mmol/kg SiO<sub>2</sub> et 350°C.

A 13°N, les concentrations en silice sont plus élevées (22 mmol/kg) mais les températures sont moins précises. Pour une température de 375°C, la profondeur serait de 3.4 km. Au delà, la profondeur varie peu avec la température (Michard et al., 1984).

Même en supposant la température et la concentration en silice correctement mesurées, il reste une incertitude sur la validité des hypothèses de départ à savoir l'état d'équilibre des fluides avec le quartz ou la remontée adiabatique. De plus, les abaques utilisées ont été établies dans l'eau distillée et Fournier et al. (1982) a mis en évidence une influence de la salinité sur les courbes qui montre que les valeurs obtenues sont maximales.

Les mesures de silice dans les fluides de la ride Atlantique ont montré des concentrations semblables à celles observées sur la ride Est Pacifique bien que la profondeur soit très différente (3600 m au lieu de 2600 m). A priori, d'après le raisonnement précédent, les températures paraissant similaires, la profondeur des circuits serait donc plus faible sur la ride Atlantique.

Bischoff (1980) a proposé un diagramme de circulation hydrothermale pour 21°N (Fig. 4-12). Il distingue la zone de recharge avec un débit lent et une montée en température faible jusqu'à 1.5 km sous l'interface eau-basalte. A partir de 2 km, le gradient de température augmente et magnésium et sulfate précipitent vers 100-150°C. La solubilisation des métaux n'intervient qu'aux alentours de 400°C juste avant la remontée adiabatique au niveau de la zone de décharge.

### 3. Remarques sur les fluides de 13°N

A la lumière des résultats précédents, il est apparu intéressant de comparer les différentes sources échantillonnées (Fig. 4-11) non pas en terme de concentration dans les prélèvements mais plutôt dans les fluides purs, concentrations obtenues par extrapolation de la corrélation à Mg = 0. Ainsi, dans la même zone hydrothermale, il ressort des variations de concentrations d'un site à un autre. Par exemple, le fer atteint 13 mM pour le site Chandelier et ne dépasse pas 2 mM pour le site Chaînette (Grimaud et al., 1984). L'observation des concentrations en chlorure montre des variations qui vont dans le même sens. Les fluides des sites Chandelier et chaînette contiennent en effet respectivement 900 et 740 mM.

L'augmentation de la teneur en chlorure dans les fluides, qui pourrait provenir d'un fractionnement de l'eau de mer au delà du point critique, s'accompagne donc d'un enrichissement en fer et manganèse probablement complexés par les ions  $\text{Cl}^-$ . Non seulement l'augmentation de la salinité favorise le lessivage mais elle permet le transport des éléments. Une aussi grande différence de composition entre deux sources voisines peut s'expliquer par la séparation des phases après fractionnement.

Un autre point tout à fait remarquable dans l'étude de la composition des fluides de 13°N est la constance de la composition avec le temps puisque des échantillons prélevés à deux ans d'intervalle sur le même site présentent des concentrations situées sur les mêmes droites de mélange (Grimaud et al., 1984).

#### 4. Conclusion

Quel que soit le type de fumeur étudié, il est possible de se ramener à un fluide non dilué en traçant la droite de mélange en fonction du magnésium et en extrapolant à zéro.

L'hypothèse de la séparation de l'eau de mer en une phase liquide sursalée et une phase vapeur appauvrie en sel dans les systèmes hydrothermaux découle des études expérimentales de comportement de l'eau de mer à haute température et haute pression. Elle permet d'expliquer la variation de la salinité des fluides et les différences de composition qui pourraient en être la conséquence. Ainsi, des sources même très voisines peuvent présenter des salinités très différentes selon la proportion de chaque phase après séparation et remélange.

La profondeur maximale de circulation hydrothermale, déterminée à l'aide de la concentration en silice et de la température semble de l'ordre de 1 à 3 km selon les sites. Des études complémentaires sur les fluides de l'Atlantique sont nécessaires pour comparer ces résultats sur une dorsale lente et sur une dorsale rapide.

#### C - Chimie de l'arsenic et du sélénium dans les fluides

Après la mise en solution dans les fluides, se pose le problème du transport et sous quelle forme ?

##### 1. Comportement dans les fluides

Heinrich et Eadington (1986) se sont penché sur l'étude de la chimie de l'arsenic dans des conditions hydrothermales et plus particulièrement de la spéciation ainsi que de la solubilité des minéraux.



Ainsi, à 90°C, en solution neutre à acide et en présence d'un excès de H<sub>2</sub>S, les complexes binucléaires H<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et HAS<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup> sont plus stables que H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. La figure 4-13 montre les champs de stabilité des différentes espèces en fonction du pH et de la fugacité en oxygène. Le gaz arsine AsH<sub>3</sub> ne sera pas un moyen de transport de l'arsenic dans les conditions hydrothermales parce qu'il n'est stable que dans des conditions de fugacité d'oxygène très improbables. Quand la température passe de 90 à 150°C (Fig. 4-13a et b), les complexes de thioarsénites n'apparaissent plus et les sulfures solides d'arsenic sont trop solubles pour être stable dans ces conditions.

A 90°C (Fig. 4-13a et c), l'addition de fer entraîne la présence d'arsénopyrite, de loellingite et de FeAs à la place de l'arsenic natif. Les phases As-Fe ont des frontières avec les espèces aqueuses d'arsenic seulement à des pH élevés. La solubilité de l'arsénopyrite et de la loellingite sont trop faibles pour assurer le transport de l'arsenic dans les conditions de pH (tamponné par les roches) et de température rencontrées dans les systèmes hydrothermaux.

A 250°C (Fig. 4-13bet d), cependant, l'arsénopyrite (et la pyrite) se dissolvent en H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> selon la réaction :



Ainsi, l'arsenic sous forme H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> se trouve en équilibre avec la forme arsénopyrite solide. La solubilité de l'arsénopyrite dépend plus de la fugacité en oxygène que de la température.

Crerar et al. (1985) ont étudié la chimie des complexes qui se forment dans les solutions hydrothermales. Selon la configuration électronique des éléments, les complexes sont plus stables avec les chlorures ou les bisulfures suivant le type d'orbitale moléculaire. Le diagramme du potentiel ionique en fonction de l'électronégativité permet de différencier des zones de prédominance de divers complexants en solution hydrothermale. Arsenic et antimoine se trouvent dans un secteur où la complexation sous forme de bisulfure ou de chlorure dépend uniquement des concentrations respectives en HS<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>. Cependant, les auteurs remarquent que arsenic et antimoine ne semblent pas former de complexes stables avec les chlorures.

En conclusion, dans les solutions hydrothermales, l'arsenic est probablement transporté sous forme de composés trivalents comme H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> dont la concentration sera limitée par la fugacité en oxygène. S'il est complexé, ce sera plutôt sous forme de bisulfure que de chlorure. Il sera donc moins sensible aux effets du fractionnement de l'eau de mer mais se trouvera en teneurs faibles comparativement aux éléments complexés par les chlorures.

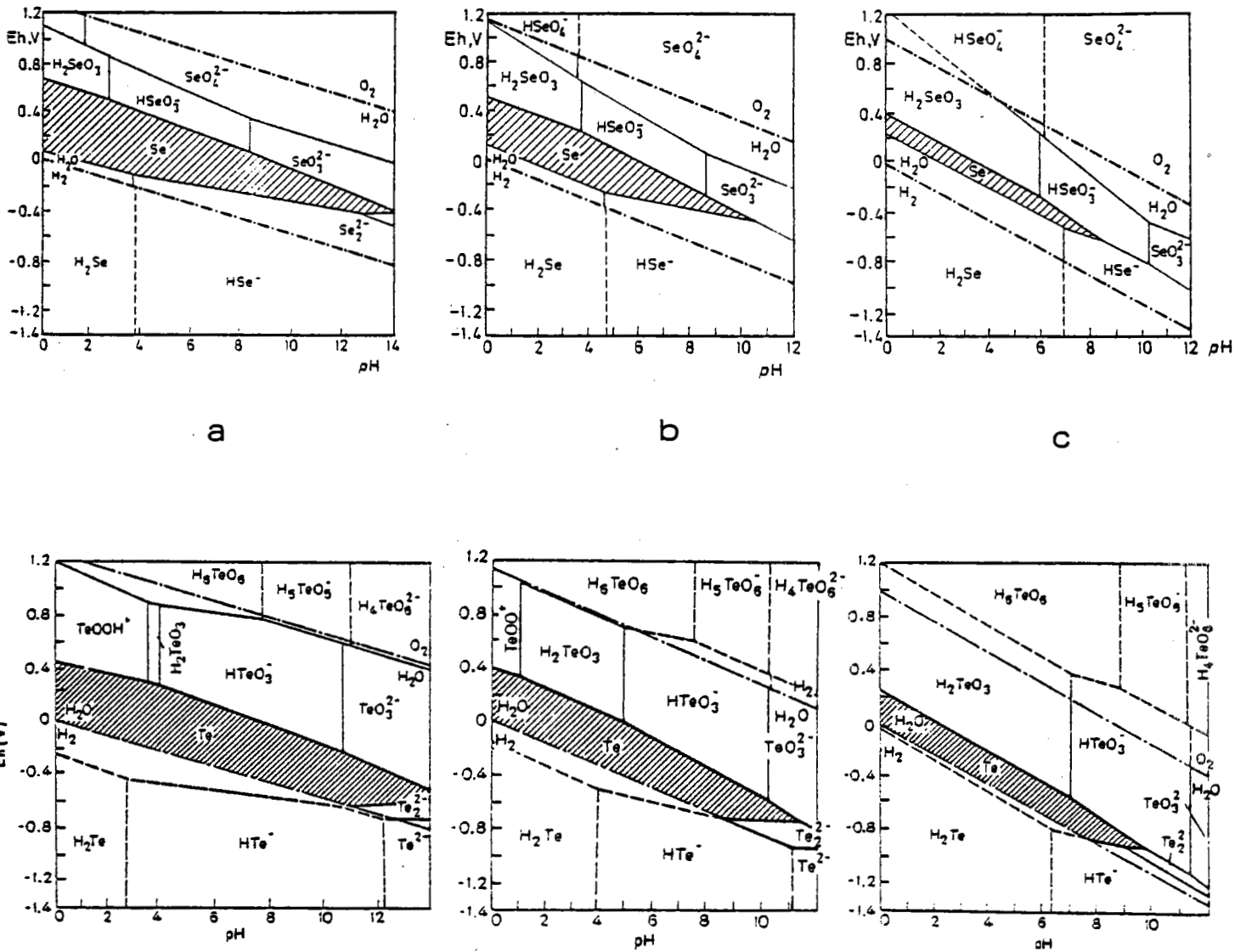


Figure 4-14 : Diagrammes potentiel-pH du sélénium et du tellure donnant les champs de stabilité des différentes espèces pour une concentration totale de  $10^{-6}$  en sélénium et  $10^{-7}$  en tellure (Dyachkova et Khodakorskiy, 1968).

- a. 25°C, 1 atm
- b. 150°C, 5 atm
- c. 300°C, 85 atm.

## 2. Analyses d'arsenic et de sélénium dans les fluides

### a. Arsenic

A 21°N, les fluides sont enrichis en arsenic mais les teneurs sont variables d'un site à un autre même pour les valeurs recalculées à Mg nul. Elles sont comprises entre moins de 30 nmol/kg (2.3 ppb) ce qui correspond approximativement à la concentration dans l'eau de mer et 452 nmol/kg (34 ppb) pour la source la plus riche (Von Damm et al., 1985a). Dans le bassin de Guaymas, les valeurs en arsenic sont plus élevées qu'à 21°N (283-1074 nmol/kg soit 21-81 ppb). Von Damm et al. (1985b) suggèrent un apport supplémentaire en arsenic par interaction des fluides avec les sédiments susjacentes. Le taux d'enrichissement en arsenic dans les fluides est de l'ordre de 10 à 20 à 21°N et atteint 40 environ dans le bassin de Guaymas.

### b. Sélénium

Dans les fluides des Galapagos, le sélénium a été mesuré (Tableau 4-1) (Edmond et al., 1979b). Les valeurs s'échelonnent de 3.05 à 1.02 nM (0.08 à 0.24 ppb) pour l'échantillon de plus haute température. Le sélénium, connu pour se substituer au soufre dans la plupart des minéraux sulfurés, serait entraîné sous forme solide au moment du mélange subsurface des fluides avec infiltration d'eau de mer.

Que ce soit à 21°N ou dans le bassin de Guaymas (Von Damm et al., 1985a et b), le sélénium n'a pu être détecté que dans un seul échantillon filtré (seulement 190 pmol/kg (0.01 ppb) pour 2500 pmol/kg (0.20 ppb) dans l'eau de mer). Par contre la fraction particulaire a pu être analysée en sélénium. Des prélèvements dans des ampoules scellées traitées par Br<sub>2</sub>, utilisées pour la mesure du soufre total, ont permis une autre détermination du sélénium probablement conservé sous forme H<sub>2</sub>Se. Pour tous les sites, la concentration dans les ampoules est supérieure à celle observée dans les particules. Les teneurs ainsi mesurées varient de 1 nmol/kg (0.08 ppb) à 70 nmol/kg (5.51 ppb) environ à 21°N et de 15 à 103 nmol/kg (1.18 à 8.11 ppb) dans le bassin de Guaymas.

Le sélénium, non détectable dans les échantillons filtrés, se trouve presque en totalité dans la phase particulaire à des taux d'environ 10 à 30 fois l'eau de mer. Se serait-il oxydé sous forme de sélénium élémentaire Se<sup>0</sup> insoluble ou bien est-il adsorbé sur les hydroxydes de fer ? D'après les résultats de Dyachkova et Khodakorskiy (1968) (Fig. 4-14), le sélénium soluble à 300°C et 85 atm sous forme de sélénite ou d'acide sélénique devient insoluble à 25°C et 1 atm sans changer le pH et la fugacité en O<sub>2</sub>. Le sélénium adsorbé sur les hydroxydes de fer est connu pour être insoluble aussi.

### 3. Arsenic et sélénium dans les eaux thermales

Selon Christensen et al (1983), dans les sources thermales de la zone de Roosevelt, arsenic et antimoine sont transportés principalement sous forme de complexes avec les sulfures. L'abaissement de température et la perte en H<sub>2</sub>S associés à une baisse de pression entraîne le dépôt de l'arsenic et de l'antimoine par coprécipitation avec la pyrite.

Criaud et Fouillac (1986) analysent As, Sb et Ge dans les eaux thermominérales du Massif Central. Les teneurs en arsenic s'échelonnent entre 7 et 11300 nM. Le sélénium n'est pas détecté dans les eaux. As, Sb et Ge seraient des éléments caractéristiques du fluide hydrothermal : un mélange ou un refroidissement se traduit par une baisse de concentration.

Au cours d'un mélange des solutions hydrothermales avec des eaux de surface, l'arsenic semble précipiter soit avec la silice, soit avec les hydroxydes ferriques. Lors d'un refroidissement, l'équilibre n'étant atteint pour aucun des minéraux propres de l'arsenic, celui-ci serait entraîné par adsorption ou coprécipitation. La forme (III) serait coprécipitée par la silice alors que les hydroxydes ferriques entraîneraient plutôt la forme (V). L'analyse montre une majorité d'arsenic (III) dans les échantillons les plus chauds.

### III - CONCLUSION : CHALCOPHILES DANS LA COLONNE D'EAU ET LES FLUIDES

#### A - Arsenic

L'espèce prédominante de l'arsenic dans l'eau de mer est la forme (V). L'arsenic dans la colonne d'eau présente un profil du même type que les sels nutritifs. Les formes organiques se trouvent dans la zone photique uniquement.

Au cours des processus de lessivage, l'arsenic est faiblement soluble. L'enrichissement dans les solutions hydrothermales ne dépasse pas un facteur 10 à 20 par rapport à l'eau de mer environnante (30 à 452 nM au lieu de 27).

Donc l'arsenic ne sera pas un traceur des phénomènes hydrothermaux dans la colonne d'eau.

#### B - Sélénium

Le sélénium existe sous les deux degrés d'oxydation (IV) et (VI) corrélés à la silice et aux phosphates sur toute la longueur des profils dans la colonne d'eau. Une biométhylation peut avoir lieu dans certains microorganismes.

Le sélénium est mis en solution dans les fluides hydrothermaux dès les premiers stades de la dilution par l'eau de mer, il se trouve dans la phase particulaire peut être sous forme  $Se^0$ . L'analyse du sélénium total dans les fluides montre des concentrations 10 à 30 fois plus élevées que dans l'eau de mer (1 à 72 nM au lieu de 2.5) .

#### C - Comportement pendant le mélange

L'arsenic peut précipiter en même temps que la silice dans des proportions variables avec la température. Selon le degré d'oxydation de l'arsenic, il sera plutôt coprécipité par la silice ou par les hydroxydes de fer.

Le comportement du sélénium est encore inconnu en raison des difficultés d'analyse pour des teneurs aussi faibles.

#### D - Conséquence dans les sédiments

Le contraste entre les concentrations d'arsenic dans l'eau de mer et dans les fluides est insuffisant d'une part pour espérer pouvoir tracer un panache hydrothermal (dans l'hypothèse où l'arsenic resterait en solution), d'autre part pour essayer de recueillir des informations sur le devenir de l'arsenic en solution dans les fluides au cours du mélange des fluides avec l'eau de mer.

Par contre, la mesure de l'arsenic dans les sédiments est peut être un moyen d'aborder le problème du comportement de l'arsenic pendant le mélange des fluides avec l'eau de mer. Le chapitre qui suit présente l'étude de l'arsenic dans les sédiments.



## CHAPITRE CINQUIEME

## ARSENIC ET SELENIUM DANS LES SEDIMENTS

Le choix des échantillons a été guidé par un souci de diversité des sites afin de comparer le comportement de l'arsenic et du sélénium dans différents contextes sédimentaires.

La première partie de l'étude porte sur la mesure des concentrations en arsenic et sélénium dans des échantillons ne contenant aucun apport hydrothermal.

Dans la seconde partie, l'arsenic et le sélénium ainsi que quelques métaux sont mesurés dans des sédiments proches d'une activité hydrothermale connue ou supposée. Des zones où l'hydrothermalisme s'exprime de manière différente ont été étudiées. Ainsi, dans le Pacifique Nord Est, que ce soit dans les collines de Dellwood ou au nord de la dorsale de Juan de Fuca, la proximité du continent apporte une composante détritique non négligeable et les fluides hydrothermaux traversent une couche de sédiments avant de se trouver au contact avec l'eau de mer. Dans le cas de la Mer Rouge, c'est une couche de saumures qui piège les fluides. Parmi les sites où les fluides arrivent directement dans l'eau de mer en formant des cheminées de sulfures, trois exemples ont été choisis qui correspondent à des dorsales à taux d'expansion variés. Il s'agit de la dorsale Est Pacifique à 18°30'S (16 cm/an), à 13°N (12 cm/an) et de la dorsale Médio-Atlantique à 26°N (2 cm/an) (MacDonald, 1982).

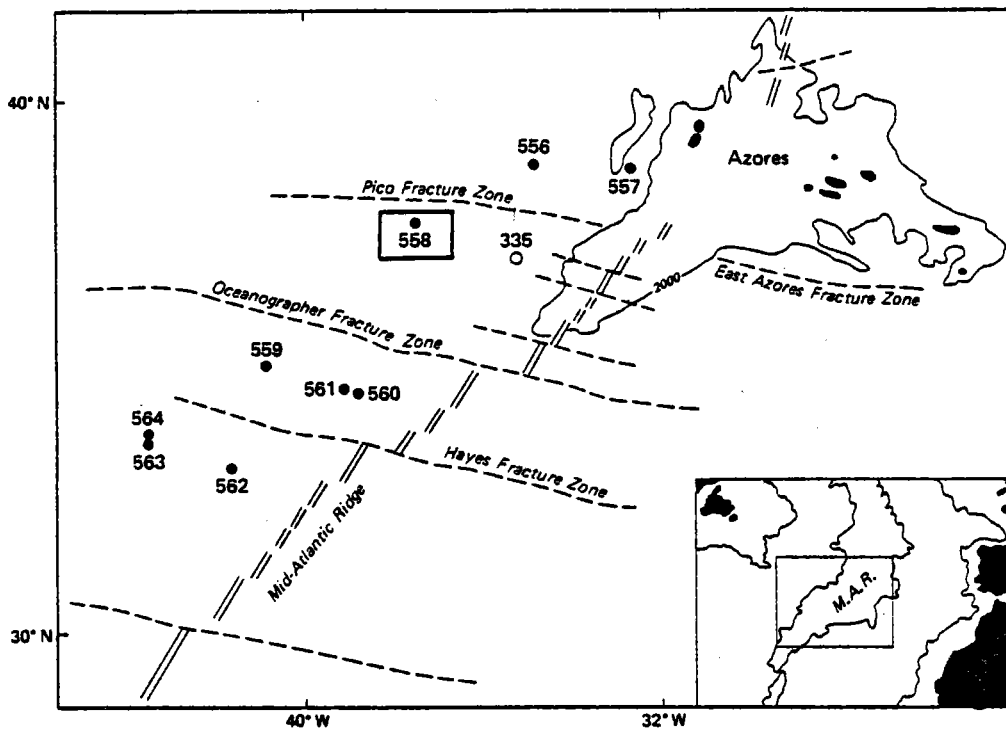


Figure 5-1 : Localisation des échantillons du leg 82 du programme D.S.D.P. (Bougault et al., 1985).

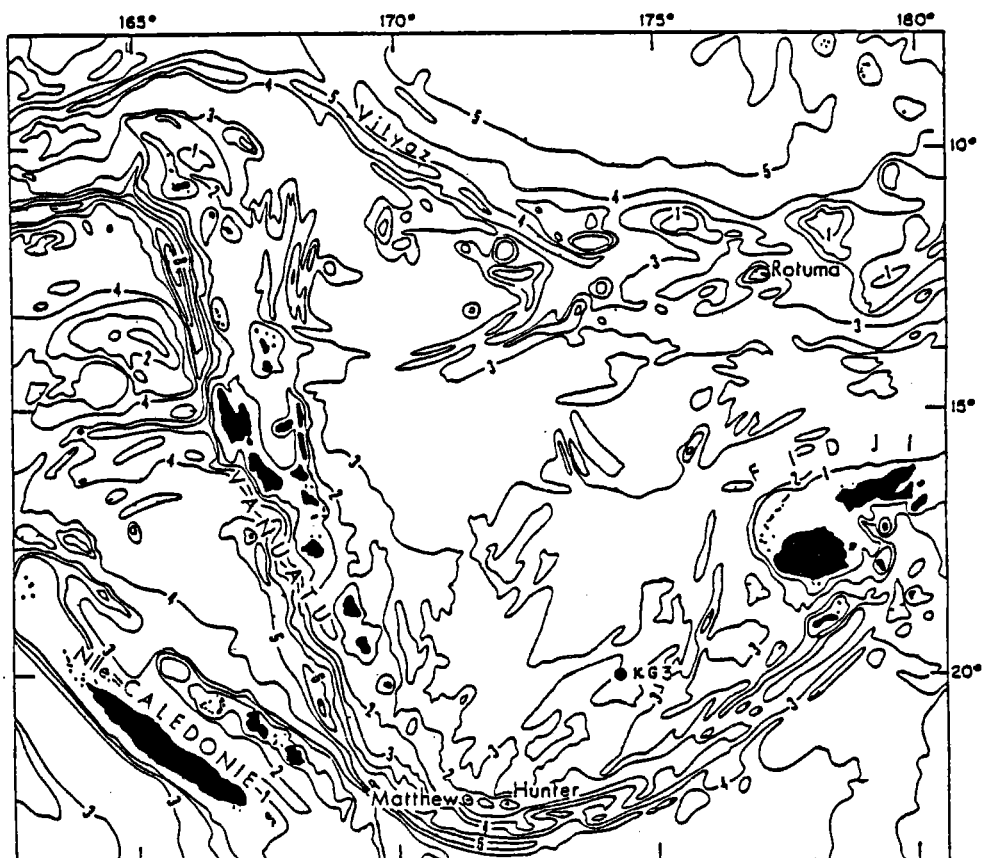


Figure 5-2 : Localisation de la carotte KG3 du leg 3 de la campagne SEAPSO dans le bassin Nord-Fidjien.

## I - SEDIMENTS PELAGIQUES

### A - Boues à nannofossiles de l'Atlantique Nord (Sud Ouest des Açores)

Sur le site 558 au large des Açores (Fig. 5-1), occupé pendant le leg 82 du programme Deep Sea Drilling Project, un forage a permis de ramener 408 m de sédiments pélagiques calcaires (carotte 558) prélevés entre 158 et 561 m de profondeur sous l'interface eau-sédiments. Puis, à l'aide d'un carottier à piston, un second prélèvement (carotte 558 A) a été effectué entre la surface et 158 m.

Les sédiments sont constitués principalement de nannofossiles calcaires. On distingue deux unités selon les pourcentages de carbonates. L'unité supérieure comprise entre 0 et 300 m de profondeur contient de 70 à 95 % de carbonates comprenant en majorité des nannofossiles calcaires plus 2 à 5 % de foraminifères et en moyenne environ 10 % d'argiles. L'unité inférieure plus riche en argile (environ 50 %) contient approximativement 50 % de carbonates répartis entre les calcaires nannofossiles, les foraminifères et la dolomite présente au bas de la carotte (environ 20 %) (Bougault et al., 1985).

Les teneurs en arsenic (Tableau 5-1), sur la base d'un sédiment décarbonaté, se situent entre 2 et 7.5 ppm avec une moyenne de 4 ppm. D'autre part, il est à noter la très faible concentration dans les carbonates (<1 ppm) par rapport aux argiles (8-10 ppm) présentes dans la carotte.

### B - Vases biogéniques du bassin Nord Fidjien

Le leg 3 de la campagne Seapso (1985) à bord du N.O. Jean Charcot avait pour but la reconnaissance générale du bassin Nord Fidjien et de son système d'accrétion. Les résultats préliminaires sont présentés par Auzende et al. (1986).

Pendant cette campagne, cinq carottes ont été prélevées à une centaine de kilomètres de l'axe. Selon Schaaf (communication personnelle), les sédiments sont des "vases biogènes riches en éléments volcanoclastiques. La fraction biogène est essentiellement constituée de foraminifères, de coccolithes et de radiolaires, accessoirement de diatomées. La fraction volcanoclastique est un assemblage de fragments de verre basaltique et de ponces sous forme de lits". D'après l'étude des radiolaires effectuée à bord par Schaaf, ces sédiments seraient d'âge quaternaire.

Dans la carotte KG3, située au sud de la zone (Fig. 5-2), le sélénium n'est pas détectable. Par contre, l'arsenic et le fer ont pu être analysés (Tableau 5-2). Aucun échantillon ne contient plus de 20 ppm d'As. Les faibles valeurs tendent à montrer qu'il n'y a pas d'enrichissement hydrothermal dans ces sédiments.

Sédiment Profondeur m	As ppm	As* ppm	CaCO <sub>3</sub> %
Carotte 558 A			
4.30	1.68	5.6	70
51.80	0.54	2.1	74
90.30	0.17	2.4	93
Carotte 558			
161.80	0.32	3.5	91
264.20	0.75	7.5	90
313.58	1.82	3.6	50
361.20	2.60	4.8	46
405.77	1.20	2.0	41

Tableau 5-1 : Résultats d'arsenic dans les sédiments du forage 558 (DSDP Leg 82).

As\* désigne les valeurs pour la fraction décarbonatée.

Sédiment Profondeur cm	As ppm	Fe %	Sédiment Profondeur cm	As ppm	Fe %
KG3 3	14.0	3.0	334	2.5	1.4
50	9.5	2.4	340	18.0	3.7
70	1.5	1.6	370	5.0	1.7
75	10.0	2.2	420	12.3	2.9
101	4.0	2.2	445	5.5	1.8
107	3.3	2.1	466	7.8	2.1
140	12.5	3.3	501	5.0	2.3
180	13.8	3.4	507	1.3	2.0
230	11.0	2.8	510	8.0	2.7
265	6.0	2.7	535	4.8	3.0
274	2.5	2.2	540	14.8	3.9
280	13.5	3.3	580	7.3	2.1
305	7.0	2.6	605	14.0	3.8
310	3.3	2.7	650	6.3	6.3
315	7.8	1.9			

Tableau 5-2 : Résultats d'analyse d'arsenic et de fer dans les sédiments du bassin Nord Fidjien.

Au niveau des passées sombres, les concentrations en arsenic ne dépassent pas 8 ppm avec une moyenne de 3.6 ppm ( $\sigma = 2.0$  ppm) tandis que dans l'ensemble de la carotte, elles varient entre 4 et 18 ppm avec une moyenne de 10 ppm ( $\sigma = 4$  ppm). Ces passées sombres semblent correspondre à des lits de cendres volcaniques. La diminution des teneurs qui les accompagnent s'explique par la faible concentration en arsenic (environ 1 ppm) dans les roches basaltiques qui constituent les cendres volcaniques .

Le fer suit les mêmes variations que l'arsenic mais avec une amplitude plus faible. Les concentrations sont de 2 % en moyenne dans les passées sombres et de 3 % dans l'ensemble de la carotte. A partir de 5.4 m de profondeur, des zones oxydées sont plus concentrées en arsenic (15 ppm) et en fer (4 %). Elles n'auraient probablement pas subi de remobilisation.

## II - SEDIMENTS ASSOCIES A DES FLUIDES PIEGES

### A - Mer Rouge

Cet océan naissant a subi deux phases d'ouverture. L'expansion a commencé vers 38 millions d'années (Bertin et al., 1979) constituant la dépression principale où vont se former des évaporites. Depuis 2 à 3 MA, la seconde phase d'ouverture crée le rift actuel (Allan, 1970). Selon Bonatti (1985), la transition d'un rift continental à un rift océanique s'effectuerait par une série de fosses discontinues. Ces points initiaux de croûte océanique servent de noyau pour une propagation axiale créant des segments d'accrétion océanique.

La Mer Rouge peut être divisée en 4 régions du sud au nord (Fig. 5-3) :

- région avec une vallée axiale (17°N - 19°30'N) où la présence de basaltes similaires à ceux observés sur la ride Atlantique témoigne d'un stade d'expansion assez avancé.
- région des fosses (19°30'N - 22°N) où un réseau de fosses remplace le rift axial. Certaines contiennent des saumures chaudes comme la fosse de l'Atlantis II.
- région de transition (22°N - 24°N) avec des fosses régulièrement espacées.
- région nord (24°N et plus) sans vallée axiale et seulement quelques fosses isolées.

Les sédiments étudiés proviennent de deux carottes prélevées l'une dans la fosse Shaban (région nord) et l'autre dans la fosse Atlantis II (région des fosses).

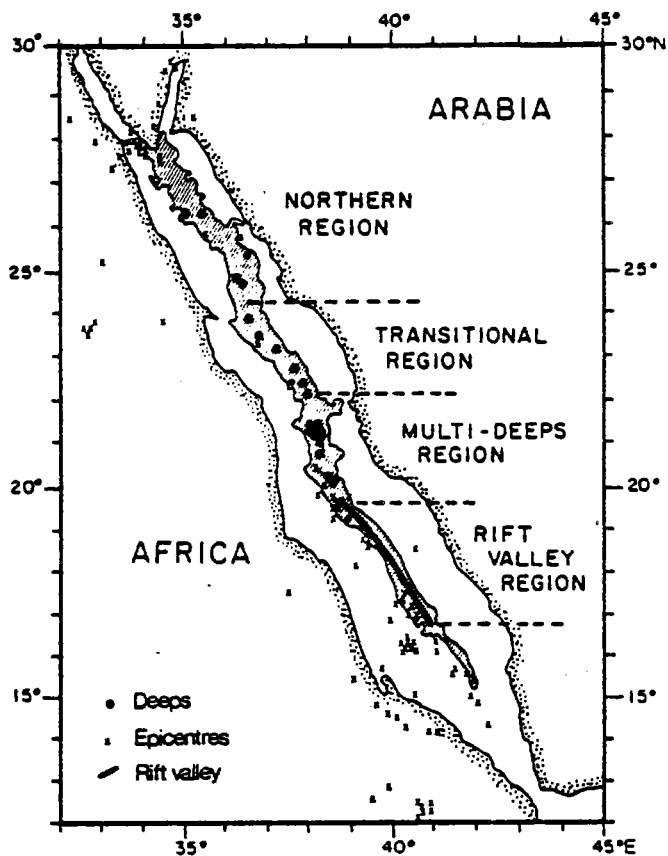


Figure 5-3 : Carte générale de la mer Rouge présentant les diverses régions structurales selon Bonatti (1985).

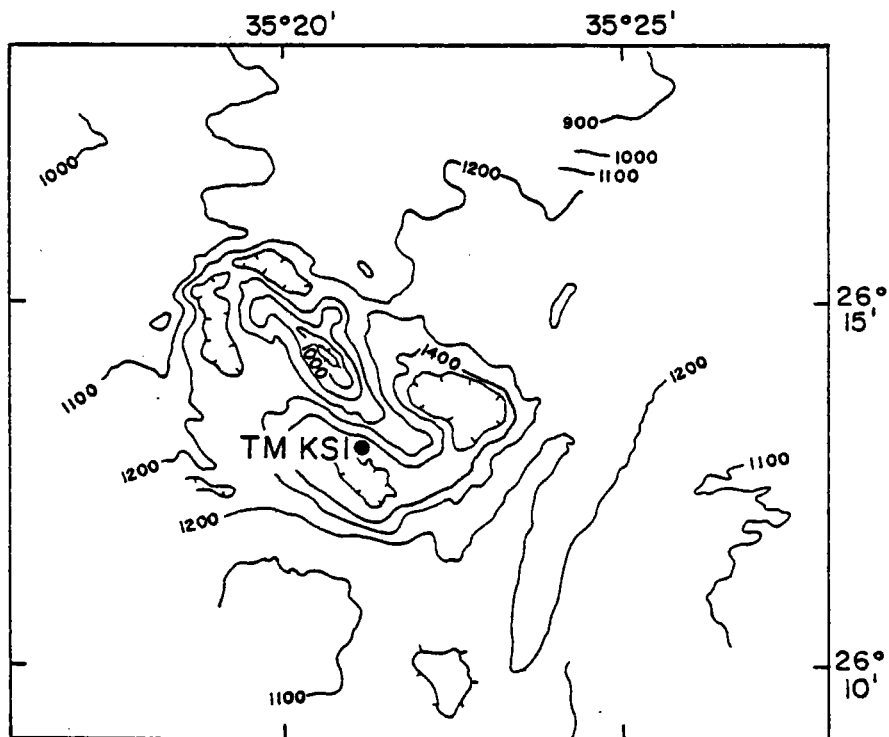


Figure 5-4 : Carte bathymétrique Seabeam de la fosse Shaban d'après Pautot et al. (1984). Localisation de la carotte TM KSI.

## 1. Fosse Shaban

### a. Contexte géologique

Cette fosse de 10 km sur 6 comprend 4 bassins séparés par des pointements volcaniques (Pautot et al., 1984). Les deux bassins méridionaux contiennent des saumures "froides" (24.8°C) de 200 m d'épaisseur. La carotte KS01, prélevée pendant la mission Transmerou (1983) à bord du N/O Jean Charcot, se situe au nord du bassin sud-ouest (Fig. 5-4). A la base des 7.8 m de sédiments, le carottage a ramené un échantillon de roche qui a permis de caractériser le socle de la région axiale du segment nord. Ainsi, la présence de ferrobasilte tholéitique à caractère transitionnel suggère une océanisation à son stade initial (Maury et al., 1985). La fosse Shaban constitue un "point" d'ouverture vers 26°13'N (Pautot et al., 1986).

### b. La carotte TM KS01 (Fig. 5-5 et Tableau III Annexe 3)

L'étude sédimentologique (Fournier-Germain, 1986) a montré " une alternance de sept unités de boues silicatées biodétritiques quaternaire supérieur, de couleur gris clair à vert olive, et d'un niveau métallifère brun jaune à brun rouge foncé " .

Des fragments de verre basaltique notés à plusieurs endroits dans la carotte témoignent de manifestations volcaniques proches qui pourraient provenir du relief central de la fosse. Des traces de pyrite et de microconcrétions de sulfures de Fe, Co et Ni montrent une origine hydrothermale. Les sédiments métallifères de l'unité VI (604 cm) diffèrent de ceux observés dans les grands fonds océaniques par la présence de goethite, la non corrélation du fer et du manganèse et l'enrobage des hydroxydes de fer sur les autres particules au lieu d'agrégats indépendants.

Les valeurs d'arsenic faibles (<15 ppm) correspondent à une sédimentation détritique ou pélagique classique. Toutefois, deux maxima à 385 cm et 604 cm de profondeur dans la carotte pourraient indiquer un apport hydrothermal d'arsenic (23 - 26 ppm) et en sélénium (3.8 - 4.1 ppm) par rapport au bruit de fond (2 à 13 ppm As et 0.2 à 2 ppm Se). Une remarquable corrélation entre l'arsenic et le sélénium est à noter sauf un enrichissement en surface pour l'arsenic (31 ppm). Le fer passe brusquement de 2 à 24 % dans le niveau métallifère alors que Cu et Zn varient peu. Globalement, le fer suit les mêmes variations que arsenic et sélénium.

### c. Conclusion

Dans un environnement détritique, il semble que l'arsenic et le sélénium soient en concentration faibles (<15 ppm As et < 2 ppm Se). Dans le niveau métallifère situé à 604 cm de profondeur, où le fer atteint 24.3 %, l'arsenic

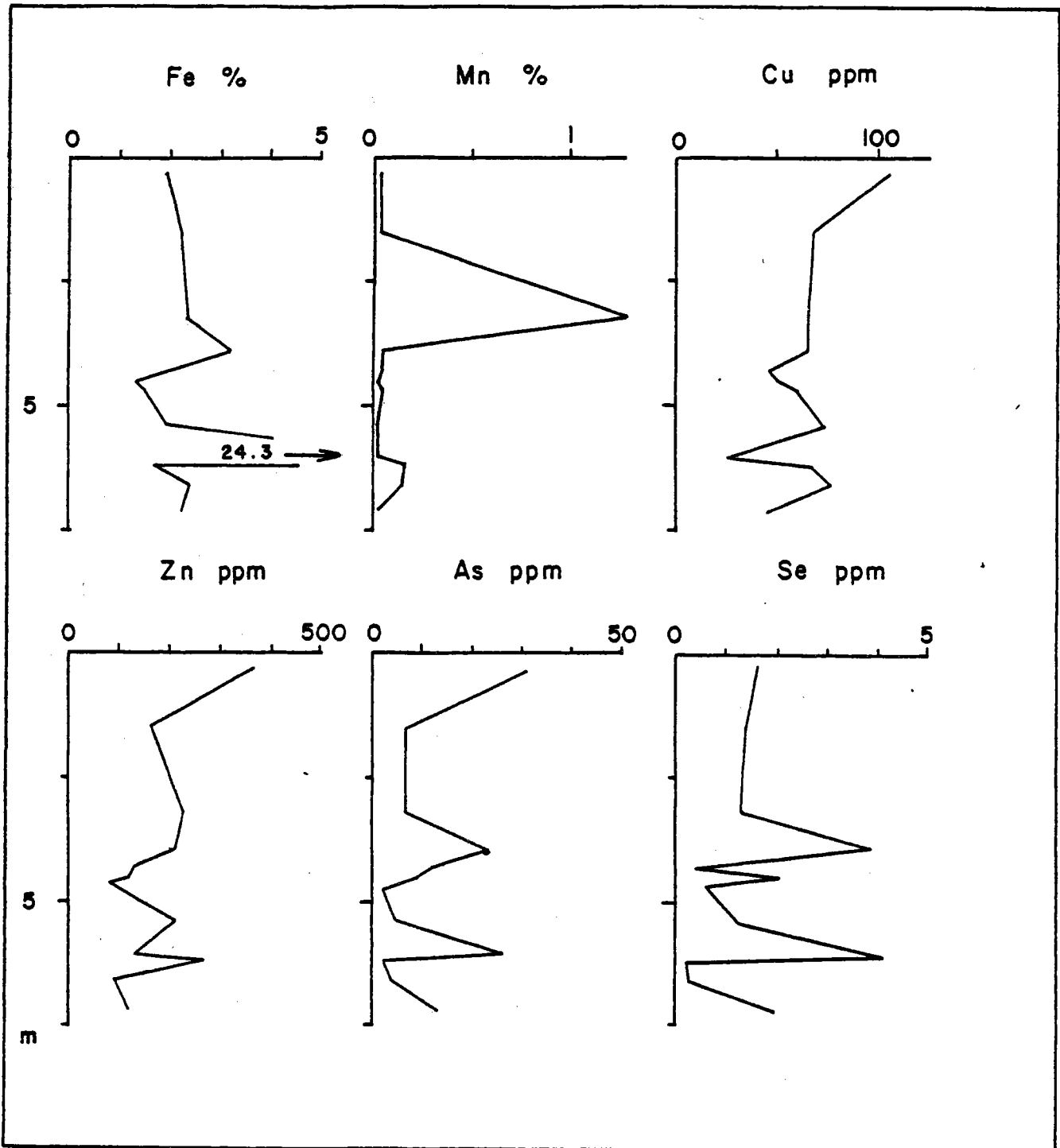


Figure 5-5 : Variation des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et Se avec la profondeur dans la carotte TM KS1.



et le sélénium montrent très clairement un maximum (As = 26 ppm, Se = 4.1 ppm). Néanmoins, à un autre niveau (385 cm), un autre maximum en arsenic et en sélénium (As = 23 ppm, Se = 3.8 ppm) n'est corrélé qu'à une légère augmentation en fer (3.2 %).

## 2. Fosse Atlantis II

### a. Contexte géologique

Dans la fosse Atlantis II, Ross (1969) observe deux niveaux stratifiés de solutions salines ou saumures :

- la couche inférieure d'environ 20 m d'épaisseur présente une salinité de 26 %, une densité de 1.20 et une température de 56 °C.
- la couche supérieure, épaisse d'une quarantaine de mètres, possède une température de 44 °C, une salinité de 13 % et une densité inférieure à 1.2.

Une évolution temporelle des conditions physicochimiques dans la saumure inférieure a été détectée. Ainsi, la température a augmenté en moyenne de 0.34 °C/an entre 1965 et 1966, de 0.75 °C/an entre 1966 et 1972 et de 0.29 °C/an entre 1972 et 1977. Les modifications se sont répercutées dans la saumure supérieure. Il semble que la fosse Atlantis II soit le lieu d'injection de saumures chaudes qui se stratifient ensuite en deux couches distinctes. La saumure supérieure résulterait du mélange entre les saumures chaudes émergeant du fond de la fosse et de l'eau normale du fond de la Mer Rouge.

La composition chimique des saumures de la fosse Atlantis II montre, outre une prédominance de Na et Cl, de fortes teneurs en Ca, K, Fe, Mn et aussi en sulfate par précipitation à partir de l'eau de mer. Lors du passage de la couche inférieure à la strate supérieure, 99 % du fer est perdu. De même, Zn, Cu, Pb et Co se trouvent considérablement appauvris. Seul le manganèse reste inchangé lors du passage d'une couche de saumure à l'autre.

L'étude sismique de la fosse Atlantis II a mis en évidence la présence de 20 à 30 m de sédiments et l'existence d'un fin niveau sédimentaire autour des fosses qui correspondrait à des débordements des saumures.

Pendant la campagne Preussag Meseda III (1980) à bord du Valdivia, six carottes ont été prélevées sur le pourtour de la fosse Atlantis II afin de terminer l'échantillonnage nécessaire pour l'estimation du potentiel minier de la zone. L'utilisation d'un carottier "super KASTEN" de grande section (35 X 35 cm) fortement lesté (plusieurs tonnes) a permis de prélever plus de 11 m de sédiments.

38° 01'

38° 06'

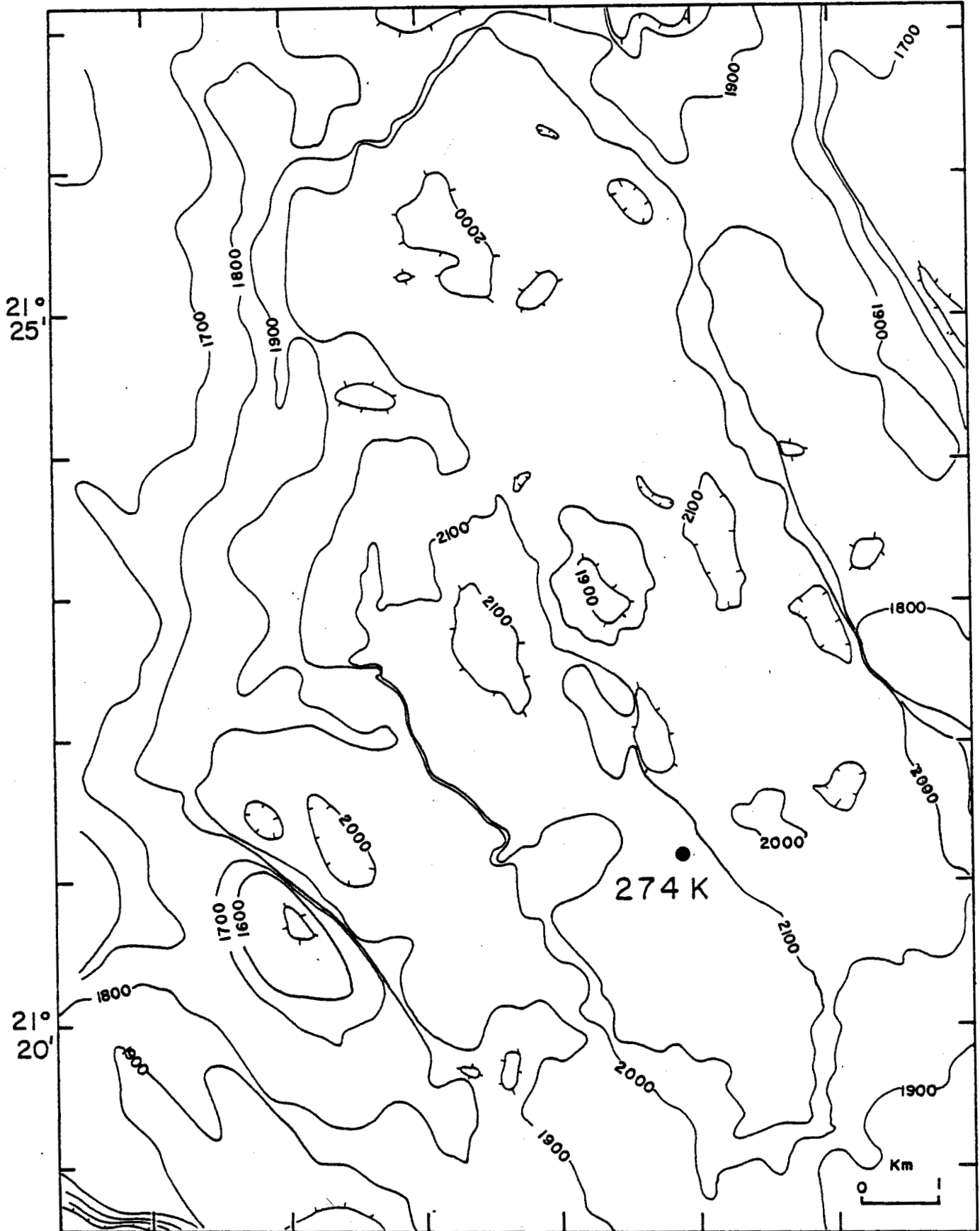


Figure 5-6 : Carte bathymétrique de la fosse Atlantis II d'après Backer et Richter (1973). Localisation de la carotte 274K.

### b. La carotte 274K

Dans la carotte 274K, située au sud de la fosse Atlantis II (Fig. 5-6), cinq grandes zones ont été reconnues depuis la surface jusqu'au bas de la carotte (Thisse, 1982) :

- (1) une zone silicatée amorphe (AM) de moins de 3000 ans
- (2) une zone sulfurée supérieure (SU2) plus importante que SU1 et plus riche en métaux économiquement intéressants
- (3) une zone centrale oxydée (CO) qui démarre il y a 12000 ans, riche en limonite (hydroxydes de fer, goethite), hématite et manganite
- (4) une zone sulfurée inférieure (SU1) marquant la 1ère activité hydrothermale continue (100 cm /1000 ans) et composée de monosulfures (blende, sulfures de fer) et de sulfures pyriteux
- (5) une zone détritique à oxydes et pyrites (DOP) correspondant à la sédimentation détritique normale (entre 25000 et 10000 ans à 10 cm/an). Ce sont des boues calcaires ou siliceuses, ou des marnes.

Pour expliquer les zones oxydées, Thisse (1982) suppose que des phénomènes tectoniques et volcaniques ont écarté les saumures réductrices entraînant la précipitation d'hydroxydes au contact des eaux oxygénées du fond de la mer Rouge. De la même manière, Fournier-Germain (1986) interprète le niveau métallifère de la carotte TM KS01 par un déplacement du toit des saumures dû à un évènement tectonique ou volcanique permettant le dépôt d'hydroxydes de fer.

L'analyse de l'arsenic et du sélénium (Tableau III Annexe 3 et Fig. 5-7) permet quelques observations en association avec les mesures de Fe, Mn, Cu, Zn et carbonates effectuées au B.R.G.M. :

- la zone AM à 25 cm est riche en arsenic et en fer
- dans la zone SU2 à 155 cm, arsenic, cuivre et zinc présentent un maximum. Par rapport à la smectite environnante, le fer et le manganèse se trouvent au contraire appauvris dans cet échantillon contenant de la pyrite
- sur toute la zone CO, le fer est en quantité importante alors que arsenic, cuivre et zinc sont présents à des teneurs relativement faibles
- dans la zone SU2, des enrichissements en arsenic, cuivre et zinc sont observés mais ne sont pas corrélés entre eux. Ainsi, à 770 cm, seuls cuivre et zinc sont concentrés tandis qu'à 973 cm, ce sont l'arsenic et le cuivre qui présentent des valeurs élevées par rapport à l'ensemble de la carotte.

En conclusion, les maxima en cuivre, zinc et arsenic se situent dans les zones sulfurées tandis que le fer présente des concentrations maximales dans la zone oxydée. Le manganèse varie peu sauf à 557 cm au bas de la zone oxydée où il atteint 3.3 %. Globalement sur l'ensemble de la carotte, les

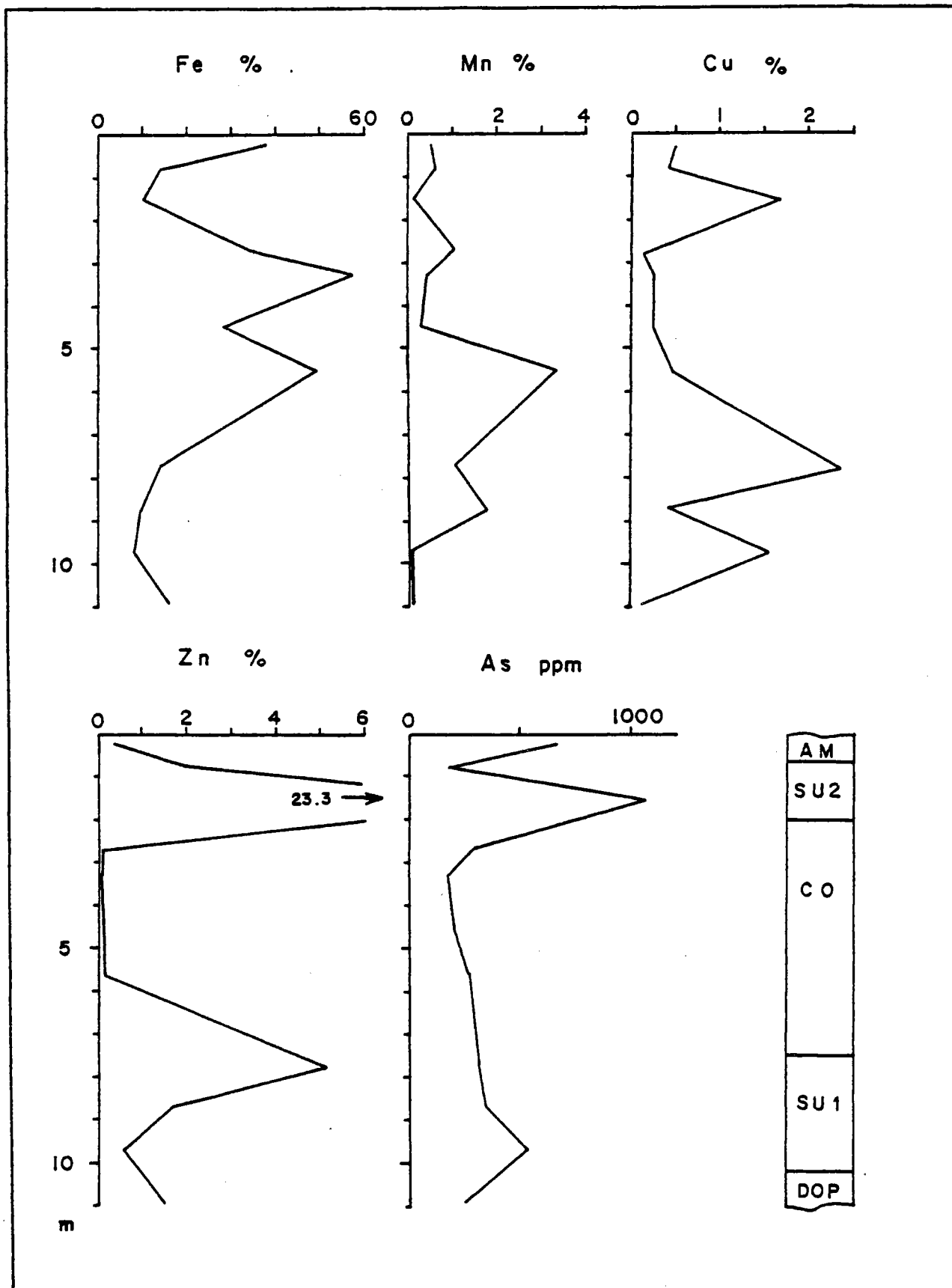


Figure 5-7 : Variation des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn et As avec la profondeur dans la carotte 274K. Correspondance avec les différentes zones reconnues le long de la carotte par Thisse (1982).

concentrations en arsenic sont très élevées (170 à plus de 1000 ppm). La présence de sulfures en quantité non négligeable peut expliquer ces teneurs.

Mais il faut tenir compte aussi des processus qui ont lieu dans la vallée axiale de la Mer Rouge. Le circuit hydrothermal tel qu'il est décrit actuellement fait intervenir des circulations d'eaux dans les évaporites miocène et dans les basaltes sous-jacents à la vallée axiale. Le lessivage de ces matériaux donne naissance à une saumure qui émerge au fond des fosses. Le changement de conditions physicochimiques au moment de l'émergence et du mélange avec les eaux de la Mer Rouge provoque la précipitation de divers minéraux et la formation de sédiments métallifères. Les dépôts hydrothermaux sont donc très riches en métaux et en arsenic. Les études menées par Zierenberg et Shanks (1986) ont montré que les saumures sont dérivées des évaporites et que, seules les saumures de la fosse Atlantis II sont formées à la suite d'une interaction de fluides avec la roche à haute température.

Diverses hypothèses peuvent être émises pour rendre compte de l'enrichissement en métaux :

- les saumures, par leur forte concentration en ions  $\text{Cl}^-$ , sont susceptibles de lessiver la roche plus efficacement que l'eau de mer grâce à la formation de complexes chlorurés stables avec les ions métalliques. Ainsi, les saumures avant même d'émerger seraient déjà plus riches en métaux que les fluides hydrothermaux formés avec l'eau de mer.
- au moment de la précipitation des minéraux, le système des fosses à saumures, qui peut être considéré comme un milieu fermé évite une dispersion des éléments par dilution et permet d'expliquer les fortes concentrations dans les sédiments.

### c. Conclusion

Au même titre que le fer, le manganèse ou le zinc, l'arsenic se trouve en concentrations très élevées dans les sédiments de la fosse Atlantis II. Dans la zone oxydée, le fer a précipité en plus grande quantité mais sans entraîner Cu, Zn et As à moins que ceux-ci aient été remis en solution pendant la diagénèse. Au contraire, Cu, Zn et As se trouvent en proportions importantes dans certaines parties des zones sulfurées.

Par opposition au processus de décharge en milieu ouvert des systèmes hydrothermaux présents à l'axe des dorsales, les fosses de la mer Rouge jouent le rôle de piège vis à vis des émissions hydrothermales. Il s'agit d'un milieu confiné dont les propriétés physico-chimiques varient au gré des variations de niveaux ou des processus tectoniques. A ces variations de propriétés du milieu correspondent la formation de différents minéraux, notamment les sulfures auxquels l'arsenic se trouve associé.

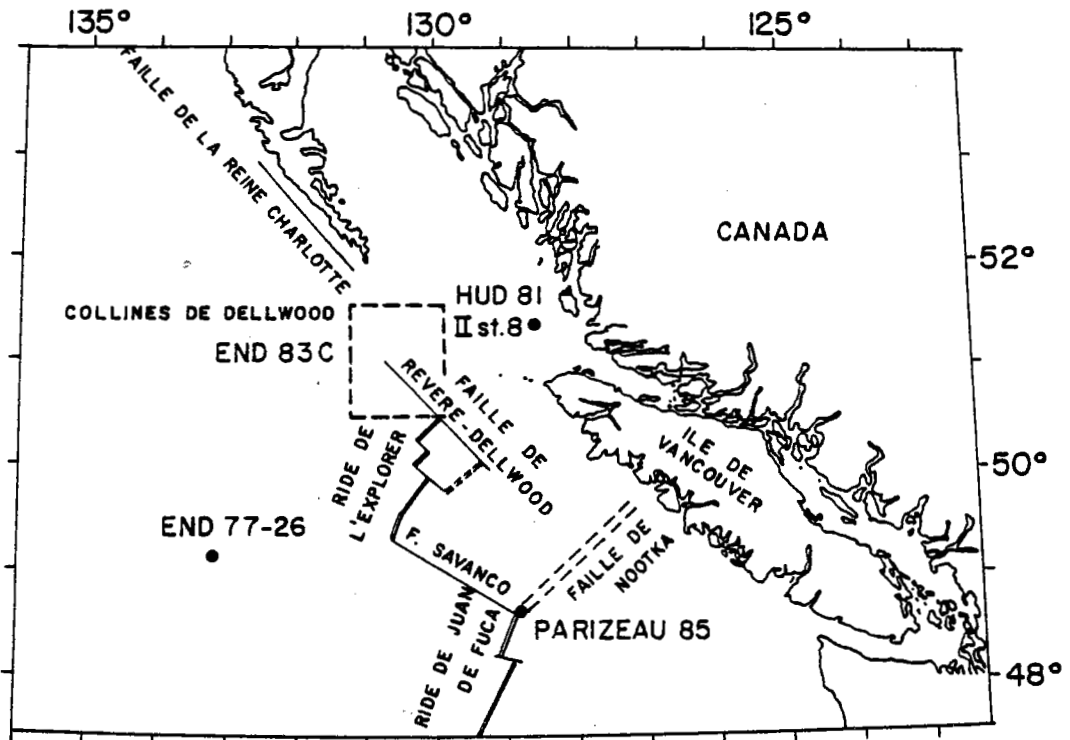


Figure 5-8 : Carte générale de la région du Pacifique Nord Est étudiée présentant les différentes zones explorées.

## B - PACIFIQUE NORD EST

### 1. Collines de Dellwood

Le secteur des collines de Dellwood a attiré l'attention des géologues par l'incertitude qui existe sur la position du point triple entre la ride de l'Explorer et la faille de la Reine Charlotte. Aussi, le Centre Geosciences du Pacifique (Sidney, Canada) a organisé la mission ENDEAVOUR 83 C (1983) (Fig. 5-8). Pendant cette campagne, 24 carottes courtes ont été prélevées (Fig. 5-9) pour tenter d'observer une signature hydrothermale dans les sédiments de surface.

L'emplacement des sites a été choisi en fonction de la recherche d'un centre d'ouverture océanique entre les deux monticules des collines de Dellwood et d'une faille transformante entre ces dernières et les monts sous-marins de Dellwood. Dans une zone où l'apport terrigène est dominant comme sur les collines de Dellwood, il est important de comparer les sédiments étudiés par rapport à un échantillon de référence situé dans le domaine côtier. Ainsi, la carotte HUD 81 II, localisée sur le plateau continental au nord de l'île de Vancouver (Fig. 5-8), servira à quantifier l'apport terrigène. De plus, la carotte END 77-26, située à l'ouest de la dorsale de l'Explorer (Fig. 5-8), prélevée par le centre Geoscience du Pacifique à 3280 m dans une zone où l'influence continentale est plus faible complètera cette étude.

#### a. Sédimentologie

##### Zone des collines de Dellwood (Fig. 5-9)

La granulométrie, la lithologie et l'analyse des minéraux argileux ainsi que la composition chimique de ces sédiments sont présentés par Blaise (1985). Il s'agit principalement "d'argiles silteuses de teinte gris olive à olive parfois sombre et plus rarement de boues silto-argilo-sableuses, de silt argileux ou de sables gris sombre". Des niveaux bruns sont observés au sommet des carottes 13 et 16 ainsi que des niveaux gris sombre à la base de la carotte 20.

Les analyses géochimiques ont mis en évidence un fort pourcentage de silice, un taux d'alumine supérieur à celui des oxydes de fer et un très faible pourcentage de carbonates.

Les sédiments montrent peu de variations par rapport à des sédiments terrigènes si ce n'est une concentration plus élevée en zinc. Par rapport aux sédiments du plateau continental, les sédiments du secteur des collines de Dellwood sont plus riches en Cu, Li, Ni et Cr et moins riches en Mn, Ca, Sr.

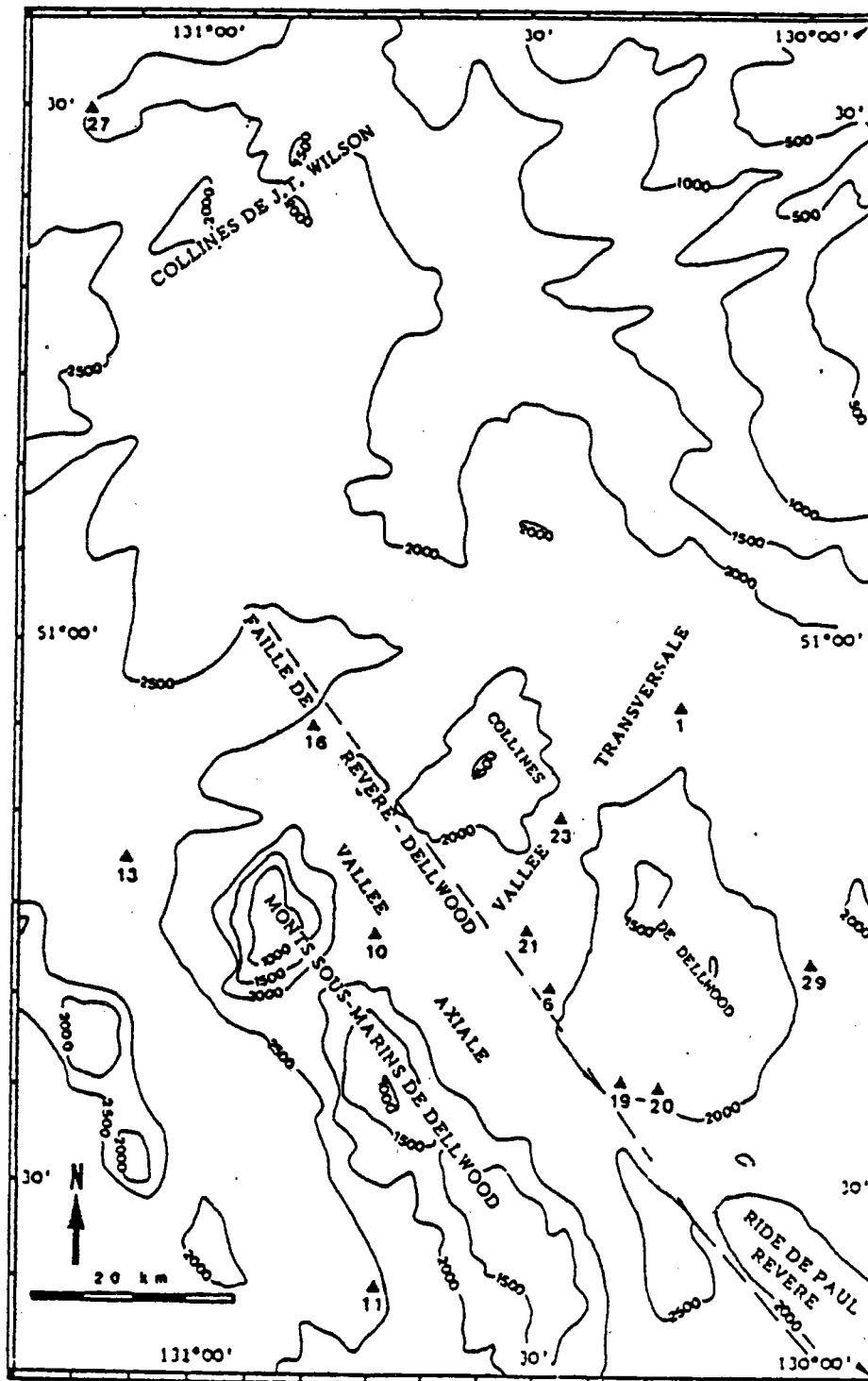


Figure 5-9 : Localisation des carottes étudiées dans le secteur des collines de Dellwood.



Pour Ni, Cu et Li ces variations sont attribuées aux différences granulométriques du sédiment. L'association Sr-Mn à CaO résulterait de l'influence post-sédimentaire du milieu marin sur les sédiments. Parmi les douze carottes étudiées, huit présentent des concentrations en zinc plus élevées et seraient donc susceptibles de contenir des traces d'hydrothermalisme (Blaise, 1985), trois montrent des teneurs en zinc faibles et une contient des traces de pyrites et des amas noirâtres diffus.

### Plateau continental

La carotte HUD 81, phase II, station 8 provenant du plateau continental est décrite en trois unités : basale, médiane et sommitale correspondant à des différences de granulométrie. Ainsi, l'unité médiane comprend 5 à 25 % de sables et moins de 30 % d'argiles alors que les unités basales et sommitales ne contiennent que peu de sables et environ 50 % d'argiles.

D'un point de vue géochimique, un fort taux de silice (61 %) est associé à la fraction sableuse alors que les plus fortes concentrations en éléments traces sont associés aux fractions argileuses.

#### b. Arsenic et sélénium

L'arsenic et le sélénium ont été mesurés dans 12 carottes choisies en fonction de leur concentration en zinc. Ainsi, les carottes 1, 6, 10, 11, 13, 21, 23 et 29, plus riches en zinc d'un facteur 2, seraient susceptibles de contenir des traces d'hydrothermalisme (Blaise, 1985). Dans la carotte 20, l'échantillon situé à 85 cm de profondeur, a été étudié parce qu'il contient des traces de pyrites et des amas noirâtres diffus.

L'analyse de l'arsenic et du sélénium (Tableau IV Annexe 3) conduit aux observations suivantes :

#### Variations avec la profondeur

Sur le plateau continental, les concentrations en arsenic (6 à 2 ppm) et en sélénium (1.2 à moins de 0.1 ppm) diminuent du sommet vers la base de la carotte alors que Fe et Mn augmentent.

Les variations en profondeur semblent montrer que l'arsenic et le sélénium sont mobilisés pendant la diagénèse. Pourtant, dans ce cas, fer et manganèse devraient suivre le même type de variations puisqu'ils sont aussi sensibles à la dissolution dans les eaux interstitielles quand le milieu devient réducteur (Lynn et Bonatti, 1965 ; Balzer, 1982). La remobilisation de l'arsenic et du sélénium seuls pourrait correspondre à une modification des conditions

physicochimiques qui deviendraient favorables à la désorption sans redissoudre le fer et le manganèse.

Au contraire, dans les sédiments des collines de Dellwood, si le sélénium garde le même comportement, l'arsenic semble présenter dans ce cas une tendance à augmenter en profondeur dans la carotte mais la variation n'est pas très significative.

Dans la région océanique, l'arsenic diminue du sommet vers la zone inférieure de la carotte étudiée contrairement au fer et au manganèse.

### Teneurs

Les concentrations en sélénium, dans le domaine côtier, comparativement à des sédiments océaniques profonds, sont relativement élevées. Il semble que l'apport terrigène contienne 1 ppm environ en sélénium, au moins dans les premiers mètres de profondeur. Ces teneurs sont cohérentes avec les résultats de Sokolova et Pilipchuk (1973) qui, dans les sédiments terrigènes contenant des matériaux volcaniques de la côte Est du Japon, observent des concentrations en sélénium variant de 0.6 à 1.6 ppm alors que dans les argiles brunes profondes, les teneurs ne dépassent guère 0.2 ppm de sélénium.

Par rapport aux teneurs en As et Se sur le plateau continental (carotte HUD 81 II st 8), peu d'échantillons du secteur des collines de Dellwood présentent un enrichissement, à part ceux des sites 20, 21 et 23 qui sont deux fois plus riches en Se. La concentration en arsenic est légèrement plus élevée (6.8 ppm) dans l'échantillon 20-85. Cet enrichissement est trop faible pour témoigner d'un apport hydrothermal ce qui laisse supposer que la pyrite présente dans ce sédiment serait plutôt d'origine diagénétique.

### Conclusion

Compte tenu de ces observations, l'analyse de l'arsenic et du sélénium ne permet pas de trancher en faveur d'une influence hydrothermale. S'il existe un phénomène hydrothermal dans le secteur des collines de Delwood, il est soit trop local ou bien complètement dilué par les apports terrigènes.

La variabilité des teneurs et le manque de corrélation entre arsenic, sélénium, fer et manganèse découlent probablement de processus diagénétiques.

## 2. Nord de la ride de Juan de Fuca

### a. Contexte géologique (Fig. 5-10)

La campagne Parizeau (1985), à l'initiative du Centre Geoscience du Pacifique, avait pour but l'étude de la nature de la circulation et des décharges hydrothermales ainsi que des sédiments hydrothermaux dispersés à proximité des cheminées connues au nord de la ride de Juan de Fuca. Les résultats préliminaires (Bornhold, communication personnelle) mettent en évidence quelques points :

- dans une première zone, sur de larges structures en dômes de 40m de hauteur et 70 m de diamètre, des sulfures furent récoltés. D'après les enregistrements sismiques réalisés à bord, ces sulfures reposent sur au moins cent mètres de sédiments. Une carotte de sulfures massifs de 225 cm et 8 carottes de sédiments ont été échantillonnées dans cette zone. La morphologie des dômes semble masquée par une couche de sédiments hémipélagiques de quelques mètres d'épaisseur
- dans une seconde zone, des fluides chauds, provenant de la croûte basaltique fraîche sous jacente, filtrent à travers la couche de sédiments de 400 m d'épaisseur située sur une zone de failles enfouies mais actives. Des températures de 40°C dans le sédiment ont été mesurées à moins de 2 m en dessous de l'interface avec l'eau de mer à 2°C
- les fluides ont des températures estimées entre 200 et 300°C près de l'axe mais elles chutent à 100°C près des failles qui bordent la vallée. Le mélange sub-surface des fluides avec l'eau de mer froide qui pénètre à travers les affleurements du socle explique l'abaissement de température.

### b. Les sédiments

Les premières études sur les quarante carottes de sédiments superficiels (0.5 à 11.5 m) ont permis de reconnaître différents types de sédiments (Blaise et Bornhold, à paraître) :

- des sédiments fins associés aux sulfures probablement d'origine hydrothermale
- des sédiments hémipélagiques communs parfois riches en séquences turbiditiques à composante terrigène importante
- des sédiments hémipélagiques ayant subi une influence diagénétique ou hydrothermale.

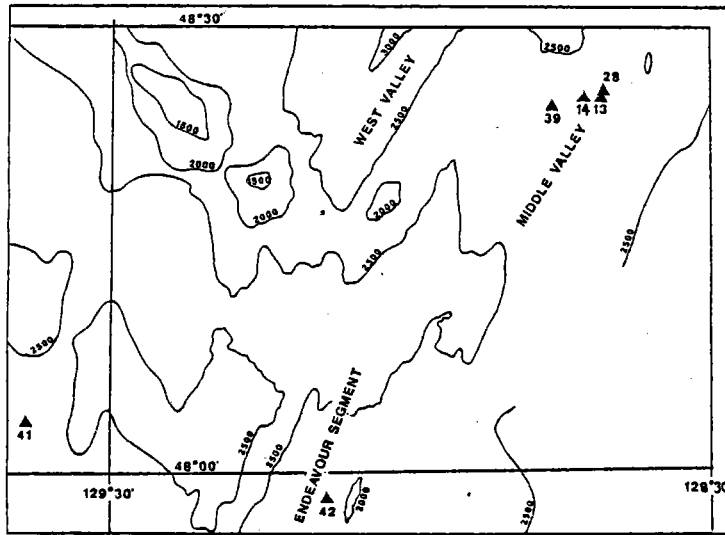


Figure 5-10 : Localisation des échantillons du nord de la ride de Juan de Fuca. Carte bathymétrique d'après Blaise et Bornhold (à paraître).

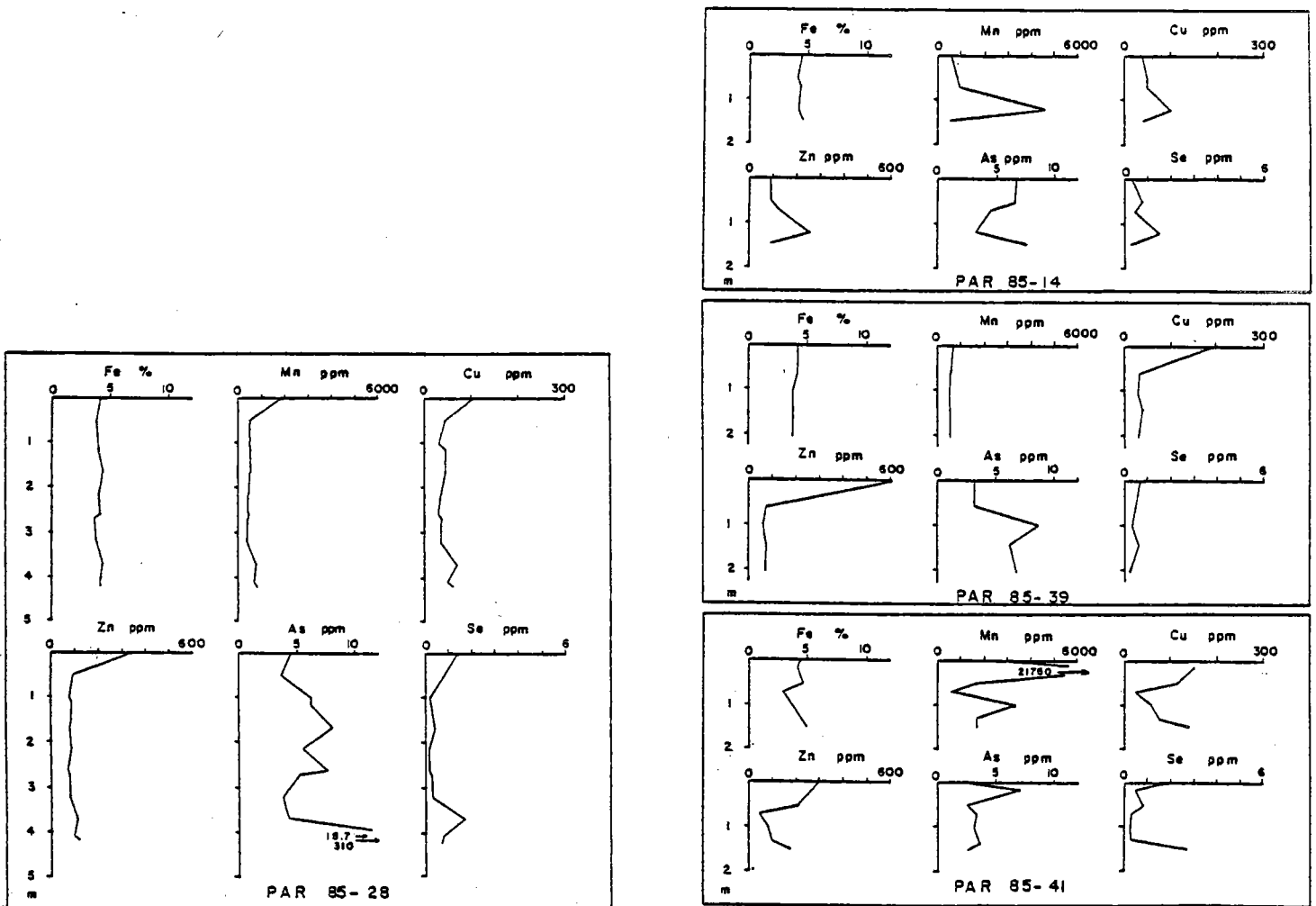


Figure 5-11 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et Se avec la profondeur dans les carottes de la campagne PARIZEAU 85.

Blaise et Bornhold (à paraître) proposent une courbe de mélange type  $[\log(\text{Fe}/\text{Ti}) \text{ en fonction de } D^* = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})]$  permettant de déterminer le pourcentage hydrothermal ou terrigène.

#### Sédiments fins associés aux sulfures : carotte PAR 85-13

Cette carotte contient à partir de 25 cm de profondeur des sulfures massifs plus ou moins consolidés. L'étude sédimentologique a montré que la fraction grossière tend vers un pôle hydrothermal tandis que la fraction fine est plus proche d'un pôle terrigène. D'après les analyses minéralogiques, il s'agit d'agrégats de pyrite et de pyrrhotite avec des quantités variables de sphalérite, chalcopryrite, isocubanite et marcassite. Les analyses d'arsenic et de sélénium montrent des teneurs respectives de 200 à 300 ppm et de 50 à 200 ppm.

Les échantillons de surface (<25 cm) contiennent seulement 30 ppm en arsenic et 3 à 4 ppm en sélénium qui témoignent néanmoins d'une influence hydrothermale très nette.

#### Sédiments hémipélagiques : carottes 14 - 28 - 39 - 41 - 42

Blaise et Bornhold (à paraître) ont mis en évidence quelques résultats :

- contrairement à la carotte 13, il semble que dans les autres échantillons, la fraction grossière ait une origine terrigène alors que la fraction fine proviendrait d'un apport hydrothermal
- dans la carotte 28, située sur une structure en dôme, aucune influence hydrothermale n'est observée malgré la proximité des sulfures
- les carottes 41 et 42, situées sur la partie ouest du segment Endeavour, sont plus éloignées du continent et donc moins susceptibles de contenir des apports terrigènes. L'influence hydrothermale, toujours déterminée à partir des courbes de mélange obtenues en portant  $\log(\text{Fe}/\text{Ti})$  en fonction de  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn})$ , est plus facile à reconnaître car moins diluée. L'échantillon 41 en surface montre un enrichissement faible mais détectable d'origine hydrothermale alors que, à 25 cm de profondeur, il ressemble à un sédiment de la fosse de Bauer d'origine diagénétique. L'échantillon 42 contient la seule argile authigénique clairement déterminée.

Les sédiments ont été choisis pour leur position par rapport à la carotte 13 riche en sulfures. Les carottes 28, 14 et 39 se trouvent respectivement à 0.2, 2.1 et 6.5 km des échantillons de sulfures (Fig. 5-10). A travers ces

trois échantillons, il n'apparaît pas de relation directe entre la distance à l'amas sulfuré et les concentrations en arsenic et sélénium (Fig. 5-11 et Tableau V Annexe 3).

Les variations de l'arsenic, du fer et du sélénium ne sont pas corrélées :

- l'arsenic, à part une forte concentration (310 ppm) dans un échantillon très faible en carbonates (0.6 %) en dessous de 4 m dans la carotte 28, ne varie pratiquement pas (2.6 à 8.7 ppm). Ces teneurs sont comparables à celles des sédiments hémipélagiques communs
- le fer varie peu (3.6 - 4.9 %) sauf dans les échantillons de surface 42-01 et 42-02 où des enrichissements sont observés (6.5 et 7.2 %). Il ne suit pas les variations en Cu, Zn et Mn et il n'augmente pas en même temps que l'arsenic dans l'échantillon peu carbonaté à la base de la carotte 28
- le sélénium se trouve lié aux éléments tels que Mn, Cu et Zn. Il est enrichi en surface pour les carottes 28, 41 et 42, et aussi dans quelques niveaux à 120 cm (carotte 14), à 369 cm (carotte 28) et à 149 cm (carotte 41). Dans chacun de ces niveaux, l'enrichissement en sélénium est corrélé par Mn, Cu et Zn.

### c. Conclusion

La mesure de l'arsenic et du sélénium, ainsi que de quelques éléments métallifères, dans les sédiments montre clairement que l'influence hydrothermale est très ponctuelle et se situe en surface aussi bien qu'en profondeur.

L'aspect ponctuel des dépôts métallifères dans les sédiments procure une image sur le type de circulation hydrothermale qui peut s'installer dans une région à fort taux de sédimentation comme l'est une zone proche du continent. Ainsi, la faible diffusion des fluides à travers la phase sédimentaire qui semble apparaître amène à imaginer une circulation dans des conduits préférentiels. De la même manière que les fluides jaillissent au niveau des fractures dans le basalte, dans le cas de zones à fort taux de sédimentation, ils vont se diriger vers les endroits les plus poreux ou les moins compacts, plus propices à la remontée.

Le manque d'enrichissement en surface en éléments métallifères, et en particulier en arsenic, tend à montrer que ceux-ci se trouvent piégés dans le sédiment pendant la remontée du fluide. Arsenic et sélénium en tant que traceurs de l'hydrothermalisme dans ce type de sédiments seront tributaires du lieu de prélèvement puisque l'influence hydrothermale n'est pas ressentie dans l'ensemble de la phase sédimentaire.

La différenciation entre l'arsenic et le sélénium peut s'expliquer par leur comportement géochimique et par les conditions physicochimiques. Ainsi, l'arsenic serait associé aux sulfures de zinc formé à plus basse température tandis que le sélénium serait entraîné dans les sulfures uniquement dans les paragenèses de haute température (chalcopyrite, pyrite) et resterait plus longtemps dans les fluides. Les carottes 28 et plus faiblement 39 pourraient être enrichies en sélénium, cuivre, zinc et manganèse en surface pour cette raison. En effet, l'existence d'un milieu confiné où un grand nombre de minéraux sont susceptibles de se former augmente les chances de voir des éléments, dont les propriétés sont pourtant voisines, fractionner. Ce résultat conduit à une apparence de non corrélation entre les éléments.

Les augmentations de concentrations en profondeur peuvent avoir pour origine :

- un enrichissement en surface recouvert ensuite par la sédimentation récente rapide (quelques cm/an)
- la proximité d'un conduit de circulation hydrothermale enrichi en sulfure.

Dans ce dernier cas, il faudrait que l'arsenic soit le premier entraîné suivi par Se, Cu, Zn, Mn. En effet, (carotte 28) le sélénium présente un pic à 369 cm juste au dessus de l'anomalie en arsenic à 410 et 420 cm. De même, dans la carotte 14, Se, Cu, Zn et Mn ont des teneurs élevées à 120 cm tandis que l'arsenic augmente à 145 cm.

Si la première hypothèse est retenue, les augmentations en éléments métallifères correspondraient à une voire plusieurs dizaines d'années auparavant si l'on considère un taux de sédimentation de 10 cm/an. Selon Sokolova et Pilipchuk (1973), le sélénium se trouve immobilisé par réduction en  $Se^0$  pendant la diagénèse en présence de matière organique ce qui peut expliquer ces augmentations. Au contraire, le manganèse est susceptible d'être resolubilisé par réduction des hydroxydes stables en ions mobiles.

- C - Les traceurs dans les zones où les fluides traversent une couche de sédiments ou de saumure.

#### 1. Mer Rouge

Dans la fosse Shaban, la zone métallifère de la carotte TM KS01 traduirait une modification des conditions d'oxydoréduction qui aurait permis de mieux conserver As et Se pendant la diagénèse. Ces sédiments essentiellement détritiques auraient pu subir à certains niveaux une influence hydrothermale étant donné les concentrations en As et Se.

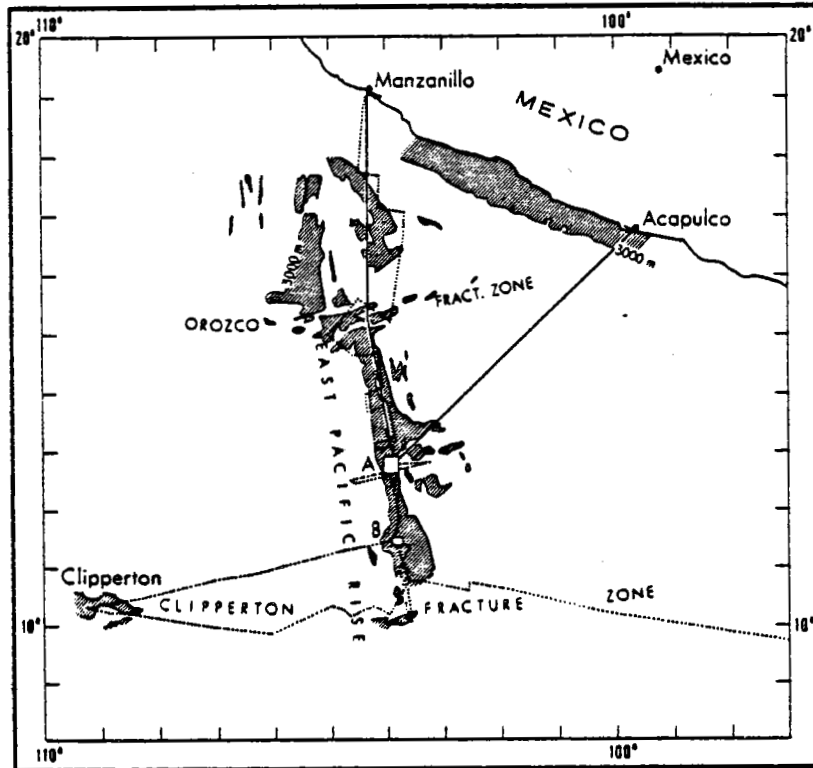


Figure 5-12 : Carte générale de la ride Est Pacifique à 13°N d'après Hékinian et al. (1984). Localisation des zones A et B.



Dans la fosse de l'Atlantis II, les teneurs en éléments métalliques sont très élevées sur l'ensemble de la carotte. L'arsenic présente de même des enrichissements très importants. Dans ce type particulier de sédiments métallifères, l'arsenic ne suit pas le fer et le manganèse mais plutôt le cuivre et le zinc probablement sous forme de minéraux sulfurés qui, même si le milieu remet en solution Fe et Mn, fixent l'arsenic.

## 2. Pacifique Nord Est

L'étude de l'arsenic et du sélénium dans les sédiments hémipélagiques des collines de Dellwood n'a pas permis de mettre en évidence clairement une influence hydrothermale. Soit l'apport terrigène dilue toute trace d'hydrothermalisme, soit les phénomènes sont très faibles ou très locaux.

Dans les sédiments hémipélagiques du nord de la ride de Juan de Fuca, les enrichissements en arsenic et sélénium sont très ponctuels traduisant vraisemblablement une circulation par conduits préférentiels où se déposent les éléments présents dans les fluides. Un fractionnement de l'arsenic et du sélénium est observée. Selon les conditions physicochimiques, ils ne précipiteraient pas en même temps.

## 3. Conclusion

Dans le cas de la mer Rouge, le piégeage des fluides sous les saumures entraîne une concentration importante en éléments métallifères tandis que dans le Pacifique Nord Est, l'apport terrigène contribue plutôt à une dilution des éventuels enrichissements en métaux dûs à des sources hydrothermales.

En fait, les sédiments de la fosse Atlantis II se déposent à partir de saumures enrichies en métaux alors que, dans le Pacifique Nord Est, les fluides percolent à travers des sédiments détritiques.

L'arsenic ainsi que le fer et d'autres éléments métalliques permettent de reconnaître les zones où il y a précipitation.

### III - SEDIMENTS ASSOCIES A DES FLUIDES HYDROTHERMAUX SORTANT DIRECTEMENT DANS L'EAU DE MER

#### A - La ride Est Pacifique à 13°N

Depuis plusieurs années, la ride Est Pacifique entre 10 et 14°N est étudiée en détail et en particulier deux zones situées autour de 11°30'N et 12°50'N (Fig. 5-12).

Pendant les campagnes Searise (1980) et Clipperton (1981) effectuées à bord du N/O Jean Charcot, une carte Seabeam a été dressée et la géologie de la zone a été décrite par Hékinian et al. (1983a). A partir de ces observations, des sites de plongée avec le submersible Cyana ont été choisis pour les missions Cyatherm (1982) à bord du N/O Le Suroit et Cyarise (1984) à bord du N/O Nadir.

Dans le cadre du programme "geothermal metallogenesis East Pacific", à l'initiative de Preussag et du B.G.R., ont eu lieu une série de missions visant l'étude des relations entre la tectonique, le volcanisme, l'hydrothermalisme, la métallogénie et la sédimentation le long des zones d'accrétions du Pacifique sur les plaques Nazca et Coco.

Sur la zone 13°N, au cours de la mission Geometep 2, des dragages ont été effectués principalement sur les monts sous-marins et pendant la suivante, Geometep 3, des carottes ont été prélevées sur une perpendiculaire à la dorsale.

## 1. Contexte géologique

### a. Morphologie

Situé entre les zones de fractures Orozco et Clipperton, le segment de dorsale étudié est rectiligne sur de grandes distances. La profondeur de l'axe varie entre 2800 et 2500 m.

#### L'axe de la dorsale

Il est représenté par un graben de 20 à 40 m de profondeur et large de 300 à 500 m dans la zone A (12°50'N). Ce graben est plus réduit dans la zone B (11°30'N) où il ne mesure que 200 m de largeur et 20 m de profondeur (Hékinian et al., 1983a, 1983b ; Gente et al., 1984, 1986 ; Gente, 1987).

#### Les monts sous-marins

Dans la zone A, deux monts sous-marins bordent l'axe à environ 6 km. Le mont sud-est s'élève à 300 m au-dessus du plancher océanique situé à 2800 m de profondeur tandis que celui du nord-est (Vauban) s'élève seulement à 100 m au-dessus de l'isobathe 2800 m. Un troisième mont sous-marin baptisé "Clipperton" culmine à 800 m au-dessus de l'isobathe 2900 m. Il se situe à 18 km à l'ouest de l'axe. Les trois sont semblables en largeur (de l'ordre de 6 km).

Dans la zone B, un mont sous-marin s'élève à 250 m au-dessus de l'isobathe 2500 m. Il se situe à 7 km à l'ouest de l'axe et mesure environ 3 km de largeur.

### b. Sites hydrothermaux

L'observation par submersible a permis de découvrir une intense activité hydrothermale. 24 sites avec des cheminées actives et 60 dépôts inactifs ont été

trouvés dans le graben (Hékinian et al., 1983b, 1984). L'espacement moyen entre deux sites de 10 à 50 m de diamètre a été estimé à environ 100-200 m (Gente et al., 1986). Leur localisation est donnée sur la figure 5-14.

La vitesse d'accroissement des cheminées de sulfures a été évaluée à 8 cm/jour grâce à deux plongées successives sur le même site à cinq jours d'intervalle (Hékinian et al., 1983b). La quantité d'éléments métalliques présents dans les fluides, établie d'après une approximation du débit (10 l/s) et de la concentration mesurée en Fe, Mn, Zn (0.10-0.13 g/l), est de 95 kg/jour. La proportion piégée dans les sulfures, pour une cheminée de diamètre intérieur et extérieur respectivement 3 et 10 cm et de densité 2.9, ne représente guère que 1 % de cette masse totale avec 1.6 kg/jour (Hékinian et al., 1983b).

### Evolution des sites

Hékinian et Fouquet (1985) proposent un schéma d'évolution des manifestations hydrothermales (Fig. 5-13). Les premiers stades consistent en une émission de fluides basses températures à travers les fissures dans les basaltes associée au dépôt d'hydroxydes de fer ou de sulfures de fer de paragenèse de basses températures. Au stade suivant, se construisent des structures en colonnes, formées depuis l'extérieur vers l'intérieur, d'anhydrite, de sulfures de fer basses températures et de sulfures de cuivre de paragenèses de plus hautes températures. Enfin, lors du déclin de l'activité hydrothermale, les fluides obstruent progressivement les conduits et diffusent à travers les dépôts. Lorsque l'émission de fluides cesse, les édifices se dégradent par oxydation.

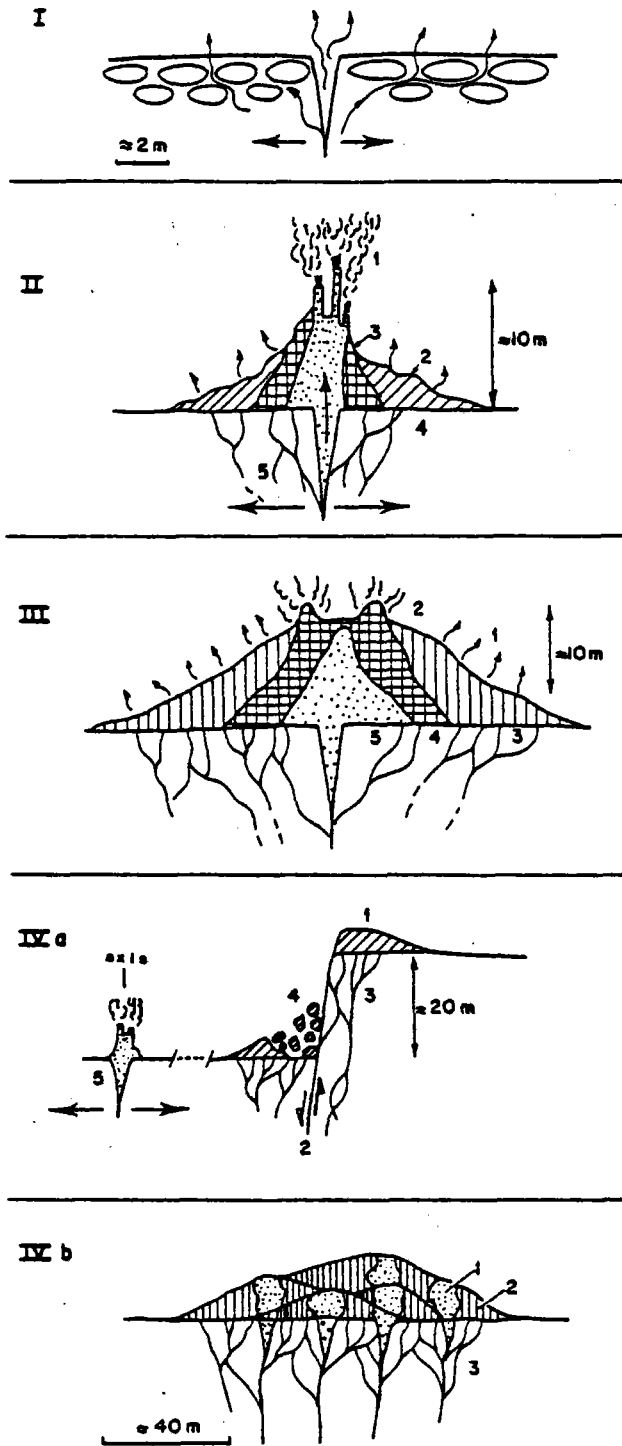
### Localisation des sites

Les stades d'émission des sites hydrothermaux sont concentrés sur une zone large de 80 m située au milieu du graben. L'activité est associée à des coulées de laves fluides et à une fissuration intense (Gente et al., 1986). Le long des murs, des sites inactifs correspondants à des stades plus avancés sont rencontrés dans des environnements de laves en coussins. Le stockwork de ces cheminées peut s'observer sur certains pans de murs.

Gente et al. (1984, 1986) proposent un modèle d'évolution cyclique du graben axial par effondrement des murs le long de failles normales. Trois phases sont distinguées :

- (1) activité volcanique intense créant un axe en forme de dôme sans graben axial
- (2) phase tectonique formant un graben
- (3) nouvelle phase volcanique recouvrant et remplissant le graben.

Au cours de ce cycle, l'activité interviendrait pendant la formation de la vallée axiale et serait associée aux laves les plus récentes.



Stage I: Active low-temperature hydrothermal venting diffused through fissures in lobate flows. Low-temperature phases of Fe sulfide precipitated among animal life community starting to develop.

Stage II: High-temperature (320°–350°C) fluid discharge through chimneys made up mainly of Cu sulfide and anhydrite (1). The coalescence of the individual chimneys gives rise to larger edifices through which diffuse hydrothermal venting takes place (2), precipitating low-temperature Zn sulfide phases (<200°C) (3) and Fe sulfide around tubes of animals (*alvinella*) (4). Circulation of hot fluid solutions in the basement has precipitated sulfides in veins and altered the surrounding basalt (stockwork) (5).

Stage III: Decline of intense and localized hydrothermal activity due to the filling of pore spaces. Localized venting gives rise to a Zn sulfide chimney (2); extended diffusion of hydrothermal fluid will form a zonal structure within the main edifice. The mineral paragenesis from the inner part of the edifice toward the margin is as it follows: Cu sulfide (5), Zn and Fe sulfide (4), colloform Fe sulfide (3). This phenomenon will produce zoned massif sulfide.

Stage IVa: Fracturing of sulfide edifices during spreading (1) and formation of normal fault block (2). The edifices bound the central graben where exposed veins of sulfides associated with altered basalt (4) are found (stockwork). A new cycle of hydrothermal activity may start at the axis of the graben (5). However, the area of active faulting could also be the site for a revival of hydrothermal activities (2).

Stage IVb: Off-axis hydrothermal activity associated with local repeated metalliferous discharge. Lenticular-shaped bodies of metalliferous product overlying each other will form massif sulfide which is more important (in volume) than that formed in axial-spreading centers. Such massif sulfide will not show regular zonal distribution of phases. This type of formation consists of high-temperature Cu-rich phases (1) and dispersed, more prominent low-temperature Fe phases (2) and stockwork (3).

Figure 5-13 : Schéma d'évolution des édifices sulfurés (Hékinian et Fouquet, 1985).

Dans le graben central, au niveau du mont sous-marin sud-est, une émission de fluide à 17°C a été observée entre le mont sous-marin et le graben sur une structure volcanique. C'est le seul exemple d'activité hydrothermale hors-axe. Sur les monts sous-marins, seuls des dépôts hydrothermaux ont été repérés dans la zone B et sur le mont sous-marin sud-est de la zone A (Fig. 5-14). Ces dépôts sont constitués de sulfures massifs de cuivre et de fer, d'oxyhydroxydes et de silice amorphe (Hékinian et Fouquet, 1985). Par rapport aux dépôts observés dans le graben, ils se distinguent par une plus grande quantité de phases silicatées, par l'absence d'anhydrite et la très faible quantité de sulfures de zinc.

### c. Les prélèvements de sédiments

#### Moyens de prélèvements et identification des échantillons

Selon l'engin de prélèvement, les sédiments sont identifiés différemment : SH désigne la benne Shipeck, D la drague, KS ou K le carottier Kullenberg et CY le submersible Cyana par l'intermédiaire du bras manipulateur. De plus, le sigle CL ou CY permet de préciser la mission (Clipperton ou Cyatherm) sauf pour les prélèvements par submersibles où l'échantillon est reconnu par le numéro de la plongée précédé de CY et de l'année (82 ou 84).

Les échantillons dragués pendant la mission Geometep 2 sont identifiés par le numéro de l'opération suivi de la lettre D. Les carottes prélevées pendant la mission Geometep 3 sont désignées de même par K et le numéro de l'échantillon par CX.

L'utilisation des bennes Shipeck, drague ou submersible présente l'avantage de prélever la surface du sédiment. De plus, le submersible permet un positionnement plus précis. Le carottier donne accès à la troisième dimension par un prélèvement en profondeur.

#### Localisation (Fig. 5-14, 5-15 et 5-16)

Dans un premier temps, seront étudiés les sédiments superficiels (Tableaux VIA et VIB Annexe 3), témoins de l'activité actuelle, avant de rechercher une éventuelle activité ancienne dans les sédiments des carottes (Tableaux VIC et VID annexe 3).

Parmi les sédiments superficiels disponibles, il est apparu que les prélèvements se situaient soit à moins de 11 km du graben, soit le long de perpendiculaires à l'axe de la dorsale entre 18 et 400 km. Cette rupture dans l'échantillonnage a permis de distinguer deux zones en vue d'une comparaison de l'influence hydrothermale entre ces deux régions. De plus, les sédiments prélevés sur les monts sous-marins seront étudiés à part .

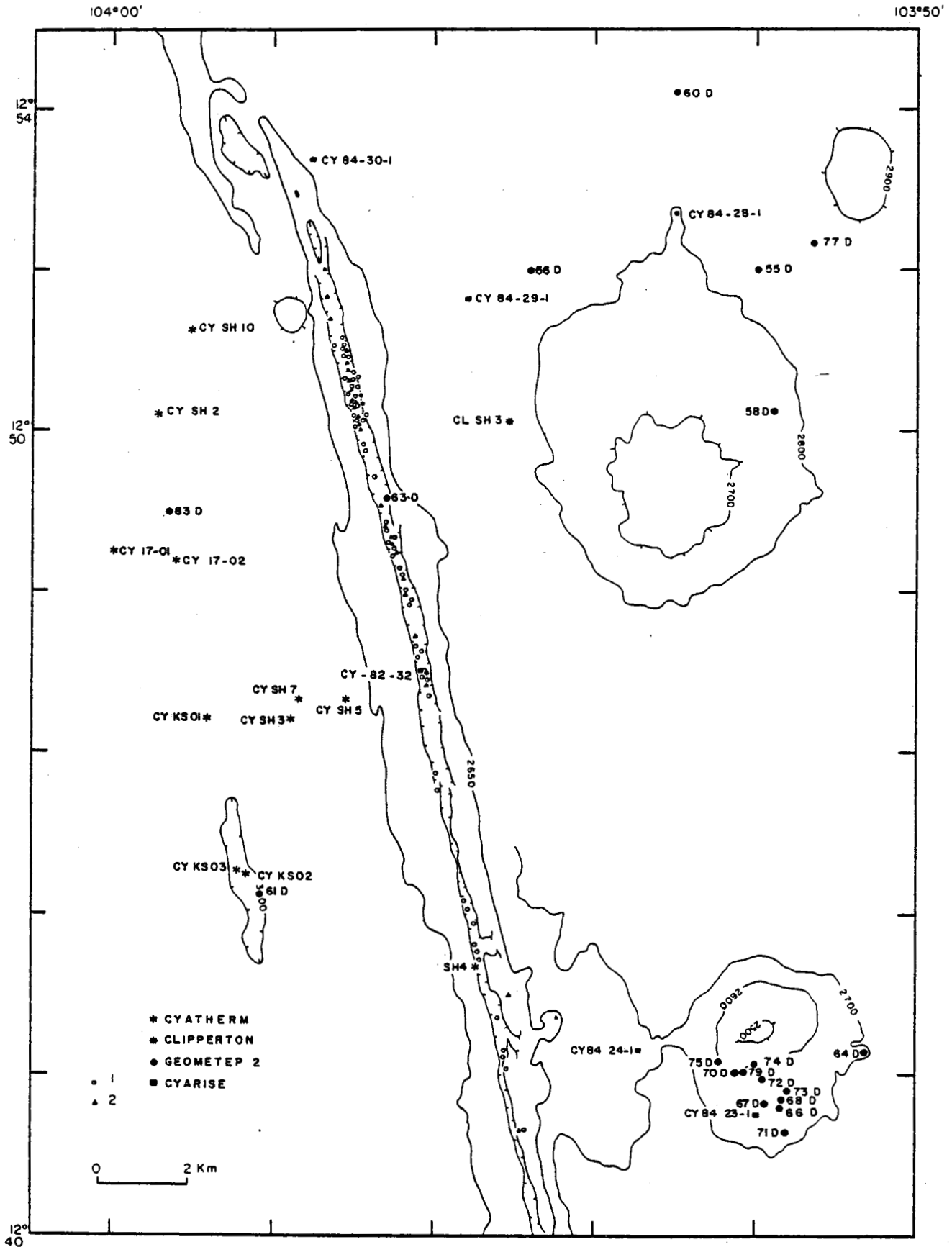


Figure 5-14 : Carte bathymétrique de la ride Est Pacifique à 13°N présentant les sites actifs (triangle) et inactifs (rond) connus d'après Gente (1987). Localisation des échantillons de la zone axiale et des monts sous-marins de la zone A.

Les sédiments seront donc classés en trois groupes selon leur position par rapport à la dorsale :

- les échantillons de la zone axiale prélevés à moins de 15 km du non situés sur un mont sous-marin. Un seul (Cy 82-32) se distingue par sa position au pied d'une cheminée inactive
- les sédiments des monts sous-marins
- les échantillons situés hors de la zone axiale prélevés entre 15 et 400 km sur les flancs est et ouest.

Seuls les échantillons des missions Clipperton, Cyatherm et Cyarise ont été étudiés du point de vue de la sédimentologie par Fournier-Germain (1986). Sur les sédiments de Geometep 2 et 3, seuls l'arsenic, le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc ont été mesurés. Pour l'ensemble des échantillons, les analyses données dans les tableaux VI (Annexe 3) sont effectuées sur la fraction soluble dans  $\text{HNO}_3$ , correspondant à la fraction échangeable du sédiment où l'apport hydrothermal ne peut se trouver.

## 2. Les sédiments superficiels

### a. La zone axiale (Fig 5-14, Tableau VIA Annexe 3)

L'étude sédimentologique a permis de distinguer les sédiments caractéristiques de la zone formés par précipitation et l'échantillon CY 82-32 produit de l'altération d'une cheminée (Fournier-Germain, 1986).

#### Sédiments caractéristiques

##### (1) sédimentologie (Fournier-Germain, 1986)

Les sédiments prélevés dans le graben central et près de l'axe constituent un ensemble homogène de vases d'argiles brunes présentant des hydroxydes et des foraminifères en proportions variables (5 à 15 %) et de 0 à 30 % de verre volcanique. Les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  varient de 6.5 à 56 %.

L'étude de la fraction grossière met en évidence :

- une absence totale de sulfures dans les sédiments
- un apport détritique très discret observé à travers de rares grains de quartz
- une formation authigène de micronodules à croissance rapide contenant du fer et de la silice
- un phénomène de dissolution important de foraminifères constituant la majeure partie de la fraction biogène avec les radiolaires toutefois moins abondants

L'apport local important d'oxyhydroxydes amorphes dilue une quantité d'argiles cristallisées d'origine détritique ou néoformée observées après traitement comme par exemple de la kaolinite en petits cristaux supposés d'origine hydrothermale.

## (2) géochimie

Les sédiments de la zone axiale sont enrichis en Fe, Mn, P, Cu, Zn, Sr, As et Se par rapport à une argile du Pacifique. Le facteur d'enrichissement atteint environ 6 pour l'arsenic.

La variabilité des teneurs en arsenic dans les sédiments est élevée et ainsi, dans une même zone proche de l'axe, les valeurs sont comprises entre 40 et 120 ppm en arsenic. Pour expliquer cette variation du taux d'enrichissement, il faut tenir compte de la localisation des sédiments pour évaluer la distance à une source active et l'interférence d'écrans représentés par les monts sous-marins. De plus, les courants de fonds peuvent privilégier une direction des panaches et entraîner les particules préférentiellement dans certains endroits. Il apparaît que les échantillons du flanc est sont plus pauvres en arsenic avec une moyenne de 66 ppm seulement ( $\sigma = 9$  ppm) alors que les sédiments du flanc ouest contiennent en moyenne 88 ppm ( $\sigma = 18$  ppm). La concentration moyenne pour l'ensemble des échantillons de la zone axiale est de 76 ppm ( $\sigma = 20$  ppm). L'échantillon CY KS3, situé dans une dépression est anormalement pauvre en arsenic pour le flanc ouest. Il a pu subir des effets de dilution par des sédiments pélagiques accumulés.

Globalement, l'hétérogénéité apparente des teneurs en arsenic serait due d'abord à la position des échantillons qui peut conditionner l'importance de l'influence hydrothermale. La variation des valeurs d'arsenic peut aussi provenir des différences de teneurs en carbonates. Aussi, un calcul des concentrations en arsenic sur la fraction décarbonatée a été effectué (Tableau VIA Annexe 3). La moyenne sur l'ensemble des échantillons de la zone axiale passe alors à 92 ppm mais la dispersion est toujours aussi grande ( $\sigma = 23$  ppm). Sur le flanc ouest, la concentration moyenne monte à 110 ppm ( $\sigma = 14$  ppm) tandis que celle du flanc est reste à 74 ppm ( $\sigma = 11$  ppm). Sur le flanc ouest, la dispersion diminue quelque peu par rapport au sédiment total : l'écart type passe de 18 à 14 ppm.

Les mesures de sélénium subissent une forte interférence de l'arsenic et les valeurs obtenues sont probablement par défaut. Néanmoins, les concentrations atteignent 1 ppm ce qui représente un enrichissement d'un facteur 2 à 5 par rapport aux argiles brunes du Pacifique (Sokolova et Pilipchuk, 1973).



## L'échantillon CY 82-32

### (1) sédimentologie (Fournier-Germain, 1986)

L'échantillon CY 82-32 est une vase composée d'argile où les oxyhydroxydes sont abondants. La teneur en  $\text{CaCO}_3$  est de 0.31 % seulement. C'est le seul sédiment contenant 23 % de sulfures et 75 % de limonite, produit d'altération directe des sulfures.

La fraction biogène est constituée de radiolaires essentiellement.

Dans la fraction argileuse, aucune phase cristallisée n'a pu être reconnue même après traitement.

### (2) géochimie

Les concentrations en As, Fe, Cu et Zn sont plus élevées que dans les échantillons de la zone axiale. Par contre, le manganèse se trouve en quantité peu importante. Le zinc enrichi environ 200 fois se distingue de l'arsenic, du fer ou du cuivre enrichis 6 à 8 fois seulement par rapport aux teneurs mesurées dans les sédiments de la zone hors axe à plus de 100 km du graben.

L'interprétation de ces teneurs ne peut se faire qu'en rapport avec le type de sulfure qui a été oxydé selon qu'il s'agit d'une paragenèse de haute température riche en cuivre ou de basse température plutôt riche en zinc (Hékinian et Fouquet, 1985). Cet échantillon est un exemple typique de l'altération de sulfures hydrothermaux en milieu oxydant.

### b. Les monts sous-marins (Fig. 5-14 et 5-15, Tableau VIA Annexe 3)

#### Sédimentologie (Fournier-Germain, 1986)

Les sédiments prélevés sur les monts sous-marins sont caractérisés par des teneurs en  $\text{CaCO}_3$  faibles (3 à 17 %), une grande proportion de verre volcanique (50 à 70 % dans les échantillons CY 84 21-1, 22-1, 23-1) et par la présence importante d'agrégats bruns, surtout dans CY 84 28-1.

Comme dans les échantillons de la zone axiale, l'observation aux rayons X met en évidence un caractère amorphe.

Les monts sous-marins à 11°30'N et 12°43'N se distinguent par la présence de dépôts hydrothermaux. Deux types de sédiments sont observés :

- sédiments de sites inactifs surmontés d'encroûtements de manganèse rencontrés au sommet et en certains points sur les flancs
- sédiments caractéristiques de la zone axiale situés à la base du mont sous-marin.

Sur les monts sous-marins nord-est (Vauban) et Clipperton, aucune zone hydrothermale n'a été repérée. Au sommet, des rides dans les sédiments

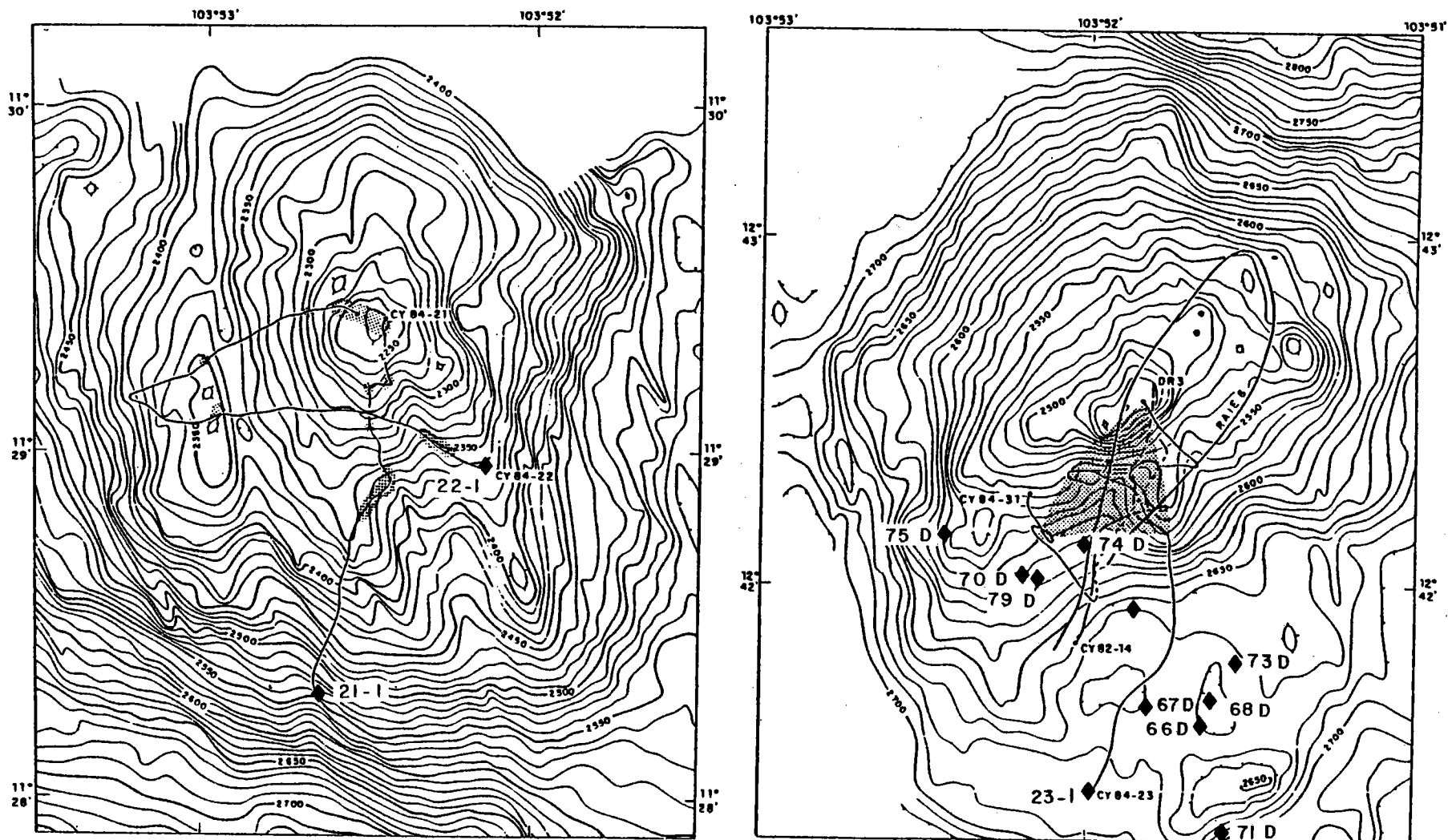


Figure 5-15 : Localisation des dépôts hydrothermaux (zones ombrées) et des échantillons sur les monts sous-marins de 11°30' et 12°42'N.

confirment l'existence de courants. Des traces de bioturbation témoignent d'une faune importante.

### Géochimie

#### (1) mont sous-marin de 11°30'N (Fig. 5-15)

Les sédiments du mont sous-marin de 11°30'N ne sont pas prélevés sur les dépôts hydrothermaux. Ils sont assez pauvres en arsenic surtout en ce qui concerne CY 84 22-1 (13 ppm) situé plus près du sommet. L'échantillon CY 84 22-1 (27 ppm) contient de l'arsenic en quantité comparable à une argile du Pacifique.

#### (2) mont sous-marin sud-est (Fig. 5-15)

Les 12 échantillons présentent une concentration moyenne de 51 ppm en arsenic pour des teneurs comprises entre 37 et 62 ppm (plus l'échantillon 67D à 80 ppm). Une relative homogénéité ( $\sigma = 29$  ppm) existe dans cette zone. En éliminant 67D, la moyenne tombe à 48 ppm avec un écart type de 7 ppm. Tous les échantillons seraient donc enrichis au moins d'un facteur 2 par rapport aux argiles. Une influence hydrothermale est envisageable, même si aucun fumeur n'a été observé sur le mont sous-marin, étant donné la proximité de l'axe où trois sources ont été reconnues (Fig. 5-14) et la présence de dépôts d'origine hydrothermale.

#### (3) mont sous-marin nord-est (Fig. 5-14)

L'échantillonnage est beaucoup moins important. Néanmoins, les sédiments 68D et CY 84 28-1 contiennent respectivement 57 et 68 ppm d'arsenic, teneurs comparables mais légèrement supérieures à celles obtenues sur le mont sous-marin sud-est.

#### (4) mont sous-marin Clipperton

Sur le mont sous-marin Clipperton, l'échantillon CY 84 26-1, dont la fraction grossière est constituée à 99 % de foraminifères très souvent enrobés d'oxyhydroxydes de fer ou de manganèse (Fournier-Germain, 1986), ne contient que 5 ppm d'arsenic. Ce sédiment d'origine biogénétique n'a pas été influencé par les fluides hydrothermaux parce que situé au sommet du mont sous-marin, à plusieurs centaines de mètres au dessus du panache.

Il est pauvre en Fe mais enrichi en Mn, Cu et Zn par rapport à une argile du Pacifique (Fournier-Germain, 1986).

Sur l'ensemble des sédiments des monts sous-marins, le sélénium varie entre 0.2 et 0.4 ppm sauf l'échantillon 64D où le sélénium dépasse 1.1 ppm. Dans le sédiment CY 84 26-1 riche en foraminifères, le sélénium n'est pas détectable.

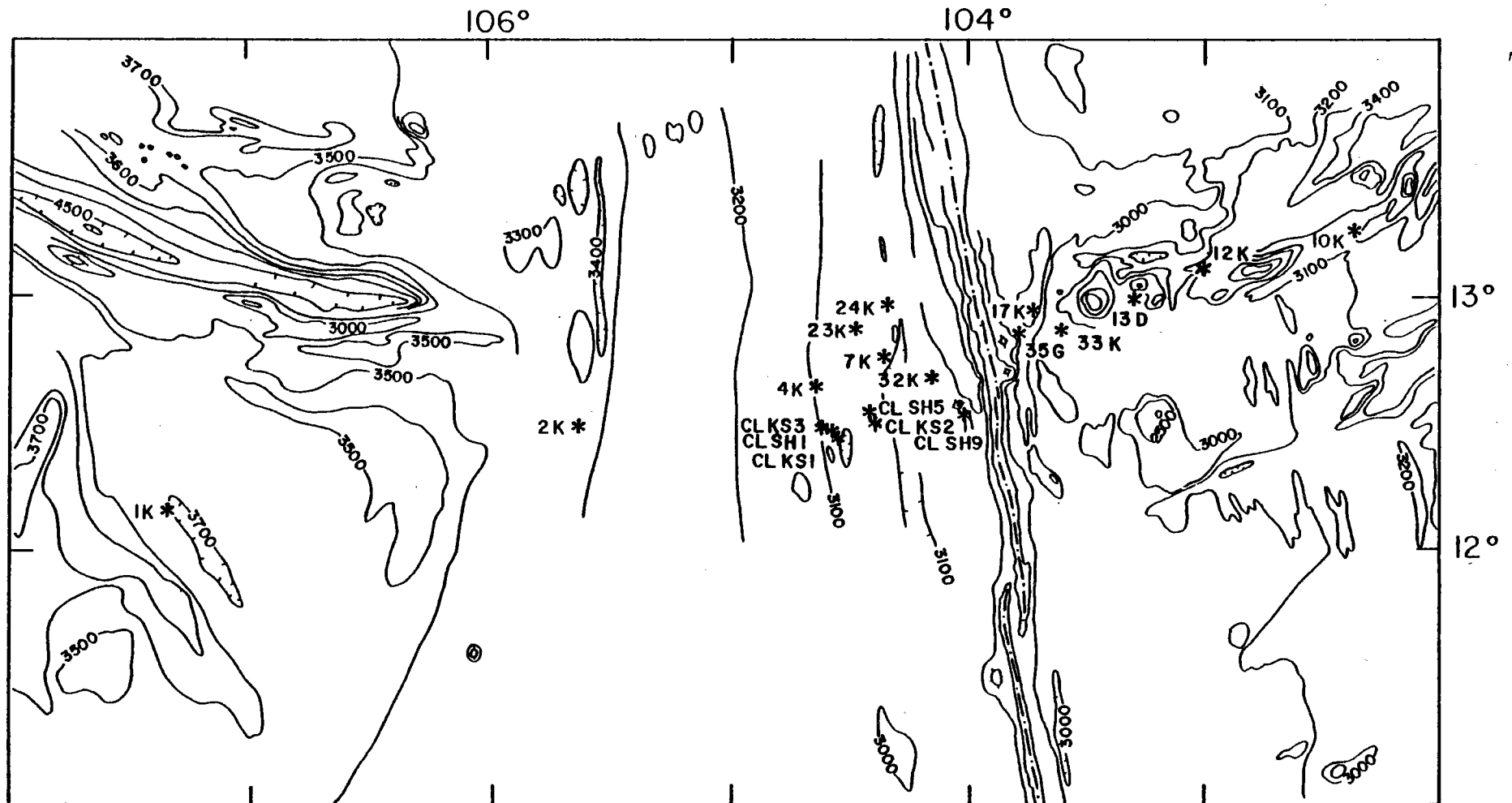


Figure 5-16 : Localisation des échantillons de la zone hors axe. Carte bathymétrique d'après Mammericks et Smith (1978).

En définitive, sur les monts sous-marins, les concentrations en arsenic et en sélénium sont plutôt inférieures à celles obtenues dans la zone axiale pour des sédiments situés à quelques kilomètres du graben. En comparant la moyenne en arsenic calculée pour les échantillons du flanc est (66 ppm) avec celle obtenue pour les sédiments du mont sous-marin sud est (51 ppm), il apparaît une diminution des enrichissements hydrothermaux sur les monts sous-marins.

c. La zone hors axe (Fig. 5-16, Tableau VIB Annexe 3)

Sédimentologie (échantillons de Clipperton)

Le faciès sédimentaire est identique à celui de la zone axiale. Les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  varient de 5 à 30 % avec des valeurs plus fortes à l'ouest même si en moyenne, elles sont plus faibles que dans la zone axiale.

A part l'échantillon CL SH 9, situé au pied du mont sous-marin Clipperton et riche en verre volcanique (49 %), la fraction non biogène est semblable à celle de la zone axiale si ce n'est la présence de cendres volcaniques dont la proportion augmente dans les échantillons les plus à l'ouest (30 % dans CL KS 1). Ces cendres proviendraient d'éruptions des volcans d'Amérique centrale. La fraction biogène comprend surtout des radiolaires.

La fraction argileuse montre une proportion moins importante de produits amorphes par rapport aux argiles cristallisées et des néoformations de smectites. Ainsi, d'est en ouest on note :

- une diminution de la quantité d'oxyhydroxydes amorphes
- une influence détritique plus importante
- des cendres volcaniques à partir de 30 km de l'axe
- des teneurs en  $\text{CaCO}_3$  faibles qui augmentent vers l'ouest.

Géochimie : variation avec la distance à l'axe (Fig. 5-17)

Flanc ouest :

Fe, Mn, Cu, Zn et As diminuent en s'éloignant de l'axe. La variation est encore plus nette sur la fraction décarbonatée qui représente mieux la fraction hydrothermale. Sur le flanc ouest au delà de 100 km, les valeurs atteignent un bruit de fond de 20 ppm, teneur moyenne d'une argile du Pacifique. Ainsi donc, au delà de 100 km, il n'y a plus d'enrichissement en As dans les sédiments de surface. Cette distance dépend certainement du régime des courants de fond qui existent dans la zone.

La décroissance des concentrations en As et en Fe est assez régulière jusqu'à 100 km et traduit sans doute un affaiblissement des apports avec la distance à l'axe. Mis à part l'échantillon CL SH 9 qui, situé juste derrière le mont sous-marin Clipperton, se trouve peu enrichi en As et Fe pour une distance



de 20 km seulement. Cet exemple illustre parfaitement l'effet d'écran morphologique proposé pour les variations d'enrichissement en arsenic des sédiments de la zone axiale.

Pour les sédiments situés en dehors de la zone axiale, c'est à dire à plus de 15 km, la dispersion des valeurs pour une même distance à l'axe est faible (Fig. 5-16). Ainsi, en s'éloignant de l'axe, il existe un effet d'homogénéisation des teneurs qui dépendent moins d'effets perturbateurs comme la topographie, la répartition ponctuelle des sources ou les directions privilégiées des courants. L'homogénéisation permet de supposer que vers l'ouest les différentes sources se mélangent et forment un panache moyen qui précipite de manière plus régulière des métaux dans les sédiments. Au fur et à mesure, les concentrations diminuent dans l'eau et corrélativement dans les sédiments.

Flanc est :

Les échantillons du flanc est ne permettent pas de mettre en évidence une décroissance régulière des teneurs en se déplaçant vers l'est. Les sédiments près de l'axe (jusqu'à 50 km) présentent des concentrations en As et en Fe tout à fait comparables à celles du flanc ouest à la même distance mais au delà les échantillons ont été prélevés à proximité de la zone de fracture O'Gorman et restent très enrichis en As et Fe. Il faudrait, pour étudier vraiment l'influence hydrothermale sur le flanc est, prélever des sédiments dans une zone non accidentée sans risque d'apports hors axe.

En ce qui concerne le sélénium, les concentrations ne sont pas significativement différentes de celles observées dans la zone axiale. Seuls les échantillons "anormaux" provenant de la zone de fracture atteignent des teneurs très élevées en sélénium (1.6 ppm pour CX 16 et 4.3 ppm pour CX 23) malgré l'interférence de l'arsenic qui masque partiellement le sélénium.

d. Arsenic en fonction du fer (Fig. 5-18)

#### Corrélation positive

Globalement, sur l'ensemble des échantillons de la zone A (13°N), l'arsenic en fonction de fer est représenté par une droite d'équation :

$$y = 6.6 x + 2.2 \quad \text{avec un coefficient de corrélation de } 0.75$$

Cette corrélation nettement positive peut provenir des phénomènes de coprécipitation et d'adsorption de l'arsenic sur les hydroxydes de fer. Le rapport constant peut provenir de plusieurs phénomènes :

- soit l'arsenic est entraîné quantitativement et le rapport As/Fe est déjà constant dans les fluides

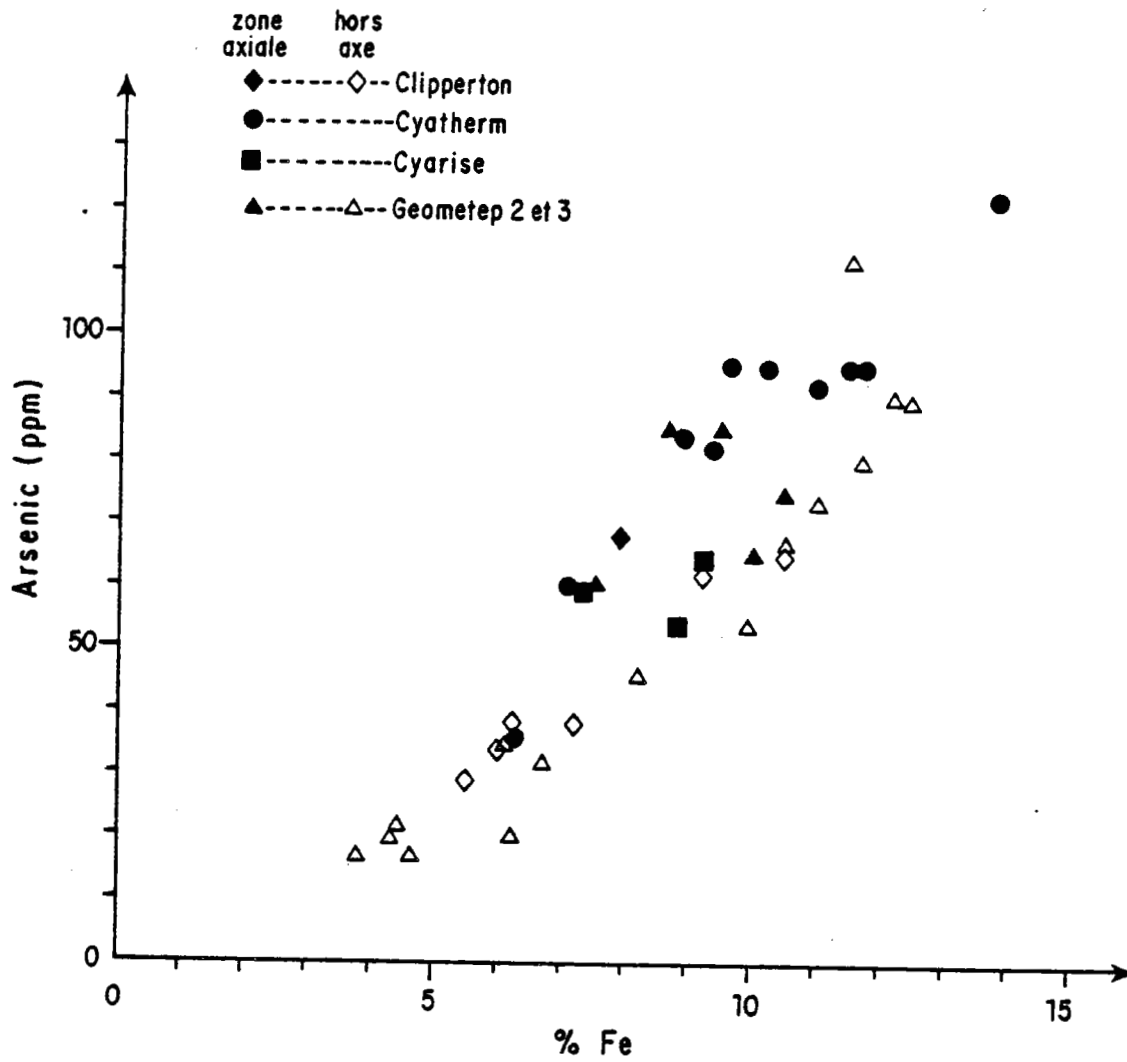


Figure 5-18 : Variations de l'arsenic en fonction du fer dans les sédiments de surface situés à 13°N sur la ride Est Pacifique.



- soit les phénomènes d'adsorption sont reproductibles. Ainsi, pour des conditions physicochimiques données, la quantité d'arsenic fixée serait imposée même s'il semble peu probable que la saturation de l'hydroxyde soit atteinte. La température ou le pH ou les concentrations initiales sont des paramètres qui peuvent défavoriser l'adsorption.

#### Distinction zone axiale et zone hors axe

En observant en détail la figure 5-18, il apparaît une variation du rapport As/Fe entre les échantillons de la zone axiale et hors de la zone axiale. En ne considérant que les sédiments zone hors axe où la sédimentation est moins perturbée par les variations ponctuelles dues aux sources hydrothermales et donc plus homogène, la corrélation de l'arsenic avec le fer est meilleure ( $r^2 = 0.90$  pour une droite d'équation  $y = 9.1 x - 23.2$ ).

D'autre part, la plupart des points représentatifs des échantillons de la zone axiale se trouvent au dessus de la droite, témoignant ainsi d'un enrichissement en arsenic puisque les teneurs en fer sont comparables. Cet enrichissement peut provenir :

- de la précipitation d'arsenic sous forme de sulfures, de fer par exemple, où il est plus concentré (jusqu'à 1500 ppm selon Hékinian et Fouquet, 1985)
- de l'existence de conditions physicochimiques plus propices à l'adsorption près des sources. Ceci est confirmé par le fait que les hydroxydes fraîchement précipités sont plus adsorbants et qu'il peut même y avoir coprécipitation. L'influence de la température n'est pas connue mais, par contre, à un pH légèrement acide, la réaction a un meilleur rendement.

Donc, à la sortie immédiate des événements, les hydroxydes plus frais et le pH légèrement acide favorisent l'adsorption de l'arsenic. Ces précipités vont alors sédimenter rapidement sur l'ensemble de la zone axiale définie jusqu'à 15 km de part et d'autre du graben. Dans la zone hors axe ne se déposent que des hydroxydes moins riches en arsenic car formés dans de moins bonnes conditions ou moins lourds.

#### Droite ne passant pas par l'origine

Le passage par une ordonnée à l'origine non nulle et la décroissance linéaire sont facilement interprétables par une dilution des précipités d'origine hydrothermale par un sédiment pauvre en fer et en arsenic type argile pélagique. Ainsi, sur le diagramme de l'arsenic en fonction du fer, le sédiment CY 84 26-1 se trouve sur la droite de régression obtenue pour les échantillons hors de la zone axiale. Passée une certaine distance, les hydroxydes ne

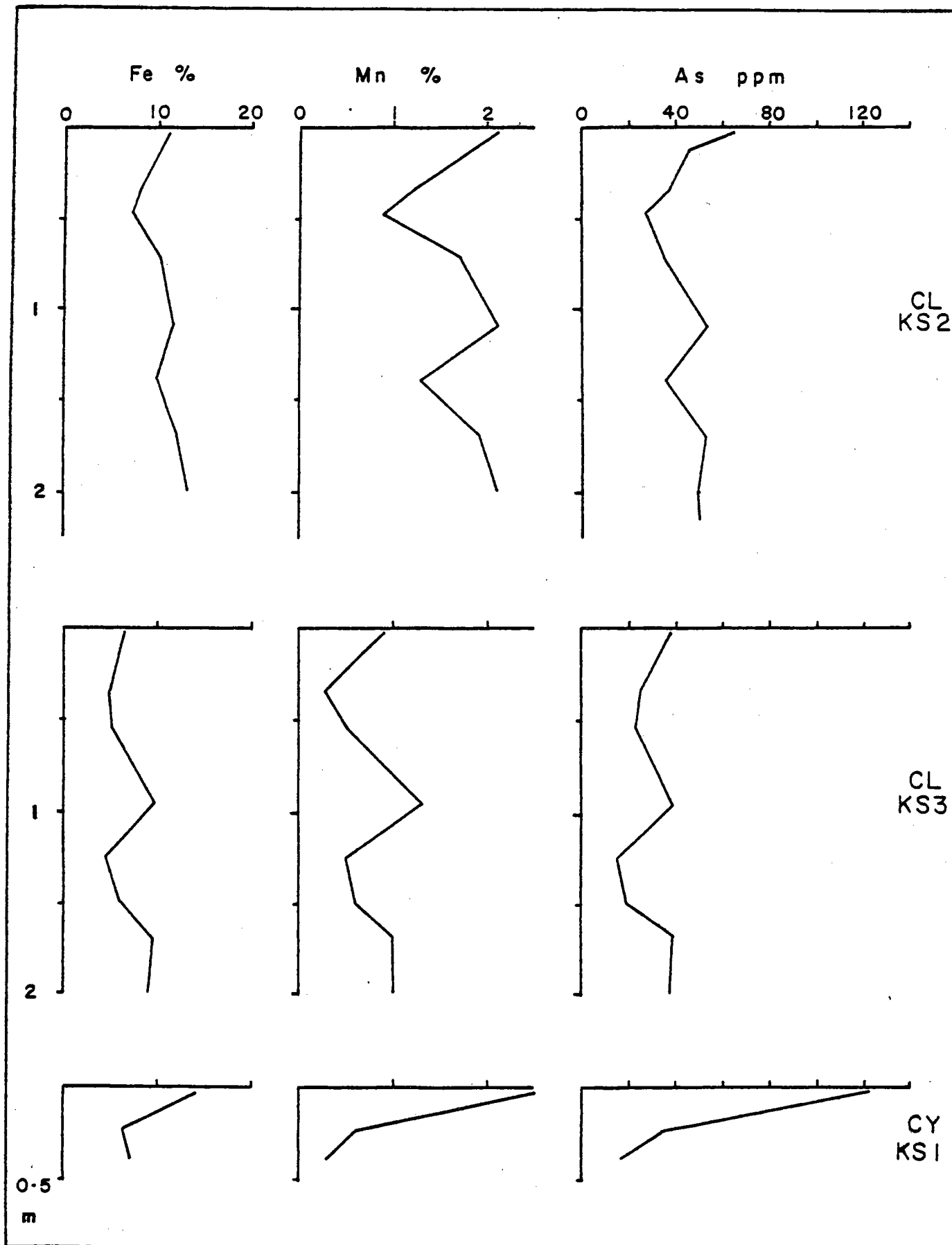


Figure 5-19 : Variations des concentrations en Fe, Mn et As avec la profondeur dans les carottes.

fixeraient plus l'arsenic de l'eau de mer mais continueraient à se déplacer avec les courants et à sédimenter petit à petit.

### Les conditions d'adsorption en fonction du degré d'oxydation et du pH

Selon les résultats expérimentaux de Pierce et Moore (1982), le pH optimal pour l'adsorption sur les hydroxydes de fer varie avec le degré d'oxydation de l'arsenic. Ainsi des conditions légèrement acides (pH = 4) vont favoriser l'adsorption des espèces au degré d'oxydation (V) alors que les espèces au degré d'oxydation (III) sont plutôt adsorbées à pH neutre.

Le milieu étant réducteur dans les fluides, l'arsenic se trouve probablement sous forme (-III) en association avec les sulfures. Au contact de l'eau de mer, il y a certainement oxydation en arsenic (+III). Par contre, l'oxydation au degré (+V) est très lente (Johnson et Pilson, 1975). Elle peut se produire par réaction bactérienne et, dans ce cas, elle dépendra de l'exposition à la lumière. Par 2500m de fond, la possibilité d'une oxydation biologique est à écarter sauf si des bactéries oxydantes vivant sans photosynthèse sont mises en évidence. L'oxydation dépend aussi de la température, du pH, de la salinité et de la concentration initiale en arsenic. En résumé, l'oxydation demande au moins plusieurs semaines avant d'être significative et donc il semble difficile qu'elle s'applique aux arsénites avant l'adsorption sur les hydroxydes.

L'arsenic provenant des fluides semble donc facilement adsorbé sur les hydroxydes de fer sous forme d'arsénite avant une oxydation en arséniate. De plus, l'arsenic de l'eau de mer, plutôt sous forme d'arséniate (Andreae, 1978) sera défavorisé au moment de l'adsorption qui a lieu sans doute à pH neutre pendant la précipitation des hydroxydes.

### 3. Les sédiments des carottes

#### a. La zone axiale : CY KS 1

#### Sédimentologie (Fournier-Germain, 1986)

Les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  varient entre 15 et 46 %. Les valeurs fortes correspondent à des nannofossiles ou à des foraminifères.

L'étude des frottis montre :

- une proportion importante d'argiles (>80 %)
- des oxyhydroxydes plus abondants en surface (7 %) qu'en profondeur où la proportion reste constante (3 %)
- un niveau de concentration en coccolithes à 21 cm et un autre de foraminifères à 48 cm.

Dans la fraction grossière, sont visibles :

- des agrégats bruns plus abondants en surface (88 % contre 40 %)
- du verre volcanique plus abondant à la base (30 % contre 4 %)
- une forte dissolution des foraminifères
- des traces de bioturbation.

Géochimie (Fig. 5-19, Tableau VIC Annexe 3)

La diminution du pourcentage d'oxyhydroxydes en profondeur est perceptible à travers les teneurs en Fe, Mn et As qui baissent au moins de moitié dans les 20 premiers cm.

b. La zone hors axe : CL KS 1 - CL KS 2

Sédimentologie (Fournier-Germain, 1986)

Les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  sont variables (< 5 % à 45 %)

Ce sont des vases d'argiles caractérisées par :

- une proportion d'agrégats bruns croissant légèrement en profondeur témoignant de la proximité de l'axe au moment de la formation de ces sédiments
- du verre volcanique en quantité faible (< 2 %).
- une dissolution très forte des organismes calcaires dont la variabilité provient des remaniements par les courants de fond
- un niveau de cendres volcaniques entre 50 et 70 cm probablement lié à une période de volcanisme continental.

Dans la fraction argileuse, aucune recristallisation secondaire indiquant un début de diagénèse n'a été observée. Les argiles sont les mêmes que dans la zone axiale.

Géochimie (Fig. 5-19, Tableau VIC Annexe 3)

La présence de cendres volcaniques modifie la composition chimique des sédiments.

Néanmoins, Fe et Mn augmentent légèrement vers la base de la carotte avec des valeurs plus élevées à 1 m de profondeur correspondant à des niveaux de concentration d'oxyhydroxydes.

Le sélénium diminue brutalement au delà de 50 cm de profondeur et descend en dessous de la limite de détection.

L'arsenic suit assez bien les variations du fer mais sans augmenter avec la profondeur.

Les teneurs constantes dans les carottes témoignent de l'absence de

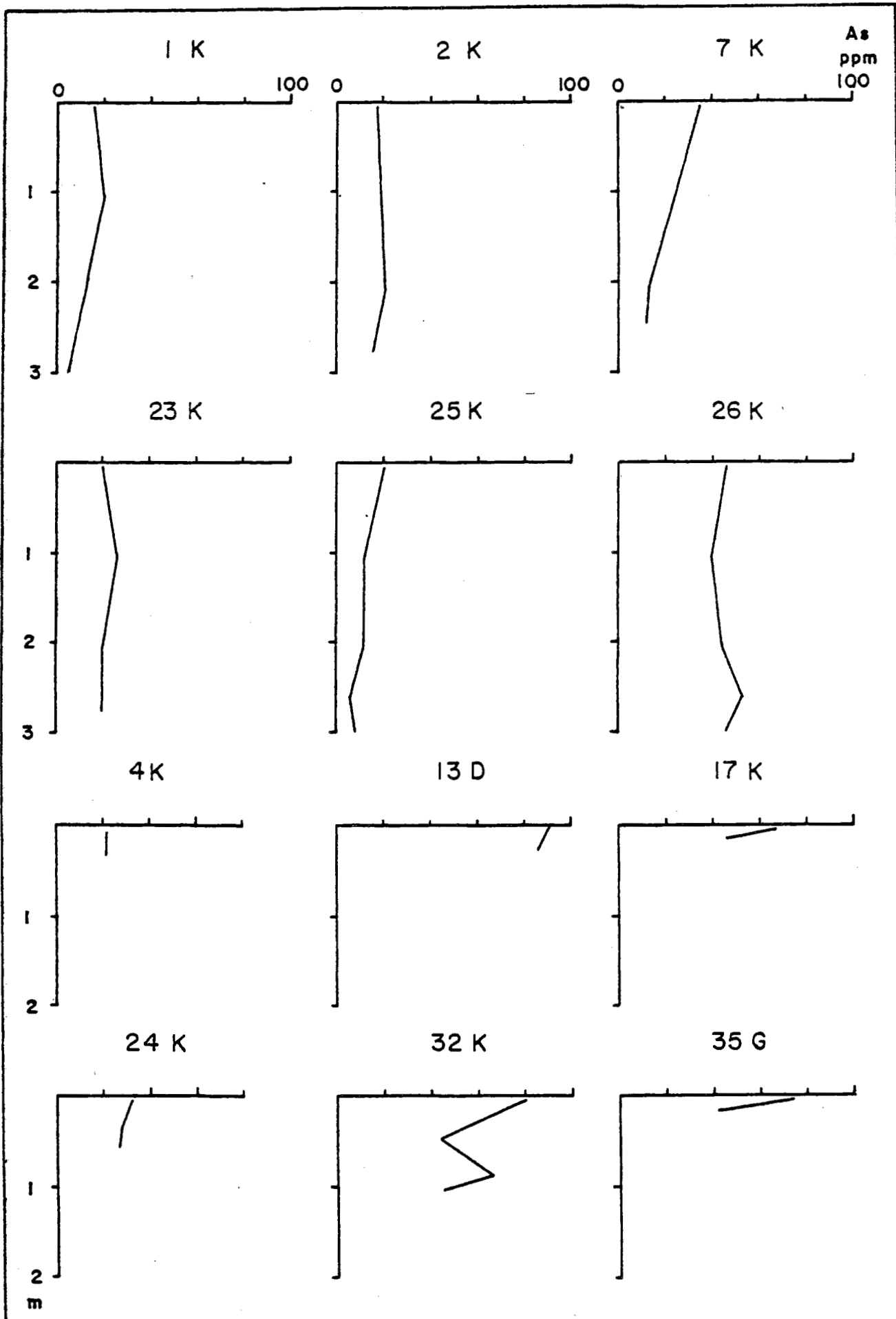


Figure 5-20 : Variations d'arsenic avec la profondeur dans les carottes situées dans la zone hors axe et non sur la zone de fracture O'Gorman.

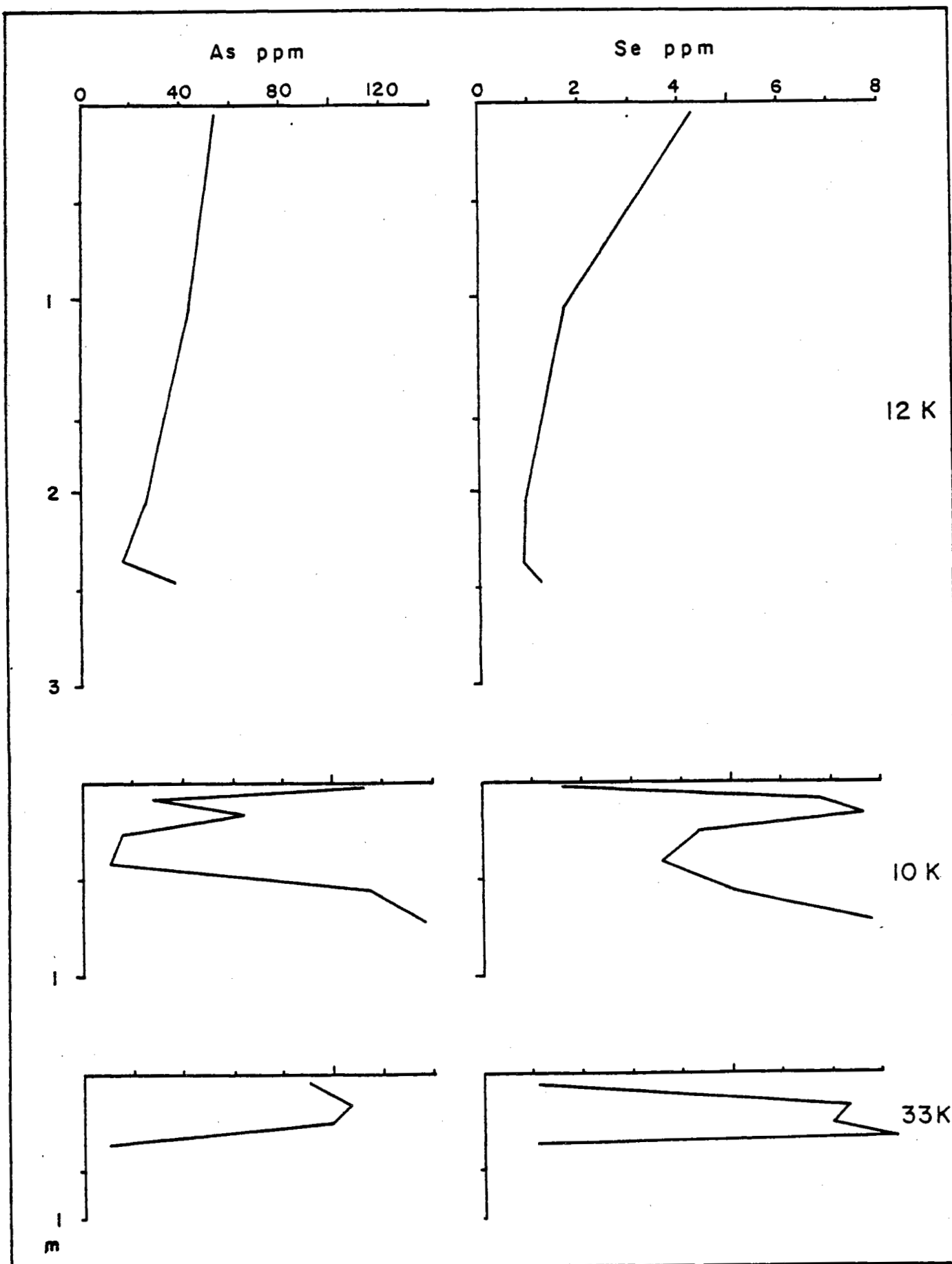


Figure 5-21 : Variations d'arsenic et de sélénium avec la profondeur dans les carottes situées au niveau de la zone de fracture O'Gorman.

remobilisation. Par contre, les faibles concentrations en matière organique et les conditions oxydantes ne permettent pas de fixer le sélénium qui disparaît pendant la diagénèse. Ce ne sera pas un traceur de l'hydrothermalisme "fossile" dans ce type d'environnement.

c. Zone hors axe : carottes de géometep 3 (Fig. 5-20 et 5 21)  
(Tableau VID Annexe 3)

Dans la plupart des carottes, l'arsenic diminue avec la profondeur et le sélénium devient non détectable dès le premier mètre. Echappent à la règle les carottes 10K et 33K qui présentent des variations irrégulières et la carotte 26K dont les concentrations augmentent faiblement avec la profondeur. Le cas des carottes 10K et 33K est difficilement interprétable étant donné leur position dans une zone perturbée (zone de fracture O'Gorman). Il est intéressant toutefois de noter que les plus grandes concentrations en sélénium observées sur toute la zone se situent justement à cet endroit dans les 50 premiers cm. La carotte 12K, prélevée également au niveau de la zone de fracture O'Gorman, présente aussi des concentrations élevées en surface mais qui, dès le premier mètre, diminuent de plus de la moitié et continuent ensuite à décroître assez régulièrement pour atteindre des teneurs tout à fait comparables à celles observées sur le flanc ouest.

d. Conclusion à l'étude des carottes

La décroissance des teneurs en arsenic et en sélénium dans les carottes de Geometep 3 semble signifier une remobilisation diagénétique. Cependant, il manque les mesures de fer et de manganèse pour confirmer cette hypothèse.

Dans les carottes CL KS 2 et CL KS 3, la corrélation entre le fer, le manganèse et l'arsenic témoigne d'une identité de comportement. Lorsqu'une augmentation en fonction de la profondeur existe, celle-ci peut traduire une intensité de l'activité hydrothermale plus forte.

Au contraire, dans la carotte CY KS 1, la décroissance en profondeur de l'arsenic, du fer et du manganèse dès les 20 premiers cm montre une influence plus faible lorsque le sédiment était plus proche de l'axe. Ceci peut s'expliquer par une absence ou une répartition défavorable des apports hydrothermaux à ce moment et à cet endroit.

Les carbonates présentent des variations opposées. Ainsi, des teneurs faibles traduiraient une activité hydrothermale plus intense.

Les signes d'évolution diagénétique dans les sédiments sont faibles en ce qui concerne Fe, Mn et As. Ces éléments pourront servir à retrouver dans la colonne sédimentaire des traces d'une activité hydrothermale à condition toutefois que le milieu reste oxydant sur toute la longueur de la carotte comme c'est le cas à 13°N et dans les zones océaniques "ouvertes".

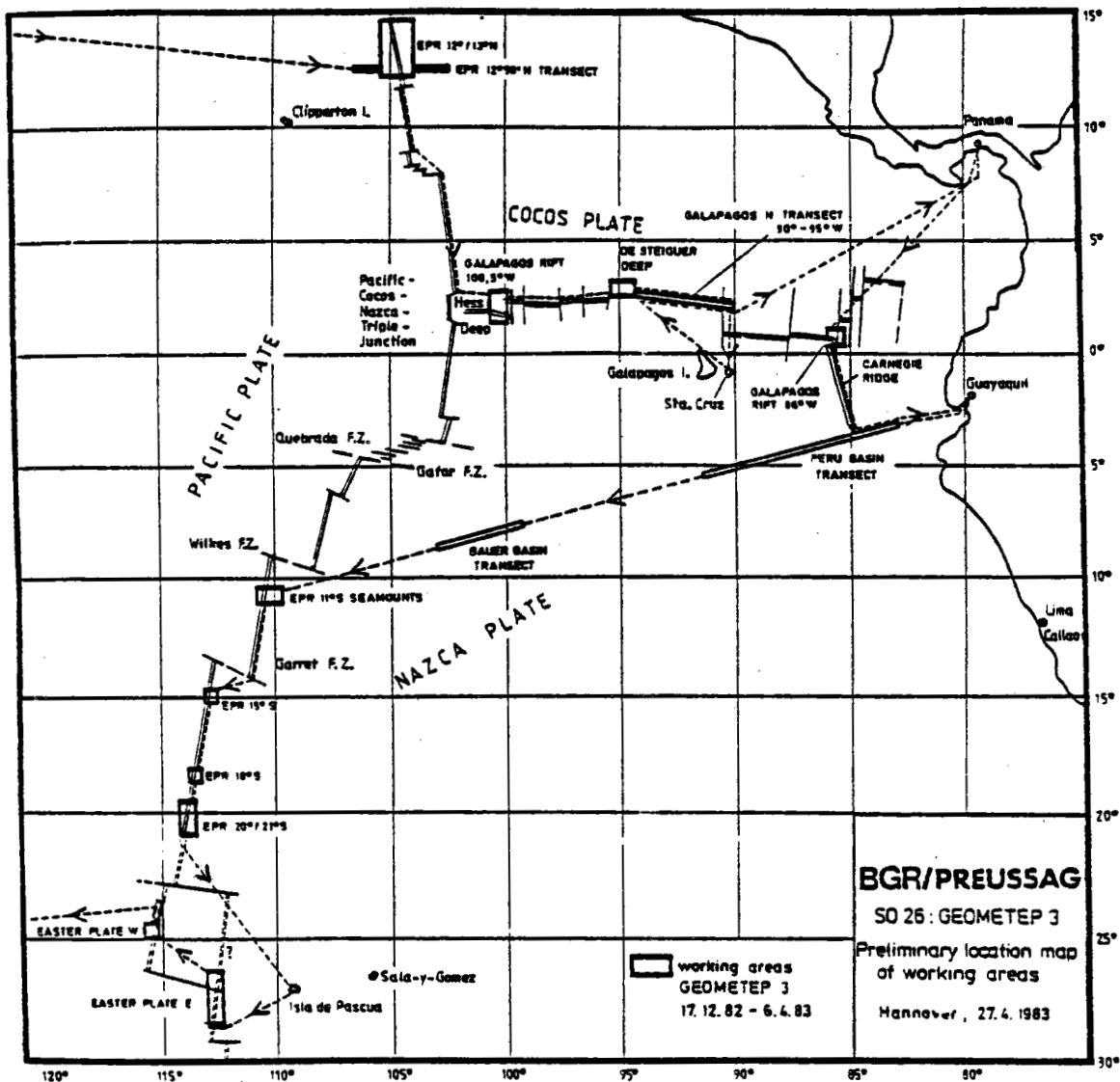


Figure 5-22 : Carte générale des régions étudiées pendant la campagne Geometep 3 comprenant la ride Est Pacifique entre 12 et 13°N, à 18°S, à 20-21°S et la région de l'île de Pâques.



## B - La ride Est Pacifique de 18°30'S à l'île de Pâques

Dans le domaine compris entre la zone de fracture Garret et l'île de Pâques, la dorsale s'étend sur 900 km de part et d'autre de l'axe. L'aspect linéaire du segment entre 18°30'S et l'île de Pâques semble bien marqué depuis 6 MA (Anderson et Sclater, 1972). Le taux d'expansion de ce segment a été évalué à 16 cm/an.

### 1. Les travaux antérieurs

Pendant la campagne Geometep 1 (SO 12, 1980) à bord du R/V Sonne, huit profils comprenant des dragages et des carottages ont été effectués entre 3°N et 21°S sur la ride Est Pacifique et sur la dorsale des Galapagos. Les analyses chimiques et minéralogiques de ces sédiments (Marchig et Gundlach, 1982 ; Kuzendorf et al., 1984 ; Walter et Stoffers, 1985 ; Marchig et al., 1985) ont mis en évidence une opposition entre la ride Est Pacifique où l'apport hydrothermal, marqué par les teneurs en Fe, Mn, Cu et Zn, augmente de 2°N à 24°S et la dorsale des Galapagos où les influences détritiques, biogéniques et authigéniques sont prédominantes. Marchig et al. (1985) remarquent, sur la zone est de la dorsale des Galapagos, des enrichissements en antimoine d'un facteur 10 attribués à un apport hydrothermal.

### 2. Les échantillons

Au cours de la campagne Geometep 3 (SO 26, 1983) du R/V Sonne (Fig. 5-22), de l'activité hydrothermale associée à des dépôts de sulfures massifs de fer, de cuivre et de zinc a été observée sur la ride Est Pacifique à 18°30'S. Six carottes de sédiments ont été prélevées sur une perpendiculaire à la dorsale à l'aide de carottiers Kullenberg sauf pour les deux carottes les plus proches de l'axe prélevées par un carottier à piston (Fig. 5-23).

Au niveau de l'île de Pâques, entre 23 et 27°S sur la ride Est Pacifique, 9 carottages et 3 prélèvements de surface ont été effectués pendant la mission Geometep 3.

### 3. La zone à 18°30'S

#### a. Contexte géologique

Cette zone se situe au sommet d'un haut topographique qui culmine à 2600 m de profondeur. Un graben profond de 60 à 80 m et large de 600 à 800 m de crête à crête entaille la zone (Bäcker et al., 1985).

L'activité hydrothermale, observée par submersible, se résume à trois sites inactifs peu importants repérés lors de la plongée CY 84 05. Une grande partie

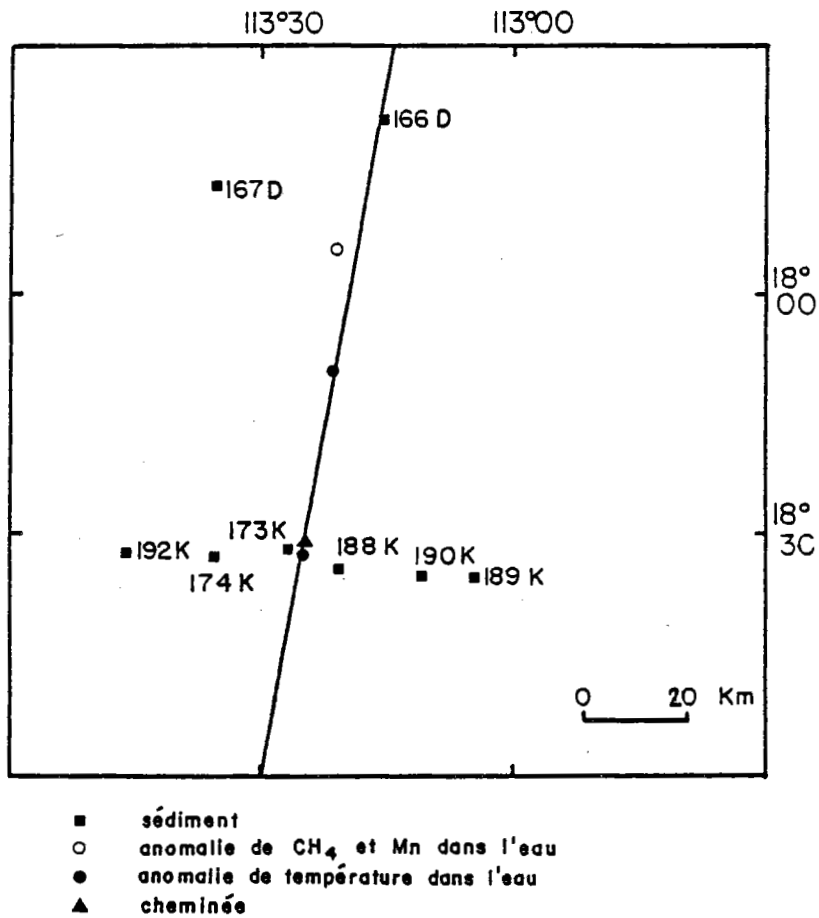


Figure 5-23 : Localisation des échantillons de la zone à 18°30'S d'après Bäcker et al. (1985).

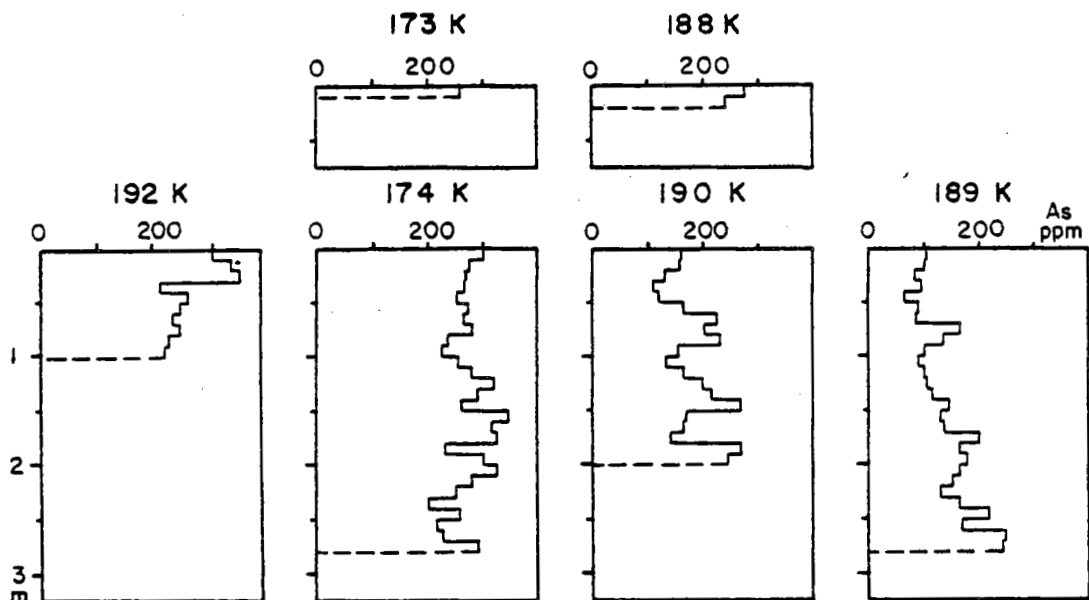


Figure 5-24 : Variations d'arsenic dans les carottes de la zone à 18°30'S d'après Marchig et al. (1986).

des échantillons prélevés au cours de cette plongée sont des brèches de basaltes cimentés par des sulfures ou des basaltes bordés par des veines de sulfures correspondant au "stockwork" (Renard et al., 1985). La présence de quelques communautés animales dans les joints de lave pourrait indiquer des sorties de fluides chauds (Bäcker et al., 1985).

#### b. Les sédiments

##### Sédimentologie

D'après Bäcker et al. (1985), les boues calcaires à oxyhydroxydes dominent sur le flanc est tandis que le flanc ouest est caractérisé par des marnes ferromanganésifères. Les sédiments situés à moins de 5 km de l'axe sont des vases calcaires riches en fer et en manganèse.

Selon Marchig et al. (1986), la fraction grossière est constituée à 99 % de foraminifères. Il apparaît des différences entre l'est et l'ouest :

- les foraminifères sont bien préservés à l'ouest tandis qu'à l'est la conservation est variable
- les sections supérieures des carottes du flanc ouest présentent des tests de foraminifères blancs alors qu'ils sont teintés par les oxydes de Fe et Mn dans les couches inférieures
- le matériel hyaloclastique est frais sur le flanc ouest et altéré en agrégats de minéraux argileux sur le flanc est.

D'après les observations de la faune dans les carottes, les séquences sédimentaires ne semblent pas présenter de hiatus ou d'infiltration de matériel plus ancien. Les taux de sédimentation varient entre 0.3 et 2.6 cm/1000 ans (Marchig et al., 1986).

##### Géochimie (arsenic et sélénium) (Fig. 5-24)

Les seuls sédiments disponibles ont été prélevés dans les carottes provenant de 18°30'S. Malheureusement, le pas d'échantillonnage de 0.5 à 1 m n'est pas suffisant pour étudier des carottes de 1 à 2 m seulement. De plus, il manque les deux carottes courtes proches de l'axe. C'est pourquoi les observations seront faites d'après les analyses publiées par Marchig et al. (1986) qui donnent une valeur tous les 10 cm sur les six carottes (Fig. 5-24, Tableau VII Annexe 3).

Les teneurs en arsenic dans les sédiments de 18°30'S sont les plus élevées des sédiments de la dorsale Est Pacifique. Les valeurs sont comprises entre 65 et 359 ppm avec une moyenne de 208 ppm et un écart type de 73 ppm dans le sédiment total. Dans la fraction hydrothermale les teneurs en arsenic sont de 504 ppm ( $\sigma = 58$  ppm). Les faibles écarts de concentration dans le matériau

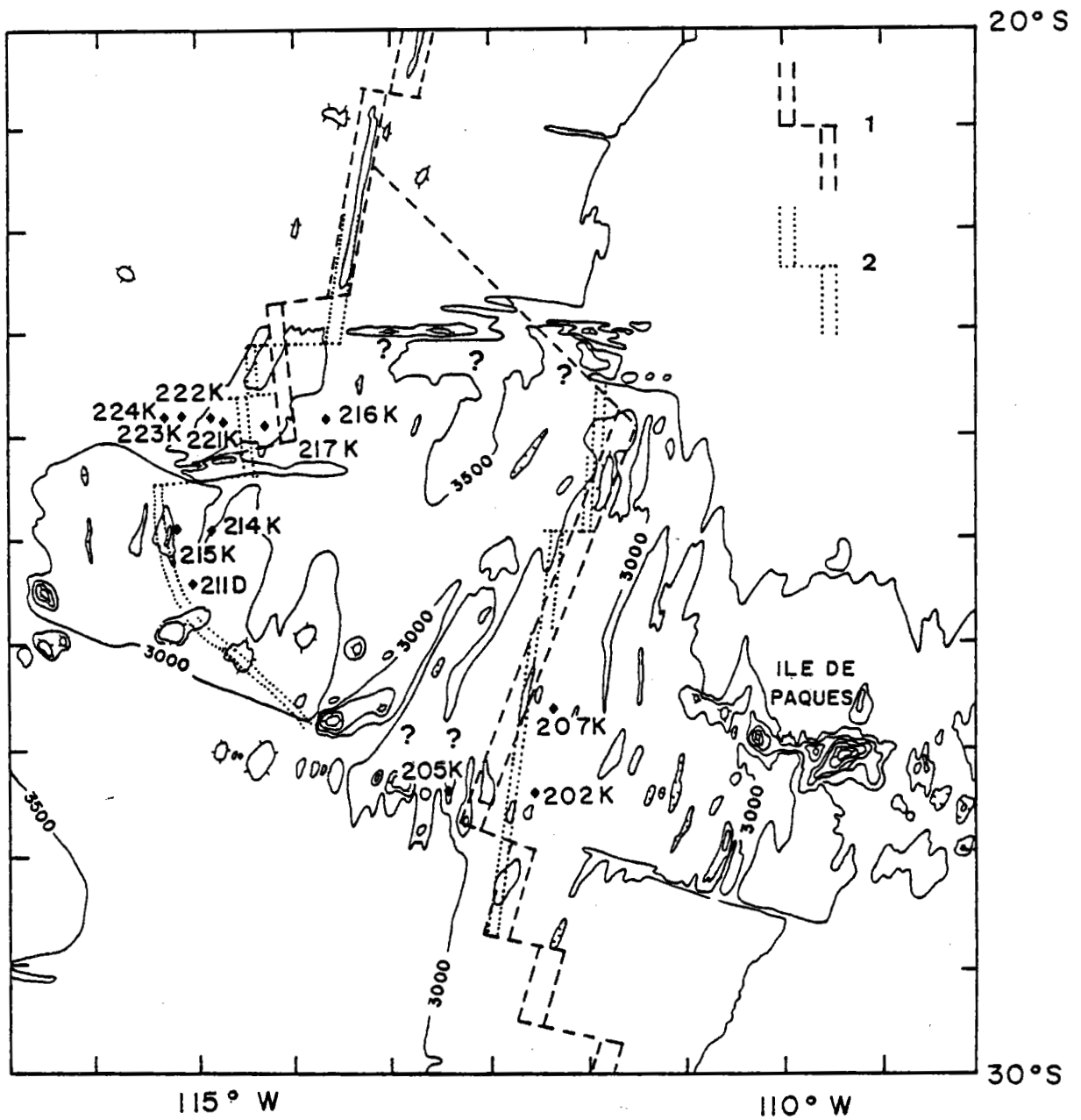


Figure 5-25 : Carte bathymétrique de la région de l'île de Pâques d'après Mammericks et Smith (1978). Positionnement des axes d'accrétion proposés par Engel et Stein (1984) (1) et Schilling et al. (1985) (2). Localisation des échantillons de la mission Geometep 3.

d'origine hydrothermale montrent qu'il est relativement homogène et que les variations observées dans le sédiment total proviennent de la dilution par les carbonates présents en quantité variable selon le positionnement de l'échantillon. En effet, par l'existence de courants profonds qui transportent les précipités hydrothermaux vers l'ouest, le taux de sédimentation plus faible à l'est entraîne une plus forte concentration en carbonate. Ainsi, le diagramme des concentrations en arsenic dans les sédiments de surface (Fig. 5-24) montre une asymétrie entre l'est, où les teneurs décroissent de moitié dès les vingt premiers kilomètres, et l'ouest où les concentrations restent à 300 ppm jusqu'à 40 km au moins.

D'après Dymond (1981), les faibles écarts de concentration sur la fraction décarbonatée proviendraient soit d'une homogénéisation à grande échelle d'un nombre important de fumeurs soit de la relative constance de la composition des fluides dans le temps.

En ce qui concerne la distribution temporelle marquée par la répartition verticale de l'arsenic dans les carottes, il apparaît des fluctuations des teneurs avec des maxima relativement corrélés entre les carottes 189K et 190K à 70-80 cm et à 120-150 cm. Marchig et al. (1986) suggèrent que l'activité hydrothermale est plus intense pendant les périodes correspondantes à ces couches enrichies et remarquent que les carbonates biogéniques (foraminifères) y sont mieux conservés. L'accroissement du taux de sédimentation lié aux périodes d'hydrothermalisme actif isolerait les tests carbonatés plus rapidement du contact corrosif avec l'eau de mer.

La couche superficielle actuelle semble correspondre à une période d'activité intense étant donné les enrichissements en arsenic en surface. Globalement, mis à part les variations ponctuelles, les teneurs en arsenic dans les carottes situées à l'est décroissent régulièrement de 200 à 100 ppm pour 189K et de 150 à 100 ppm pour 190K. Cette diminution non observée à l'ouest peut être corrélée à une baisse du taux de sédimentation notée par Marchig et al. (1986).

#### 4. La région de l'île de Pâques (23 à 27°S)

##### a. Contexte géologique

Dans la zone de l'île de Pâques, la position des axes d'accrétion est encore assez mal connue. Engel et Stein (1984) et Schilling et al. (1985) ont proposé chacun un schéma d'évolution de cette microplaque (Fig. 5-25). Il semble qu'il existe deux zones d'ouverture océanique reliées vraisemblablement par des zones de fractures. Schilling et al. (1985) précisent mieux la position des axes d'accrétion mais ne tranchent pas sur les systèmes reliant ces zones d'ouverture.

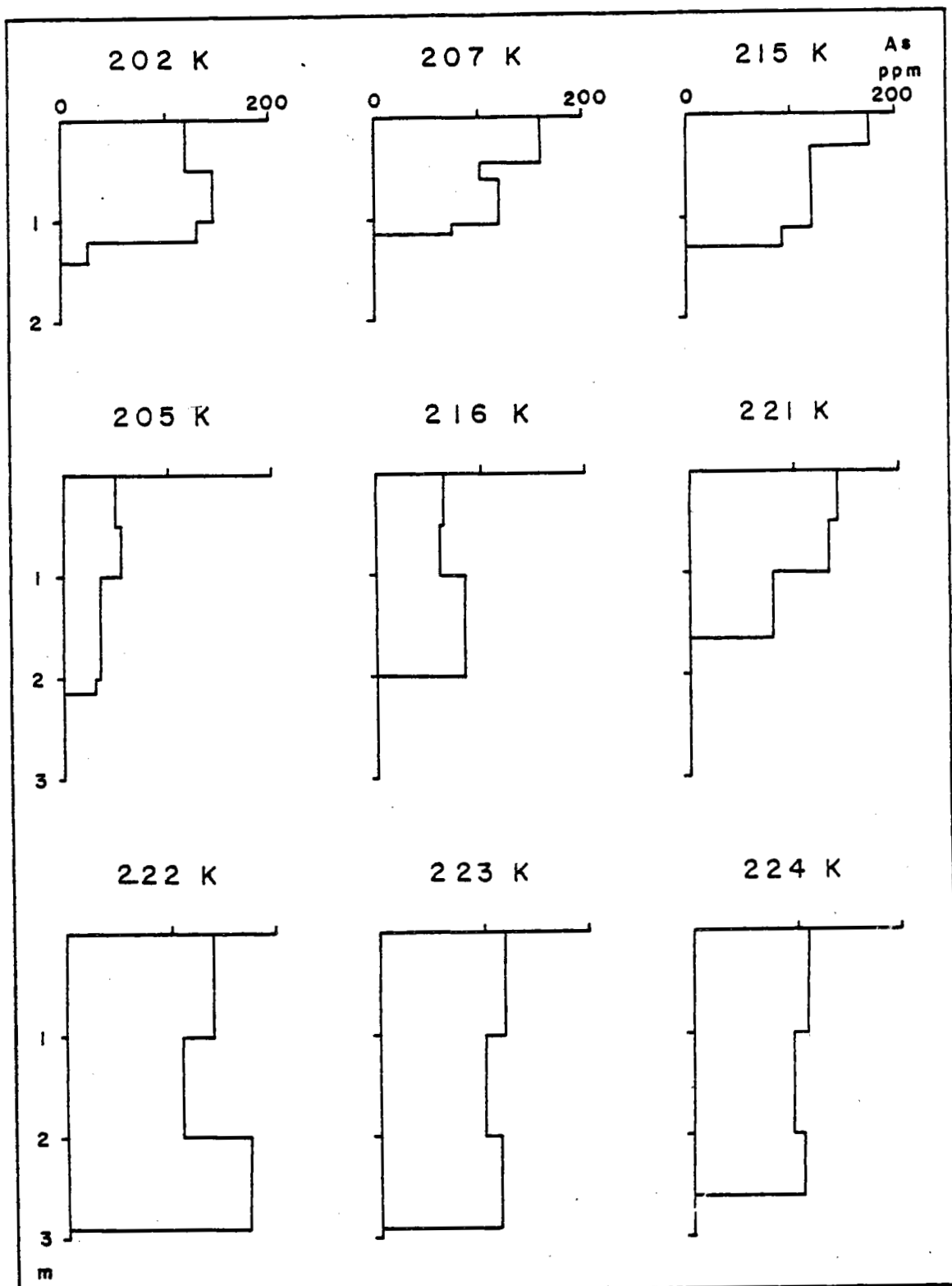


Figure 5-26 : Variations d'arsenic avec la profondeur dans les carottes de la région de l'île de Pâques.

### b. Les sédiments de surface

Sur la dorsale ouest, six prélèvements sont alignés sur une perpendiculaire à l'axe d'accrétion et trois autres échantillons se situent à proximité de l'axe mais plus au sud. Sur la dorsale est, trois carottes de sédiments seulement ont été prélevés.

Le sélénium n'est pas détectable dans ces échantillons en raison des fortes valeurs en arsenic qui interfèrent sur la mesure. Néanmoins, des essais par spectrométrie de fluorescence X ont montré que les concentrations ne dépassent pas 2 ppm.

Les valeurs en arsenic (Tableau VIII Annexe 3) sont élevées (28 à 175 ppm) avec une moyenne de 108 ppm qui permet de supposer un enrichissement d'origine hydrothermale. De plus, sur une perpendiculaire à la dorsale ouest autour de 24°S, une augmentation des teneurs à l'aplomb de l'axe proposé par Shilling et al. (1985) et Engel et Stein (1985) confirme cette position (Fig. 5-25A et B). Comme à 18°30'S, il semble que les teneurs diminuent plus rapidement sur le flanc est que sur le flanc ouest sans doute par suite de l'existence de courants de fond. Au contraire, à 27°S sur la dorsale est, les concentrations sont plus élevées sur le flanc est que sur le flanc ouest. Dymond (1981) remarque le même phénomène avec ses évaluations du composant hydrothermal à partir des analyses chimiques des majeurs. En effet, les zones où la fraction hydrothermale est supérieure à 80 % sont situées sur le flanc ouest au nord de 26°S et sur le flanc est au sud de 26°S.

### c. Les sédiments des carottes

Le pas d'échantillonnage introduisait un facteur d'erreur dans les interprétations, aussi, les résultats en arsenic sont présentés et commentés sous toute réserve.

L'étude des variations de concentrations en arsenic montre en général une légère diminution des teneurs avec la profondeur. Le phénomène est donc semblable à celui observé à 13°N bien que, en absolu, les valeurs d'arsenic restent beaucoup plus élevées. Les plus faibles teneurs (35-30 ppm) sont comparables à celles mesurées dans les carottes de 13°N. Cependant, la plupart des échantillons à partir de 1 m contiennent au moins 100 ppm d'arsenic pour des teneurs de 110 ppm en surface.

Les carottes 221K, 222K, 223K et 224K, situées sur la perpendiculaire à l'axe d'accrétion ouest, présentent le même type de variations avec une légère décroissance entre 1 et 2 m qui peut être interprétée comme une diminution de l'intensité de l'activité hydrothermale. Néanmoins, étant donné le pas de l'échantillonnage, l'information reste imprécise.

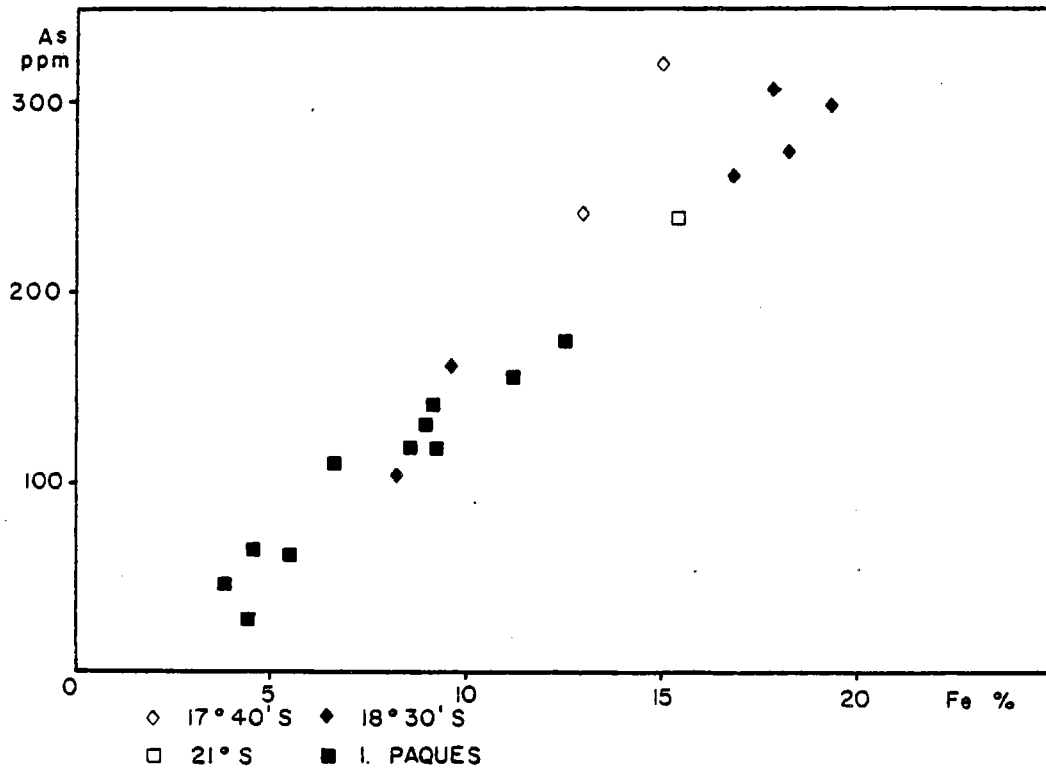


Figure 5-27 : Variations de l'arsenic en fonction du fer dans les sédiments de surface provenant de la ride est Pacifique entre 17°40'S et l'île de Pâques.



Kuzendorf et al. (1984) ont étudié l'arsenic et l'antimoine dans des carottes prélevées sur la ride Est Pacifique. A 13°S, les teneurs varient autour de 100 ppm et présentent des variations avec la profondeur plus ou moins corrélées avec le fer et l'antimoine. A 4°S, l'arsenic reste en faible concentration tandis que l'antimoine augmente en même temps que l'uranium à 60 cm de profondeur. Il apparaît une différence de comportement entre l'arsenic et l'antimoine non observée auparavant.

## 5. Les corrélations entre les éléments

### a. Groupes d'éléments

La matrice de corrélations entre les éléments, établie par Marchig et al. (1986), a permis de les classer en 3 groupes selon leur affinité pour la phase silicatée (Si, Ti, Al, Mg, K et Na) ou hydrothermale (Mn, Fe, Zn, As, Cr, V, P et B) ou leur enrichissement lié à la diagénèse (Mo, Zr, Co, Ni, Rb, Th, Y et Ba). A l'intérieur des groupes "silicatés" ou "diagénétiques", les éléments se corrèlent entre eux. Par contre, dans le groupe "hydrothermal", des corrélations significatives existent seulement entre Mn, Zn, et Cu d'une part, P et B d'autre part et enfin As et Fe dont le coefficient de corrélation atteint 0.68 (Marchig et al., 1986). La matrice des corrélations dans la fraction hydrothermale confirme les mêmes associations d'éléments. L'arsenic et le fer montrent une corrélation négative avec la fraction hydrothermale qui signifie que les sédiments contenant une fraction hydrothermale importante sont comparativement moins riches en arsenic et en fer dans cette fraction bien qu'elle soit relativement homogène. Marchig et al. (1986) proposent un enrichissement en arsenic plutôt dans les zones à faible taux de sédimentation en même temps que Mn, Zn, Cu, et Fe. Au contraire, B, P, Cr, et V seraient enrichis plutôt dans les zones à taux de sédimentation élevé.

### b. Arsenic en fonction du fer

La corrélation entre l'arsenic et le fer dans les échantillons de surface uniquement (en dehors des phénomènes de diagénèse) est excellente ( $r^2 = 0.95$ ) (Fig. 5-27). Un coefficient aussi élevé suggère un comportement semblable pour les deux éléments lors de la précipitation dans les sédiments.

Pour les échantillons prélevés tout au long de la dorsale Est Pacifique entre 4 et 21°S, la courbe de corrélation obtenue par Kuzendorf et al. (1984) montrait une assez faible dispersion des points pour un rapport As/Fe de  $14 \cdot 10^{-4}$  environ. A 18°30'S, les quantités respectives d'arsenic et de fer sont plus importantes et le rapport (As/Fe =  $15.7 \cdot 10^{-4}$ ) augmente un peu vis à vis de la moyenne mesurée sur la ride. Les échantillons de la région de l'île de Pâques seuls ont un rapport As/Fe égal à  $14.4 \cdot 10^{-4}$  identique à celui obtenu par Kuzendorf et al. (1984) pour l'ensemble de la ride Est Pacifique.

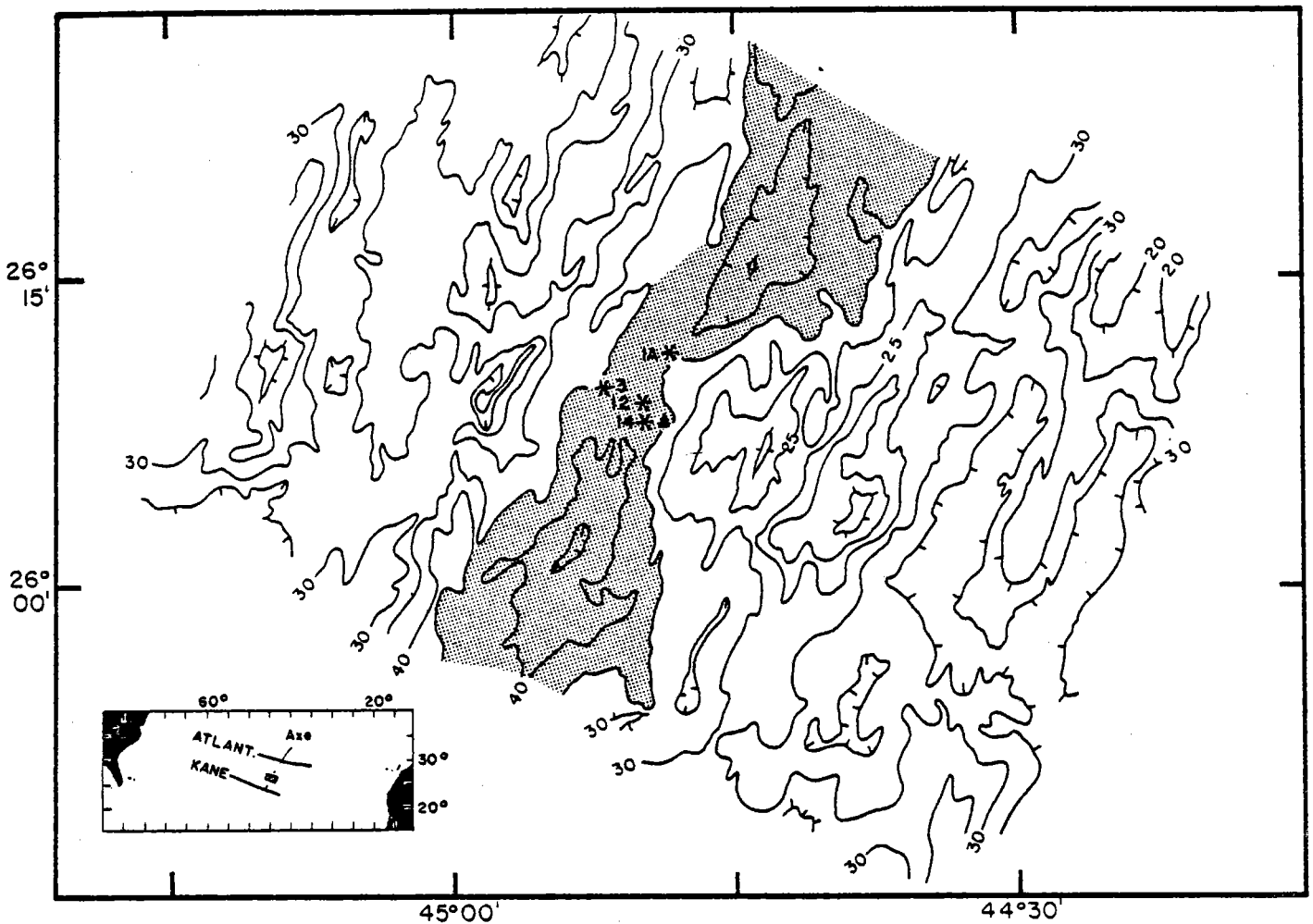


Figure 5-28 : Carte bathymétrique de la zone TAG d'après McGregor et Rona (1975). Localisation des échantillons de sédiments (étoile) et du fumeur noir connu (triangle).

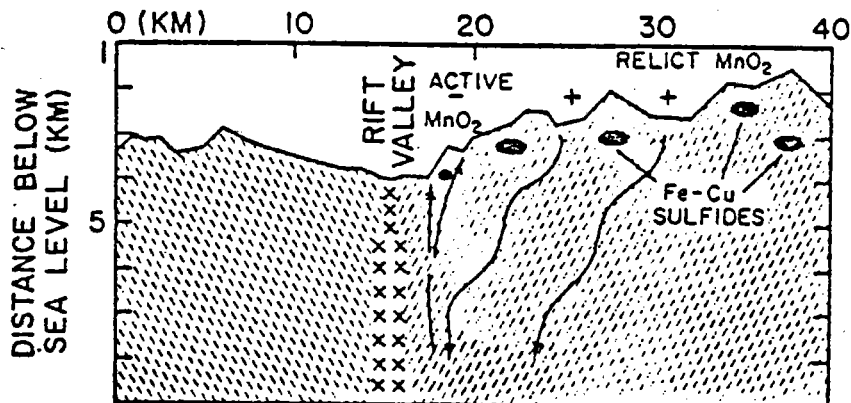


Figure 5-29 : Schéma de convection hydrothermale proposé par Rona et al. (1976). Les flèches indiquent la direction des flux hydrothermaux et les hachures la direction du maximum de perméabilité. Les symboles +, - et \* signalent respectivement les zones de recharge, les zones de décharge et les zones d'intrusion ignée. Les dépôts sont formés près de l'axe et s'éloignent en raison de l'accrétion océanique.

Les sédiments de 18°30'S se trouvent au dessus la droite de régression obtenue pour l'ensemble des échantillons du sud de la ride Est Pacifique. Ils semblent donc contenir un apport supplémentaire en arsenic.

Au contraire, sur la ride des Galapagos, Kuzendorf et al. (1984) observent, pour des concentrations en fer équivalentes, des valeurs en arsenic beaucoup plus faibles que sur la ride Est Pacifique. Cette différence est surprenante surtout quand une homogénéité dans les rapports As/Fe est remarquée sur plus de 25° de latitude soit 2800 km le long de la dorsale Est Pacifique et quand il est remarqué un enrichissement en Sb sur la dorsale des Galapagos.

Kuzendorf et al. (1984) obtiennent une droite passant par l'origine alors que celle proposée dans ce travail passe par une ordonnée à l'origine négative. Les échantillons de Kuzendorf et al. (1984) provenant de 10°S sont plus pauvres en fer et pourraient modifier la droite de régression ou bien le sédiment "commun" à partir de 15°S serait plus riche en fer et déplacerait le pôle de dilution vers la droite.

#### C - La dorsale médio-Atlantique : la zone hydrothermale TAG

La dorsale médio Atlantique présente une morphologie très accidentée, marquée par des rides et des dépressions parallèles à l'axe. De nombreuses zones de fractures la sectionnent. Leur rejet varie de 100 à 350 km pour les plus importantes et atteint 20 km pour les mineures (Gente, 1987).

##### 1. Contexte géologique (Fig. 5-28)

Située sur la dorsale médio Atlantique au nord de la zone de fracture Kane entre 24 et 27°N, la zone TAG a été choisie pour l'étude des processus hydrothermaux depuis sa découverte en 1972 par les chercheurs du gouvernement et de l'université collaborant au projet Trans Atlantic Geotraverse de la N.O.A.A.

A cette latitude, le 1/2 taux d'expansion est de 1.3 cm/an (McGregor et al., 1977). Selon McGregor et Rona (1975), l'axe de la dorsale se trouve dans une vallée large d'une dizaine de kilomètres composée d'une série de bassins discontinus atteignant 4200 m. L'isobathe 3500 m délimite la vallée axiale. Sur le plancher, de petits hauts topographiques linéaires où une activité volcanique récente est observée, semblent indiquer le sommet d'une zone de mise en place de dyke actif. Les murs de la vallée sont faillés et présentent des blocs et des marches variant du mètre au kilomètre en largeur et en hauteur (McGregor et Rona, 1975).

## 2. Les travaux antérieurs

### a. Les dépôts hydrothermaux

Les photographies sous-marines montrent des dépôts de manganèse hydrothermaux à des profondeurs de 2500 à 3100 m sur le mur est à 5 km environ de l'axe (M. Scott et al., 1974 ; R. Scott et al., 1974).

Rona et al. (1976) proposent un système de convection pour expliquer l'existence du champ hydrothermal de la zone TAG (Fig. 5-29). Ainsi, les failles du mur sud-est de la vallée axiale constituent une zone de décharge des fluides mis en mouvement grâce à la chaleur présente sous la vallée axiale. Les minéralisations sont observées sous forme solide (croûtes d'oxydes de manganèse de 5 cm d'épaisseur) ou sous forme particulaire qui s'ajoute à la sédimentation locale.

Les premières plongées avec le submersible DRSV Alvin (1982) (Rona et al., 1984) ont permis de montrer que la surface de certains dépôts est couverte de protubérances tubulaires de plus de 10 cm de long et de quelques cm de diamètre composées d'hydroxydes de fer arrangés en couches annulaires autour d'un orifice central. Ces protubérances ressemblent à de petites cheminées intactes et si fraîches qu'elles sont dépourvues de particules sédimentaires. Par contre, les affleurements de basaltes montrent des traces d'altération et aucun basalte frais n'a été observé dans la zone.

L'observation du champ hydrothermal de la zone TAG (Scott et al., 1982) met en évidence :

- l'absence de magnésium dans les roches altérées de hautes et basses températures
- le remplissage des fractures avec des assemblages quartz-silicates-sulfures
- une altération hydrothermale des roches en profondeur.

Toutes ces considérations suggèrent un faible rapport eau/roche qui conduirait à une précipitation des métaux dans la croûte océanique en tant que sulfures laissant seulement le manganèse former des encroûtements hydrothermaux en surface et quelques métaux atteindre les sédiments.

### b. Les sédiments

Dans leur étude géochimique des sédiments de surface de la zone hydrothermale, Cronan et al. (1979) mettent en évidence des enrichissements en manganèse par rapport à la moyenne dans l'Atlantique Nord et des enrichissements locaux en Fe, Cu et Zn à proximité de cheminées supposées d'origine hydrothermale déjà signalés par Scott et al. (1978).

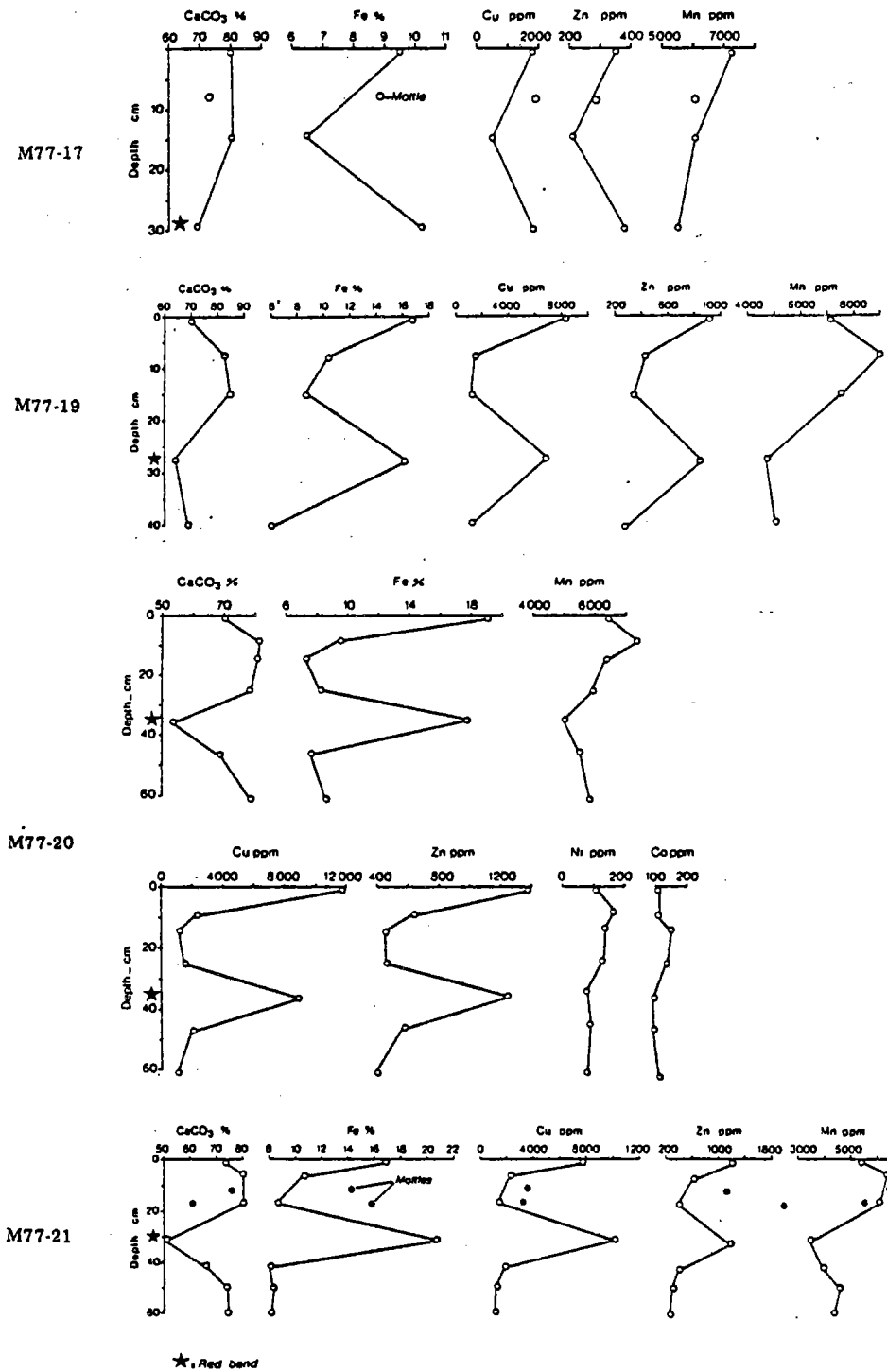


Figure 5-30 : Variations des concentrations en CaCO<sub>3</sub>, Fe, Mn, Cu, Z, Ni et Co avec la profondeur dans les carottes de la zone TAG (Shearme et al., 1983).

Les analyses de Shearman et al. (1983) concernant quatre carottes provenant de la même zone montrent un enrichissement en Fe, Cu et Zn correspondant à des couches plus sombres situées à la même profondeur dans toutes les carottes marquant ainsi un unique événement hydrothermal (Fig. 5-30). Shearman et al. (1983) émettent l'hypothèse selon laquelle Fe, Cu et Zn sont introduits sous forme de sulfures divisés qui auraient précipité après dispersion à partir des cheminées et qui subiraient ensuite une oxydation. De plus, les concentrations plus faibles en métaux dans les sédiments découleraient d'une précipitation subsurface de sulfures dans les conduits. Les dépôts de surface constitueraient ainsi les produits finaux d'un "fractionnement" débuté sous le plancher. Le fluide résiduel atteignant la surface précipiterait alors le manganèse.

Dans les sédiments observés en plongée, la nature marbrée et la distribution superficielle des taches indique une formation par des infiltrations lentes et diffuses de solutions hydrothermales à travers la fine couche sédimentaire (< 1 cm).

La morphologie, la minéralogie et la chimie des échantillons prélevés par submersible est présentée par Thompson et al. (1985). A un stade d'émission de fluides de haute température, sont associés les couches riches en Fe, Cu et Zn tandis que le stade de basse température qui conduit au dépôt de birnessite, nontronite et oxyde de fer amorphe correspond probablement à un fluide originel de haute température ayant déjà précipité dans la croûte les sulfures riches en métaux.

### c. L'activité actuelle

Dans le cadre du programme NOAA Vents, une campagne à bord du Reasearcher (1985) a permis la découverte de fumeurs noirs, de sulfures massifs et d'une faune liée aux cheminées dans la vallée axiale de la ride medio Atlantique. Selon Rona et al. (1986), les fumeurs noirs, les sulfures massifs et les communautés animales se trouvent à la jonction entre le plancher et le mur est de la vallée axiale à des profondeurs de 3600-3700 m. Le panache hydrothermal est détecté à plus de 400 m au-dessus du plancher océanique d'après les anomalies de manganèse dissous (Klinkhammer et al., 1986) et de matière en suspension (Nelsen et al., 1986/87 ; Trefry et al., 1985 ).

### Les fumeurs noirs

Les sources hydrothermales sont situées sur la partie supérieure d'un petit mont entre 3620 et 3675 m à 55 m au-dessus du bas du mont. Le volcan se trouve à 1.5 km de l'"axe bathymétrique" et à 3.7 km de la zone précédemment étudiée (Rona et al., 1986). Les fumeurs sortent de fractures dans la roche plutôt que de cheminées ce qui laisse supposer que les fractures datent d'un épisode sismique récent et que les cheminées n'ont pas encore eu le temps de se former.

Le panache, très chargé en particules, semble présenter une vitesse de sortie plus lente que pour les fumeurs du Pacifique (<1 m/s au lieu de 1 à 5 m/s) (Rona et al., 1986).

### Les sulfures

Les précipités hydrothermaux, outre les sulfates, oxydes, hydroxydes, silicates et carbonates, sont constitués à 66 % de sulfures. Deux types sont distingués :

- le premier type (93 %) consiste en un mélange spongieux de pyrite et sphalérite. Il contient beaucoup de fer (38 %) et de zinc (9 %) mais peu de cuivre (<1 %) et semble correspondre à une précipitation à partir de fluides de températures modérées
- le deuxième type (7 %), composé de pyrite et chalcopryrite, contient plus de cuivre (20-22 %) et peu de zinc (1-3 %). Ces caractéristiques suggèrent plutôt une précipitation dans une cheminée de haute température.

### d. Conclusion

Rona et al. (1984) considèrent que l'activité hydrothermale a été cyclique. Des stades primaires de circulation à haute température d'une durée d'environ 10 ans sont estimés à partir des couches de sédiments anormalement enrichis en Fe, Cu et Zn. Les stades de circulation de basse température d'une durée de 10 000 ans environ interviennent entre les courtes étapes de hautes températures et correspondent au dépôt d'oxydes de manganèse, d'oxydes de fer, d'hydroxydes et de silicate. En résumé, l'activité hydrothermale durerait 10 ans tous les 10 000 ans. Etant donné les stades divers de dissolution des bivalves caractéristiques des environnements des sources, la fraîcheur des protubérances tubulaires et les anomalies de flux de chaleur dans la colonne sédimentaire, les décharges hydrothermales de basses températures seraient intermittentes sur des sites individuels et à une échelle de temps de quelques années.

### 3. Les sédiments

D'après les observations par submersible (Rona et al., 1986), la couleur des sédiments de surface varie du rouge sur les bords du volcan au noir à proximité des fumeurs. Le sédiment noir qui brille sous les projecteurs a été reconnu comme étant de la pyrite.

Les prélèvements proviennent de la station 4 (carotte 1A), située à plus de 600 km à l'ouest de la ride et de la station 6 (carottes 1A, 3, 12 et 14), située à moins de 5 km du fumeur noir observé en vidéo. Il est à noter que la carotte 1A, bien que proche, se trouve nettement plus au nord.

Ne disposant pas d'étude sédimentologique sur ces échantillons, seules les données chimiques sont présentées dans ce travail.

#### a. Les sédiments superficiels

Sur l'ensemble de la station 6, les sédiments de surface sont très différenciés du point de vue concentration en arsenic et en éléments métalliques (Tableau IXA et IXB Annexe 3). La carotte 1A, située au nord des fumeurs, et contenant 90 % de carbonates, présente les concentrations en éléments métalliques les plus faibles (0.3 à 0.5 % Fe). Il semble qu'elle n'ait subi aucune influence hydrothermale. Les échantillons 12, bien que comparables à la carotte 1A, sont toutefois légèrement plus concentrés en éléments métalliques (1.5 à 4.2 % Fe). Seules les carottes 3 et 14 présentent des enrichissements probablement d'origine hydrothermale. La carotte 1A de la station 4 est semblable à la carotte 12.

La bathymétrie peut expliquer en partie les différences d'enrichissements. Ainsi, les carottes 12 et 14 sont situées sur le flanc du mont portant les fumeurs noirs, du côté de la vallée axiale. Elles se trouvent donc en contrebas par rapport aux fumeurs. La carotte 3 a été prélevée de l'autre côté de l'axe sur le flanc ouest du graben à environ 5 km et à une centaine de mètres au-dessus du niveau des fumeurs. Bien que plus éloignée, la carotte 3 est plus riche en arsenic probablement en raison de la position du panache hydrothermal par rapport aux sources ou de la direction des courants.

La comparaison des carottes 1A (station 4) et 3 (station 6) met en évidence un enrichissement en Mn tandis que As, Fe, Cu et Zn sont appauvris avec la distance à l'axe. Ceci confirme l'hypothèse émise par Bonatti (1975) selon laquelle le manganèse reste en solution plus longtemps que le fer avant de précipiter dans les sédiments. Le cuivre, le zinc et l'arsenic suivent plutôt le fer.

Sur la fraction décarbonatée, les concentrations en arsenic dans les deux carottes 1A ne dépassent pas 20 ppm tandis que les carottes 3, 12 et 14 présentent un enrichissement en arsenic semblable à celui mesuré à proximité d'une zone hydrothermale avec des concentrations supérieures à 50 ppm.

#### b. Les sédiments des carottes

##### Les carbonates

La teneur en carbonates permet de distinguer les couches déposées pendant une phase d'activité hydrothermale ( $\text{CaCO}_3 < 3\%$ ) du reste de la colonne sédimentaire (Metz et Trefry, 1985). Ainsi, de l'observation des carottes de la zone TAG il apparaît :



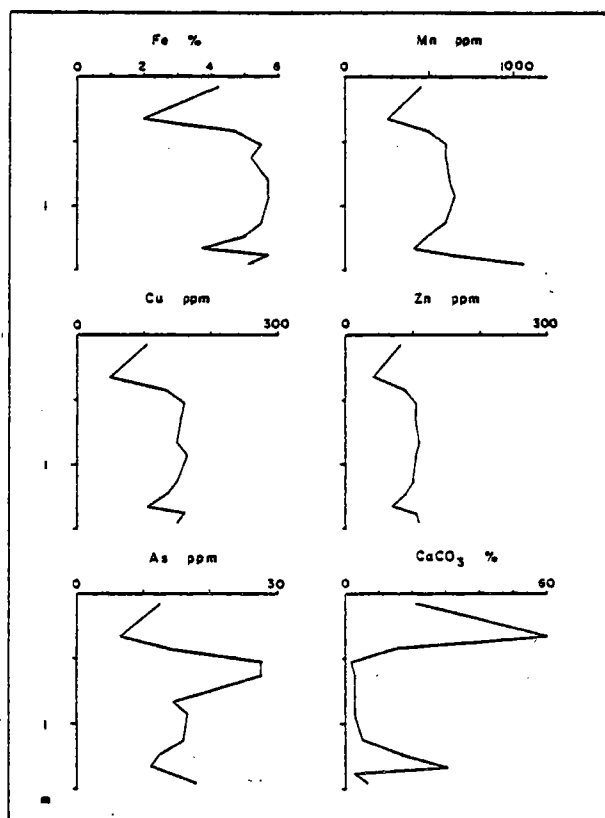


Figure 5-31 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et CaCO<sub>3</sub> avec la profondeur dans la carotte 1A de la station 4 (VENTS 85).

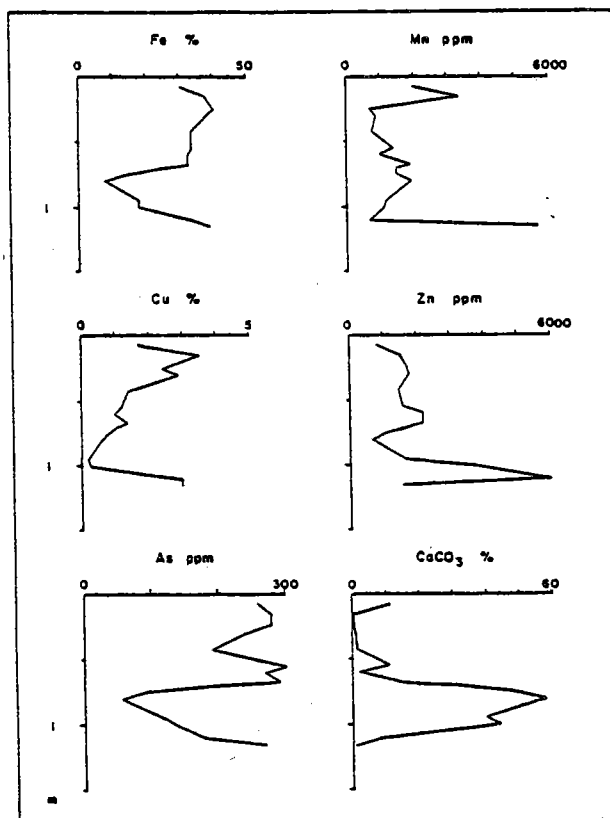


Figure 5-32 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et CaCO<sub>3</sub> avec la profondeur dans la carotte 3 de la station 6 (VENTS 85).

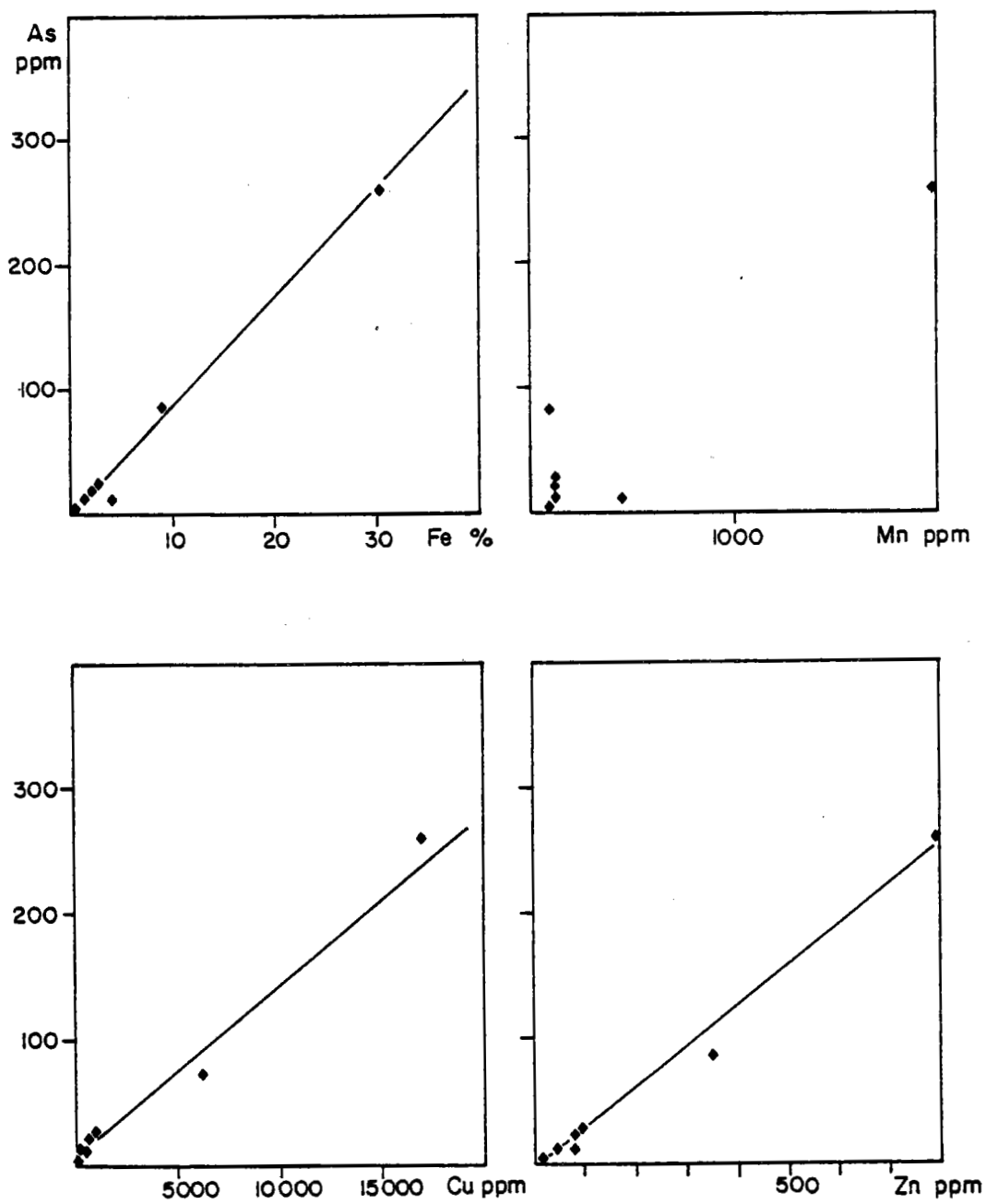


Figure 5-33 : Corrélations entre l'arsenic et le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc dans les sédiments de surface de la zone TAG.

- deux zones hydrothermales dans la carotte 1A de la station 4 situées de 50 à 120 cm et au delà de 135 cm (Fig. 5-31)
- une intense sédimentation pélagique dans les carottes 1A, 12 et 14 de la station 6 contenant toutes plus de 50 % de  $\text{CaCO}_3$
- outre de fortes concentrations en métaux sur toute la longueur, la carotte 3 de la station 6 présente deux zones hydrothermales entre 15 et 45 cm et au delà de 115 cm (Fig. 5-32).

### Les éléments métalliques

Les concentrations en éléments métalliques varient en général à l'inverse des carbonates. Ils sont donc enrichis dans les zones hydrothermales.

Les variations en profondeur dans la carotte 3 en As, Fe, Mn, Cu et Zn montrent un comportement semblable pour l'arsenic et le fer. Le zinc est sensiblement identique sauf au bas de la carotte. Par contre, le cuivre varie plutôt en sens opposé et le manganèse présente un profil sans rapport avec les autres. Aucune variation ne signale un phénomène de diagénèse.

Sur toute la longueur de la carotte 3, les concentrations en arsenic sont très élevées. Cependant, il apparaît une décroissance depuis 300 ppm en surface à 200 ppm et une brusque remontée à 300 ppm qui correspond au bas de la zone hydrothermale observée.

#### c. Arsenic en fonction du fer

En rassemblant les 7 sédiments de surface et en plaçant les éléments étudiés en fonction de l'arsenic, d'excellentes corrélations sont obtenues avec Fe, Cu et Zn ( $r^2 = 0.99$ ) (Fig. 5-33). Comme pour les variations dans les carottes, le manganèse se singularise par son comportement.

Le rapport As/Fe ( $8.6 \cdot 10^{-4}$ ) correspond à un enrichissement intermédiaire entre la ride Est Pacifique à  $13^\circ\text{N}$  ( $6.6 \cdot 10^{-4}$ ) et au sud de  $15^\circ\text{S}$  ( $14.4 \cdot 10^{-4}$ ).

De plus, contrairement aux résultats sur les sédiments du Pacifique, les droites de corrélations passent par l'origine. Le sédiment pélagique environnant ne contiendrait ni arsenic ni fer.

#### d. Conclusion

Les apports hydrothermaux ne sont pas également répartis sur l'ensemble des sédiments de surface. Sur six échantillons prélevés à proximité de la zone des fumeurs, un seul contient des concentrations importantes en éléments métalliques, quatre sont enrichis sur la fraction décarbonatée seulement. La répartition dépend probablement de la morphologie et de la direction des courants.

Type de Sédiment	As ppm	ΣAs ppm	As/Fe	Se ppm	nombre
<u>boues à nannofossiles</u>					
<u>calcaires</u>					
site 558 leg 82 ODP	2.0 - 7.5	4	-	< 0.1	8
KG3 leg 3 SEAPSO	4 - 18	10	3.3	< 0.1	20
<u>boues silicatées</u>					
mer Rouge : Shaban	2 - 46	15	5.2	0.5 - 5.6	11
<u>sédiments</u>					
<u>hémipélagiques</u>					
collines de Dellwood END 83C	1.2 - 4.4	2.9	0.6	<0.1 - 2.0	20
plateau continental Pacifique Nord Est HUD 81 St 8	2.0 - 6.6	3.6	0.7	<0.1 - 1.3	6
<u>sédiments</u>					
<u>métallifères</u>					
ride Atlantique zone TAG 26°N	20 - 300	130	8.6	< 0.1	6
ride Est Pacifique 13°N	21 - 163	70	6.9	<0.1 - 4.4	58
zone axiale 13°N	54 - 122	92	8.1	0.3 - 1.3	19
hors zone axiale 13°N	21 - 113	55	6.0	0.2 - 4.4	21
seamount 13°N	5 - 109	57	6.6	0.2 - 1.1	17
18°30'S	354 - 519	426	15.7	< 0.1	6
23 à 27°S	28 - 175*	108*	14.1	< 0.1	12
mer Rouge Shaban	26	26	1	4.2	1
Atlantis II	170 -1085	456	5-110	<0.1 - 11	11

Tableau 5-3 : Compilation des concentrations en arsenic et en sélénium mesurées sur l'ensemble des sédiments étudiés. Les valeurs sont données sur la fraction décarbonatée sauf pour les chiffres marqués d'un astérisque. ΣAs désigne la moyenne en arsenic.

Pour les sédiments métallifères autres que ceux de la mer Rouge, la synthèse concerne seulement les échantillons de surface.

En profondeur dans les carottes, il apparaît des couches anormalement pauvres en  $\text{CaCO}_3$ , attribuées à des périodes d'activité hydrothermale intense. Ces couches sont enrichies en éléments métalliques et en arsenic.

De plus, l'arsenic en fonction du fer, du cuivre et du zinc dans les sédiments de surface met en évidence d'excellentes corrélations.

## D - Comparaison des zones étudiées

### 1. Teneurs en arsenic

Les teneurs en arsenic dans les différentes zones sont comparées sur la base d'un sédiment décarbonaté pour se rapprocher de la fraction hydrothermale (Tableau 5-3). Les concentrations varient considérablement dans les sédiments métallifères (26 à 456 ppm). Ces variations qui ne proviennent pas de la dilution par les carbonates ont probablement leur origine dans la teneur même des précipités hydrothermaux. Les sédiments de la ride Est Pacifique à  $18^{\circ}30'S$  se distinguent par des valeurs très élevées (426 ppm en moyenne) comparables à celles observées dans la fosse Atlantis II. Les teneurs obtenues dans les autres régions étudiées n'atteignent pas la moitié de celles mesurées à  $18^{\circ}30'S$ . Ainsi, dans la zone TAG, les concentrations atteignent 130 ppm seulement tandis qu'à  $13^{\circ}N$  sur la ride Est Pacifique, les sédiments de surface de la zone axiale ne dépassent pas 92 ppm en moyenne.

Ces variations peuvent s'expliquer par le type même d'activité hydrothermale (fumeurs noirs ou blancs) qui semble lié au stade d'évolution de la dorsale ou par la dispersion plus ou moins grande des particules hydrothermales par les courants. Ainsi, à  $18^{\circ}30'S$ , où de forts courants entraînent le panache de façon unidirectionnelle vers l'ouest, les enrichissements sont les plus forts. Cependant, sur la fraction décarbonatée, ces différences entre l'est et l'ouest disparaissent alors que l'ensemble de la zone reste comparativement plus riche en arsenic. Ainsi, la quantité d'arsenic serait plutôt une indication sur l'intensité de l'activité hydrothermale que sur la répartition. Peut-on en conclure que la teneur en arsenic dans les sédiments décarbonatés reflète directement la concentration dans les sources ou/et le volume d'émission des sources ?

### 2. Répartition en surface

Dans les sédiments déposés à partir d'un panache dans la colonne d'eau, l'enrichissement d'origine hydrothermale est observé principalement sur l'axe de la dorsale et, à un degré moindre, sur les flancs avec une diminution quand la distance à l'axe augmente. Toutefois, la décroissance n'est pas régulière et, en particulier à proximité de la zone d'émission des fluides, la position des sédiments par rapport à une source, selon qu'un mont sous marin ou un

courant écarte le panache, déterminera la quantité de précipités d'origine hydrothermale. En s'éloignant de l'axe, une homogénéisation des apports se produit car les différentes sources ponctuelles se mélangent et la topographie s'aplanit. Les intervalles de concentrations sont plus importants dans l'Atlantique dont le relief est plus accidenté.

### 3. Distribution dans les carottes

Dans tous les cas étudiés, le milieu semble oxydant sur toute la longueur de la carotte et il n'apparaît pas de phénomènes de diagénèse. Les variations d'arsenic avec la profondeur témoignent de changements de l'intensité de l'activité hydrothermale.

### 4. Arsenic en fonction du fer : variation du rapport As/Fe

Au moment de la précipitation du fer, l'arsenic est entraîné par adsorption sur les hydroxydes. Ainsi, une corrélation entre l'arsenic et le fer est mise en évidence dans toute les zones étudiées. Cependant, les paramètres qui définissent la corrélation varient d'une zone à l'autre. Sur la ride Est Pacifique, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle alors qu'elle est égale à zéro sur la ride Atlantique. Cette distinction peut provenir de la différence entre les sédiments locaux du point de vue géochimie.

Mais le paramètre qui singularise le plus chaque zone est le rapport As/Fe (Tableau 5-3). La quantité d'arsenic entraînée par les hydroxydes de fer semble caractéristique d'une zone.

## IV - CONCLUSION

### A - Arsenic et sélénium en tant que traceur de l'hydrothermalisme dans les sédiments

#### 1. Le sélénium

Le sélénium, bien que très souvent inférieur à la limite de détection ou non mesurable en raison des fortes concentrations en arsenic (cf partie analytique), montre malgré tout une tendance à augmenter à proximité des zones hydrothermales. Cet enrichissement sera visible surtout dans les zones faiblement concentrées en arsenic. Ainsi, dans le Pacifique Nord Est ou dans la fosse Shaban de la mer Rouge, les valeurs atteignent environ 5 ppm au lieu de 0.1 à 1 ppm dans les sédiments détritiques. De fortes teneurs (de l'ordre de 5 ppm également) sont observées dans les sédiments de la ride Est Pacifique à 13°N et situés à proximité de la zone de fracture O'Gorman.

Le sélénium permettra d'identifier un apport hydrothermal dans des sédiments à condition que l'influence soit suffisamment marquée. Autrement dit, de faibles teneurs n'impliquent pas l'absence de phénomènes hydrothermaux mais, par contre, l'observation d'enrichissement en sélénium sera significative d'un apport hydrothermal.

En profondeur dans les carottes, le sélénium disparaît dès les 50 premiers centimètres.

## · 2. L'arsenic

Si les valeurs en arsenic sont faibles en moyenne dans les sédiments pélagiques et détritiques même sur la fraction décarbonatée ( $< 15$  ppm), les concentrations moyennes sont beaucoup plus élevées (26 à 456 ppm) dans les sédiments métallifères prélevés à proximité d'une dorsale océanique. Il a paru intéressant de comparer à des sédiments métallifères diagénétiques. La mesure de l'arsenic dans les sédiments superficiels de la fosse de Bauer, contrairement aux résultats obtenus par Marchig et al. (1982), montre des teneurs similaires à celles observées près de l'axe d'une dorsale (25 et 115 ppm) (Tableau 5-3). D'après l'étude menée par Fournier-Germain (1986), les sédiments de la fosse de Bauer résultent d'un mélange d'apport biogène, hydrogène et hydrothermal. L'arsenic pourrait provenir soit de l'apport hydrothermal, soit de l'apport biogène par adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse d'origine biogène.

Au cours du temps et de l'évolution diagénétique des sédiments, l'arsenic ne semble pas remobilisé lorsqu'il se trouve en condition oxydante. La mesure de l'arsenic dans les sédiments métallifères de la base des forages du Glomar Challenger fait apparaître de grandes variations de concentrations (3-270 ppm) même sur la fraction décarbonatée avec une moyenne de 79 ppm. Les teneurs sont proches de celles obtenues à l'axe d'une dorsale et laissent supposer une origine commune (Fournier-Germain, 1986). L'amplitude des variations ( $\sigma = 69$  ppm) peut s'expliquer par les âges et les localisations différentes ainsi que par une action ponctuelle de la diagénèse en milieu réducteur.

L'arsenic dans les sédiments est un marqueur de l'hydrothermalisme actuel et ancien.

## B - L'arsenic corrélé avec le fer dans les sédiments des zones hydrothermales

Dans toutes les zones hydrothermales étudiées, il a été mis en évidence une bonne corrélation de l'arsenic avec le fer dans les sédiments de surface. Il semble que l'arsenic soit entraîné lors de la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites de corrélation varient selon la zone considérée. Ainsi, sur la ride Atlantique, l'ordonnée à

l'origine est nulle tandis que sur l'ensemble de la ride Est Pacifique, les droites passent par un point d'abscisse 2 % en fer pour une concentration en arsenic nulle. Quant au rapport As/Fe, il varie de 6 à  $16 \cdot 10^{-4}$ . Dans les sédiments métallifères de la base des forage du Glomar Challenger, ce rapport est compris entre 2.5 et 7.5 environ.

Dans la partie qui suit, seront envisagés les divers paramètres qui peuvent influencer le rapport As/Fe afin de discuter de l'origine de la variation de ce rapport.



CHAPITRE SIXIEME

DISCUSSION ET CONCLUSION

## I - DISCUSSION

### A - Bilan de l'arsenic dans les systèmes hydrothermaux

#### 1. A l'échelle de l'océan mondial

La quantité d'eau apportée par les rivières est estimée à  $3.6 \cdot 10^{14}$  l/an (Turekian, 1969) et elle contient en moyenne  $1.5 \mu\text{g/l}$  d'arsenic. L'apport fluviatil représente donc  $5.4 \cdot 10^{10}$  g/an. En le supposant réparti de manière uniforme sur le fond des océans [ $3.6 \cdot 10^{18}$  cm<sup>2</sup> selon Menard et Smith (1966)], la quantité ainsi déposée vaut  $15 \mu\text{g/cm}^2/1000$  ans. Une autre source d'apport dans les océans semble provenir des sources hydrothermales. Pour l'évaluer, Wolery et Sleep (1976) proposent une circulation de  $2 \cdot 10^{14}$  l d'eau par an dans la croûte fraîche. Si la concentration moyenne d'arsenic dans les fluides est estimée à  $25 \mu\text{g/l}$ , la proportion d'arsenic ainsi apportée dans les océans est de  $0.5 \cdot 10^{10}$  g/an soit dix fois moins que l'apport continental.

Il ne faut pas oublier que l'apport hydrothermal est connu très localement et que les estimations à l'échelle du globe, étant donné le peu de connaissances sur la répartition et l'intensité des zones actives, restent très peu contraintes. De plus, l'arsenic d'origine hydrothermale se trouvant précipité dans les sédiments situés à distance relativement faible des sources, l'impact d'arsenic hydrothermal sera décelable par accumulation locale. Aussi, pour tenter d'établir un bilan un peu plus réaliste, il suffira de se limiter, dans une zone hydrothermale bien connue, à la région où il peut y avoir précipitation d'arsenic.

#### 2. A l'échelle locale : ride Est Pacifique à 13°N

En se limitant à 100 km de ride choisis dans la zone étudiée entre 12 et 13°N et en estimant que l'influence hydrothermale est ressentie jusqu'à 150 km de part et d'autre, une évaluation de la quantité d'arsenic apportée par les fluides est comparée à celle précipitée dans les sédiments en plus de la sédimentation pélagique.

##### a. Estimation de la quantité d'arsenic apportée par les fluides

D'après Gente (1987), l'espacement des sites varie de 100 m à 300 m avec une moyenne de 250 m sur une zone de 26 km environ (12°10 à 12°54'N) correspondant à la région explorée par submersible. Ainsi, une approximation de 4 fumeurs par kilomètre semble justifiée. Leur débit est estimé à 10 l/s (Hékinian et al., 1983). La quantité en masse d'arsenic apportée, pour une concentration de  $25 \mu\text{g/l}$  (2 à 32  $\mu\text{g/l}$  ou 30 à 432 nM) en moyenne dans les fluides d'après les résultats de Von Damm (1983) à 21°N sur la ride Est Pacifique, sera donc de  $3.1 \cdot 10^{10}$   $\mu\text{g/an/km}$  de ride. Répartis sur 300 km<sup>2</sup>,

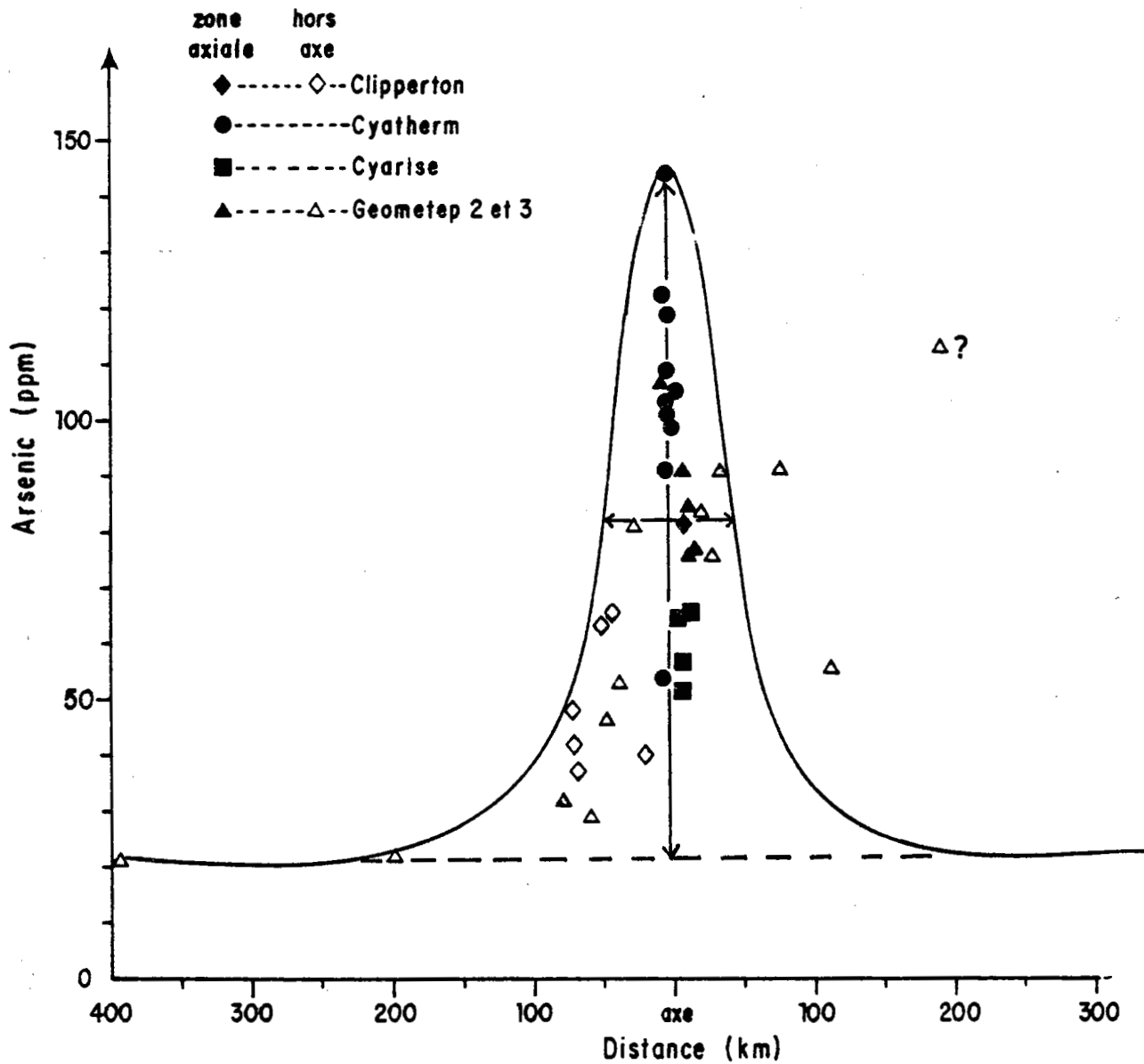


Figure 6-1 : Evaluation de la concentration moyenne en arsenic à proximité d'une dorsale hydrothermalement active. La valeur moyenne est calculée sur 100 km de part et d'autre de l'axe en évaluant la surface du pic (hauteur \* largeur à mi-hauteur) et en la répartissant sur la largeur considérée.

l'apport par unité de surface sera de  $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2/1000 \text{ ans}$ . Cette valeur ne représente qu'un ordre de grandeur. Pour 10 sources par km et  $50 \mu\text{g}/\text{l As}$ , elle serait de  $52 \mu\text{g As}/\text{cm}^2/1000 \text{ ans}$ .

#### b. Estimation de la quantité d'arsenic précipitée dans les sédiments

D'après la courbe établie au chapitre 5 donnant les teneurs en arsenic dans la fraction décarbonatée en fonction de la distance à l'axe, une valeur par excès de la concentration moyenne en arsenic dans la fraction hydrothermale est évaluée à partir du calcul de la surface du pic pour 150 km de part et d'autre de l'axe (Fig. 6-1). Le pic seul sans le "bruit de fond" est déterminé ( $144 - 22 = 122 \text{ ppm}$ ) et multiplié par la largeur à mi-hauteur (100 km) et divisé par 300 km ce qui conduit à une valeur moyenne maximale de 40 ppm d'arsenic pour la zone considérée.

Ainsi, pour un taux de sédimentation évalué entre 0.2 et 0.7 cm/1000 ans, la valeur la plus forte correspondant à la zone axiale (Fournier-Germain, 1986), et pour une densité voisine de 1 (300 % d'eau en moyenne selon Fournier-Germain (1986)), la quantité d'arsenic précipité dans les sédiments est comprise au maximum entre 8 et  $28 \mu\text{g}/\text{cm}^2/1000 \text{ ans}$ .

### 3. Conclusion

A l'échelle mondiale, les apports hydrothermaux ne représentent qu'un dixième des apports fluviaux. Dans une zone hydrothermalement active connue comme  $13^\circ\text{N}$ , l'imprécision sur les taux de sédimentation due à la faible épaisseur de sédiment, sur la teneur en arsenic des fluides et sur le volume émis par les fumeurs conduit à des fourchettes de valeurs très larges pour les quantités d'arsenic apportée par les sources et précipitée dans les sédiments. Cependant, ces évaluations aboutissent à des quantités du même ordre de grandeur qui n'impliquent ni un apport extérieur par entraînement d'arsenic non hydrothermal sur les hydroxydes de fer, ni une disparition importante d'arsenic sous forme dissoute dans l'eau de mer.

Pour éclaircir les mécanismes régissant le comportement de l'arsenic dans les fluides et dans les sédiments, les influences de divers paramètres à chaque étape d'un cycle hydrothermal seront étudiées dans le travail qui suit.

#### B - Variations du rapport As/Fe

##### 1. Historique

Déjà en 1969, Böstrom et Valdès observent une corrélation entre l'arsenic et le fer, le manganèse, le vanadium et même le cuivre dans les sédiments de surface du Pacifique Equatorial (Fig 6-2). Les valeurs en arsenic étant très élevées, les corrélations sont matérialisées par des exponentielles.

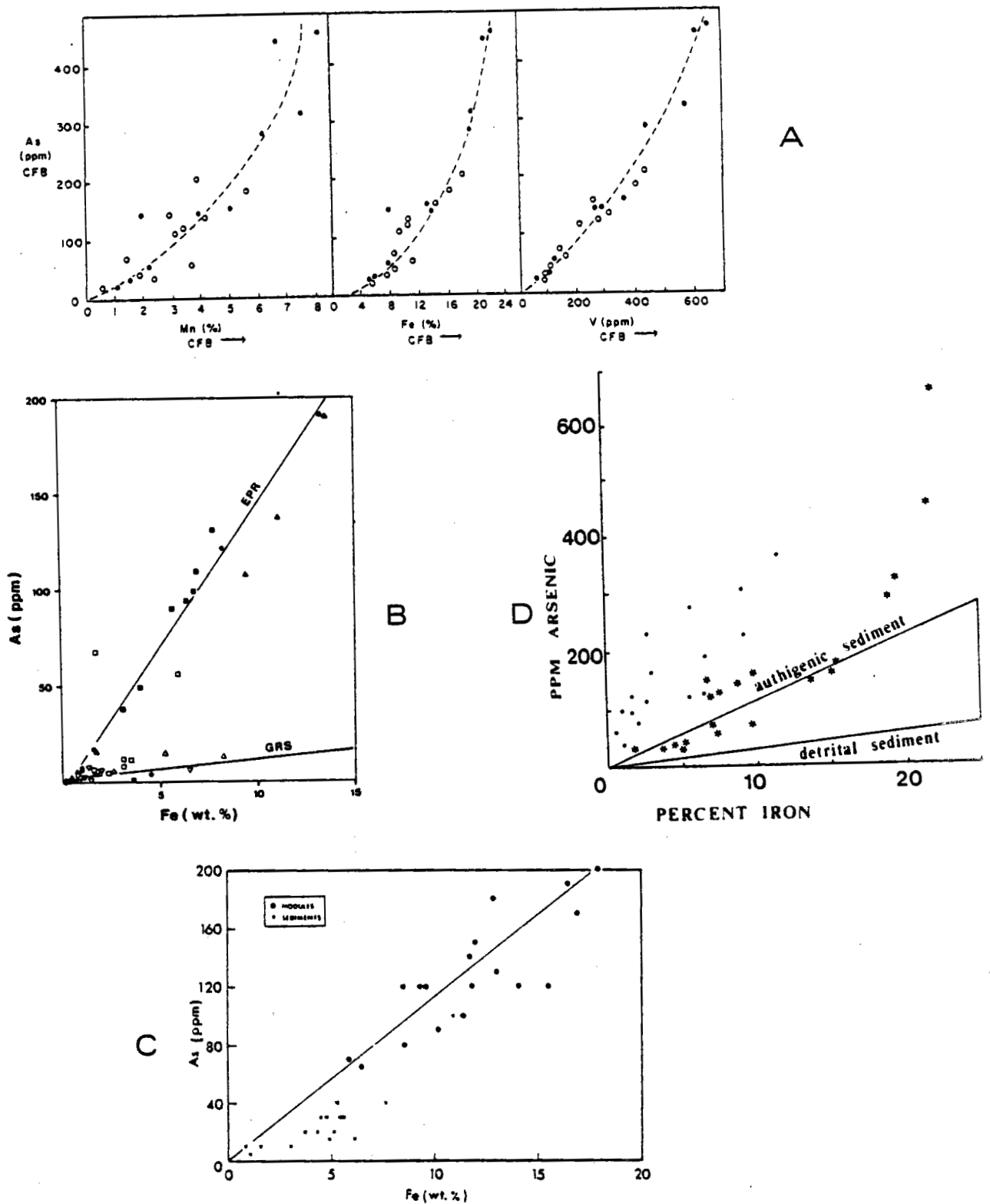


Figure 6-2 : Exemples de corrélations entre l'arsenic et le fer obtenus dans les sédiments hydrothermaux, les nodules et les sédiments associés.

- A - ride Est Pacifique à 13°S (Bostrom et Valdès, 1969)
- B - ride Est Pacifique entre 0 et 20°S (EPR) et dorsale des Galapagos (GRS) (Kuzendorf et al., 1984)
- C - nodules et sédiments associés (Calvert et Price, 1977)
- D - ride médio-Atlantique à 45°N (rond) (Cronan, 1972) et ride Est Pacifique (étoile) (Bostrom et Peterson, 1969). Les données sont compilées et classées en sédiments authigéniques et détritiques par Neal et al. (1979).

Calvert et Price (1977) obtiennent une corrélation entre l'arsenic et le fer dans les nodules de ferromanganèse et dans les sédiments associés. Le rapport As/Fe annoncé est de  $11 \cdot 10^{-4}$ . Cependant, en examinant de plus près le diagramme de l'arsenic en fonction du fer, il apparaît que, pour les sédiments, la valeur du rapport vaudrait plutôt de  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Neal et al. (1979) montrent l'association de l'arsenic avec le fer dans les sédiments de l'Atlantique Nord et distinguent les apports hydrogénétiqes (As/Fe =  $11 \cdot 10^{-4}$ ) par rapport aux résultats de Calvert et Price. Neal et al. (1979) observent d'autre part un rapport As/Fe de 20 à  $50 \cdot 10^{-4}$  dans les sédiments métallifères et proposent pour cet enrichissement une précipitation de l'arsenic de l'eau de mer avec les hydroxydes de fer d'origine hydrothermale plus adsorbants que la goethite d'origine hydrogénétiqie présente dans les sédiments profonds et les nodules.

Kuzendorf et al. (1984) montrent une variabilité de la pente des droites de corrélation As/Fe entre la dorsale des Galapagos (As/Fe =  $1 \cdot 10^{-4}$ ) et la ride Est Pacifique entre 2 et 20°S (As/Fe =  $14 \cdot 10^{-4}$ ). Ces variations doivent trouver une origine dans les réactions chimiques entre l'eau de mer, les basaltes, les sulfures et les sédiments que ce soit pendant le lessivage des roches ou la précipitation des fluides.

## 2. Influence des paramètres géochimiques sur la variation du rapport arsenic/fer

D'un point de vue géochimique, la variation du rapport As/Fe d'une zone à une autre peut dépendre de l'un ou plusieurs des paramètres suivants :

- composition des basaltes de la croûte océanique
- modification du circuit hydrothermal
- conditions d'extraction des éléments dans la roche
- conditions de transport des éléments dans le fluide
- conditions d'adsorption de l'arsenic par les hydroxydes de fer.

### a. Composition des basaltes

Dès son passage par la croûte océanique, l'eau de mer peut se charger différemment d'une zone à l'autre selon que le rapport As/Fe varie dans les basaltes.

La mesure de l'arsenic dans les basaltes frais associés aux sédiments étudiés est nécessaire pour confirmer l'hypothèse de la variabilité des concentrations. Böstrom et Valdès (1969) déterminent des concentrations variant entre 0.2 et 1 ppm dans des roches océaniques profondes mais pas forcément représentatives des roches lessivées au cours d'un processus hydrothermal. C'est pourquoi des mesures dans des basaltes frais prélevés à

Localisation	Echantillons	Latitude	Longitude	As ppm
<b>Océan Pacifique</b>				
EPR Nord : Clipperton :	CL DR 02	12°35.09'N	104°03.68'W	0.0
	CL DR 03	12°42.02'N	103°52.14'W	0.0
	CL Raie 2-1	12°43.30'N	103°55.00'W	0.6
	CL Raie 4-1	12°44.20'N	103°55.80'W	0.3
Galapagos : Geometep 1 S012 :	127D	0°47.98'N	85°59.18'W	0.5
	130D	0°44.40'N	85°34.59'W	1.0
	143D	2°37.05'N	95°16.58'W	0.1
	149D	2°37.19'N	95°25.49'W	0.0
	183D	2°04.62'N	100°28.91'W	0.5
	184D	2°03.56'N	101°11.16'W	0.0
EPR SUD	33D1	20°35.79'S	114°02.11'W	0.0
	33D2	"	"	0.0
	38D1	20°23.66'S	113°45.77'W	0.0
<b>Océan Atlantique</b>				
MAPCO II CH 98	DR 16 101	25°16.80'N	45°21.30'W	0.0
	202	"	"	0.0
HYDRAS	D 19-3	14°12.86'S	13°57.79'W	0.4
	D 25-13	21°28.20'S	11°34.70'W	2.0
	D 43-1	13°45.60'N	45°01.50'W	0.0
	D 46-1	14°42.90'N	45°01.10'W	0.6
	D 3-3	45°09.63'N	15°16.02'W	7.6
	D 5-1	45°08.16'N	15°40.34'W	20.3
	D 18-3	13°20.25'S	14°06.00'W	30.5
D 21-5	22°00.34'S	23°16.53'W	10.2	

Tableau 6-1 : Analyses d'arsenic dans les basaltes par spectrométrie de fluorescence X.

proximité des zones hydrothermales ont été tentées. Malheureusement, les méthodes d'analyses disponibles (spectrophotométrie d'absorption atomique et de fluorescence X) n'ont pas permis d'obtenir des valeurs précises dans la gamme de concentration concernée ( $<1$  ppm). Les basaltes sélectionnés dans les zones d'accrétion présentent tous des teneurs inférieures au ppm (Tableau 6-1). Quelques exceptions s'échelonnent de 2 à 30 ppm pour des basaltes sans doute altérés en surface par oxydation à basse température au contact de l'eau de mer.

N'étant pas en mesure de déterminer une éventuelle variation du rapport As/Fe dans des basaltes de zones hydrothermales différentes, l'hypothèse de la variation de ce rapport dans les sédiments comme une conséquence de la composition des basaltes reste à démontrer.

#### b. Modification du circuit hydrothermal

L'observation de la constance de composition des fluides avec le temps n'est pas générale. Si Grimaud et al. (1984) ne signalent pas de changement à deux ans d'intervalle à  $13^{\circ}\text{N}$ , au contraire Von Damm (1983), pour les fluides de  $21^{\circ}\text{N}$ , remarque la disparition de l'arsenic sur le site NGS entre 1979 et 1982. La comparaison des teneurs en fer n'est pas aisée étant donné le peu d'échantillons prélevés en 1979 et l'obligation de mettre en parallèle des concentrations dans les fluides purs.

La composition des fluides semble évoluer avec l'âge du système, c'est à dire avec la modification physique du circuit hydrothermal (profondeur sous le plancher océanique, température, longueur du parcours ...), au moins pour certains éléments.

#### c. Conditions d'extraction

D'après les études expérimentales sur les interactions basalte-eau de mer à hautes températures et hautes pression pour une même roche, le taux de réaction dépend énormément du rapport eau/roche et de la salinité. Dans les systèmes naturels, la température et la pression varient avec la profondeur, le rapport eau/roche est directement lié à la porosité (surface de contact et d'échange entre la roche et l'eau de mer) et à la fracturation des roches; De plus, la salinité dépend d'une éventuelle séparation de l'eau de mer en deux phases, l'une liquide sursalée et l'autre vapeur appauvrie en chlorure de sodium.

L'étude de la chimie des fluides a permis d'évaluer les variations de certains paramètres (rapport eau/roche, profondeur de circulation et température d'ébullition ou d'apparition des deux phases) dont la comparaison d'un site à un autre devrait être riche de renseignements. Par contre à partir du moment où il y a eu formation d'émulsion, séparation des phases et remélange dans les fluides, au gré des variations de pression et de température du



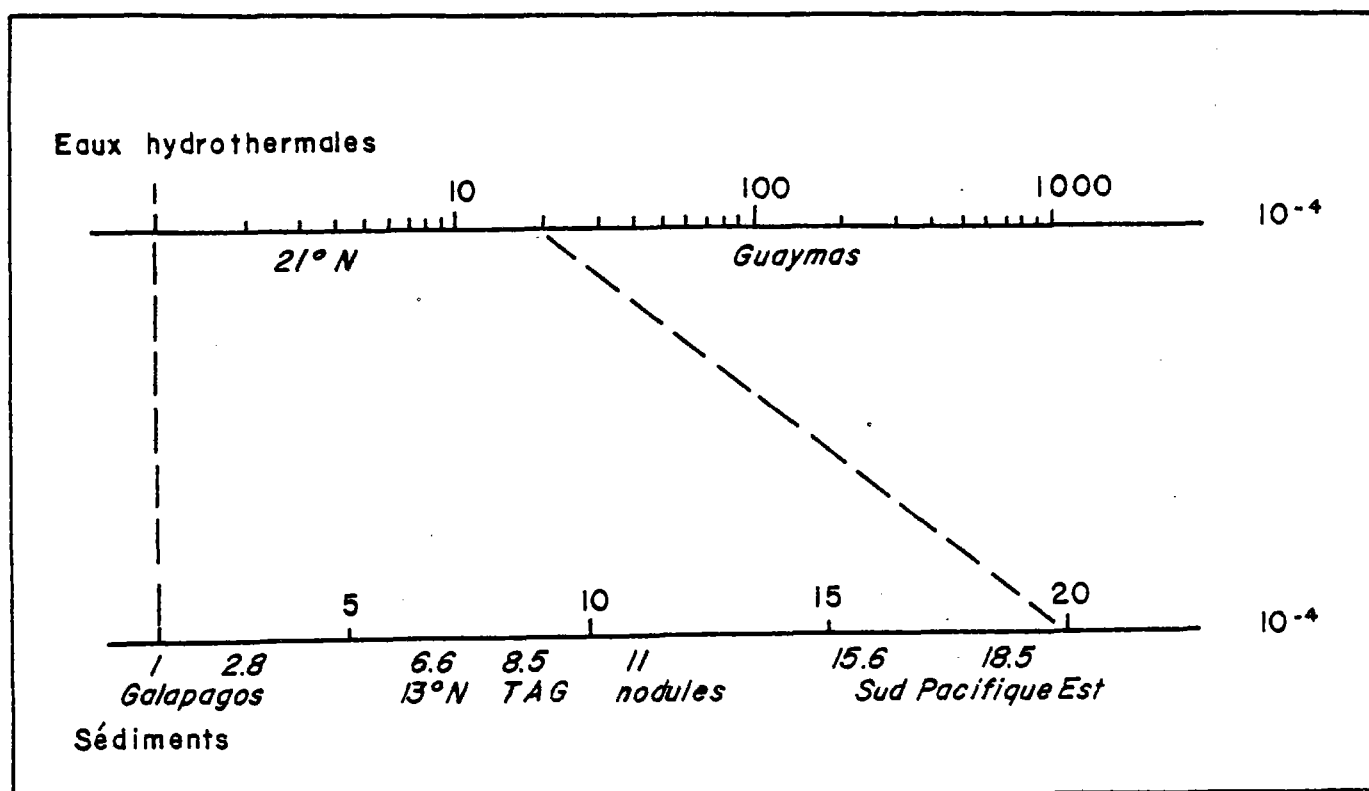


Figure 6-3 : Variations du rapport As/Fe dans différents matériaux géologiques.

	As/Fe $10^{-4}$	Se/Fe $10^{-5}$	Ge/Fe $10^{-6}$
sédiments prélevés sur une dorsale	1-18	3	3
sédiments hors axe	7.5	2	
sédiments associés aux nodules	5		
nodules	11		
basalte	0.1	0.1	13
fluides hydrothermaux	2-4	5	50
eau de mer	$20 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-5}$	(calcul) $0.1 \cdot 10^{-6}$

Tableau 6-2 : Comparaison des rapports As/Fe, Se/Fe et Ge/Fe dans différents matériaux géologiques. Les données concernant le germanium sont tirées de Froelich et al (1985).

circuit hydrothermal, la solution finale a certaines caractéristiques qui ne peuvent être comparées aux résultats de laboratoire obtenus en système clos.

Des mesures d'arsenic dans les fluides de 13°N n'ont malheureusement pas pu être effectuées en raison des conditions de stockage des échantillons non adaptées pour ce type de déterminations. Par suite, aucune information sur le comportement de l'arsenic vis à vis du fer n'est disponible. Cependant, les résultats de Grimaud et al. (1984) mettent en évidence un enrichissement en fer dans les fluides plus salés qui laisse supposer une meilleure extraction des éléments quand la salinité augmente.

L'arsenic dans certaines sources chaudes acides riches en chlorures peut se présenter sous forme de chlorures  $AsCl_3$  ou de complexes  $AsCl_2$  (Boyle et Jonasson, 1973). Il est donc probable que la concentration d'arsenic, comme celle du fer, augmente dans les solutions enrichies en chlorure de sodium. Une différence de proportion peut naître par ce mécanisme et expliquer les rapports variables de l'arsenic en fonction du fer.

Ces rapports As/Fe caractérisant une région, l'interprétation proposée impliquerait en corollaire un "état" du système hydrothermal à l'échelle de la région hydrothermale.

#### d. Conditions de transport dans les fluides

La stabilité des complexes, le refroidissement et/ou le mélange subsurface avec des infiltrations d'eau froides et l'existence ou non de cheminées vont conditionner la formation de minéraux à partir des solutions hydrothermales.

La stabilité des complexes en solution va permettre d'assurer le transport des espèces jusqu'à la surface. Cette stabilité peut être fonction de la salinité. Le fractionnement physique de l'eau de mer est donc important pour l'efficacité du transport vers la surface.

Dans le cas contraire, des précipitations vont appauvrir les fluides avant l'arrivée au niveau du plancher océanique. Le refroidissement par échange de chaleur avec les parois des conduits de circulation ou par mélange avec l'eau de mer froide sous la surface peut aussi entraîner la formation de précipités. La dilution avec les infiltrations d'eau de mer est un autre facteur favorisant les minéralisations. Comme en subsurface, les minéraux formés au niveau des cheminées peuvent retenir l'arsenic ou le sélénium. Mais les quantités concernées sont négligeables par rapport à celles mises en circulation dans l'eau de mer ou déposées en subsurface.

L'ensemble de tous ces phénomènes de précipitation de minéraux conduit à un fractionnement de l'arsenic et du fer entre la phase solide et la phase liquide

qui va influencer la composition du fluide juste avant sa sortie.

#### e. Conditions d'adsorption de l'arsenic par les hydroxydes de fer

A priori, le potentiel redox pE, le pH, la température et la concentration en As de l'eau de mer sont relativement constants d'une zone à une autre. Pour modifier le rapport As/Fe, il serait nécessaire d'imaginer que des variations très faibles peuvent modifier les conditions de précipitation et d'adsorption sur les hydroxydes.

De plus, au cours du déplacement des particules d'hydroxydes de fer, celles-ci peuvent fixer des quantités variables d'arsenic provenant de l'eau de mer. Ce phénomène nécessairement reste limité car il conduirait à une augmentation du rapport As/Fe avec la distance à l'axe qui n'est pas observé.

#### f. Conclusion

Même s'il est aisé de prévoir l'impact des paramètres étudiés sur les concentrations en As et en Fe, celui-ci n'est pas quantifiable. Ainsi, la composition des basaltes frais n'est pas appréhendable pour l'instant et les paramètres jouant sur l'extraction ne sont évalués dans le milieu naturel qu'avec une grande incertitude. La précipitation des minéraux sous la surface est démontrée et conduit à un appauvrissement de la solution mais de quels éléments et dans quelles proportions ?

D'après les mesures d'arsenic dans les fluides de 21°N, le rapport As/Fe varie peu sur une même zone pour des teneurs en arsenic et en fer variables. Il semble donc qu'à l'échelle d'une zone hydrothermale, le rapport As/Fe soit constant non par mélange des fluides ou en raison de processus ultérieurs mais parce que les concentrations de ces deux éléments sont corrélées déjà dans les fluides. Ainsi, le tableau 6-2 qui synthétise les valeurs du rapport As/Fe dans les différents matériaux géologiques concernés met en évidence des valeurs du même ordre de grandeur dans les fluides hydrothermaux et les sédiments environnants.

## II - CONCLUSION GENERALE

### A - Arsenic et sélénium traceurs de l'hydrothermalisme

#### 1. La colonne d'eau

La mesure de l'arsenic et du sélénium dans la colonne d'eau n'a pas permis de mettre en évidence des anomalies de concentrations témoignant de la présence

d'une source hydrothermale. Les enrichissements en arsenic et en sélénium dans les fluides atteignent des taux de 10 à 20 seulement par rapport à l'eau de mer alors que le taux de dilution des fluides par l'eau de mer est de l'ordre de 2500 à moins de 100 m des sources et atteint rapidement  $10^4$ .

La mesure de l'arsenic et du sélénium dans la colonne d'eau ne montre pas d'anomalies de concentration témoignant de la présence d'un panache hydrothermal.

## 2. Les sédiments

### a. Sélénium

Des teneurs en sélénium d'environ 5 ppm au lieu de 0.1 à 1 ppm dans les sédiments détritiques, semblent caractériser un apport hydrothermal dans certains échantillons du Pacifique Nord Est ou de la fosse Shaban en Mer Rouge. Malheureusement, pour des raisons liées à l'analyse, le sélénium n'a pu être mesuré dans les sédiments proches d'une zone hydrothermale. De plus, dans les carottes le sélénium disparaît dès les 50 premiers centimètres.

### b. Arsenic

La comparaison des teneurs en arsenic dans les sédiments pélagiques terrigènes et métallifères met en évidence un enrichissement dans les échantillons ayant subi une influence hydrothermale. Les sédiments pélagiques d'origine biogène ou terrigène riches en aluminosilicates ne dépassent pas 20 ppm. Par contre, dans les sédiments métallifères prélevés à proximité d'une dorsale océanique, les concentrations moyennes en arsenic sont beaucoup plus élevées (26 à 456 ppm).

Sur la ride Est Pacifique à 13°N, la courbe de répartition des teneurs en arsenic dans les sédiments en fonction de la distance à l'axe montre une augmentation depuis 20 ppm d'arsenic au delà de 150 km de l'axe de la dorsale jusqu'à un maximum de 160 ppm environ à proximité des zones d'émission de fluides hydrothermaux. Ainsi, l'arsenic peut servir de traceur de l'activité hydrothermale actuelle dans les sédiments superficiels.

Dans les carottes, il n'apparaît pas de remobilisation de l'arsenic pourvu que le milieu reste oxydant. Donc, l'arsenic sera un indicateur d'une activité hydrothermale antérieure dans les carottes de sédiments réducteurs.

L'arsenic dans les sédiments est un marqueur de l'hydrothermalisme actuel dans les sédiments superficiels et ancien dans les carottes de sédiments réducteurs.

## B - Variations de rapport As/Fe

Dans toutes les zones hydrothermales étudiées, il a été mis en évidence une bonne corrélation de l'arsenic avec le fer dans les sédiments superficiels. L'arsenic est adsorbé sur les hydroxydes de fer précipités lors du mélange des fluides avec l'eau de mer. Néanmoins, cette corrélation est surprenante si l'on considère qu'elle implique un rapport As/Fe relativement constant sur l'ensemble du panache hydrothermal et ce jusqu'à la sédimentation des particules d'hydroxydes de fer.

De plus, si le rapport As/Fe varie peu dans une zone donnée, il n'est pas constant d'une zone hydrothermale à une autre puisqu'il s'étend de 1 sur la dorsale des Galapagos à 10 dans la zone TAG et atteint 15 environ sur la ride Est Pacifique à 18°30'S. Ce rapport serait caractéristique de l'activité d'un segment de dorsale.

Les diverses hypothèses émises pour expliquer ces variations du rapport As/Fe font intervenir :

- la composition des basaltes
- l'évolution du circuit hydrothermal
- les conditions d'extraction des éléments de la roche
- les conditions de transport dans les fluides
- les conditions d'adsorption de l'arsenic par les hydroxydes de fer.

## C - Origine de l'arsenic dans les sédiments hydrothermaux

Les essais de calcul de bilan de l'arsenic dans les systèmes hydrothermaux font apparaître des valeurs du même ordre de grandeur pour la quantité apportée par les fluides (8 à 52  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1000$  ans) ou celle déposée dans les sédiments alentours (8 à 28  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/1000$  ans) en plus de la sédimentation pélagique. Les rapports As/Fe sont semblables dans les fluides (2 à 4  $10^{-4}$ ) et dans les sédiments (1 à 18  $10^{-4}$ ).

Tous ces résultats suggèrent que l'arsenic mesuré dans les sédiments en plus de l'apport pélagique provient des fluides hydrothermaux. Mais il faut tenir compte du fait que les mesures d'arsenic ont été effectuées dans les fluides de 21°N et dans les sédiments de 13°N et que, dans aucune zone hydrothermale, on ne dispose actuellement à la fois des concentrations dans les fluides et dans les sédiments. Aussi, ce type de discussion ne permet pas de trancher définitivement sur l'origine de l'arsenic dans les sédiments. Il faut envisager que l'arsenic provient de la précipitation pélagique à laquelle s'ajoute l'arsenic hydrothermal entraîné par les hydroxydes de fer qui peuvent adsorber l'arsenic de l'eau de mer.

#### D - Perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire amène à considérer l'arsenic comme un traceur potentiel de l'hydrothermalisme dans les sédiments, qu'il provienne des fluides ou de l'eau de mer. L'étude détaillée des mécanismes d'incorporation de l'arsenic dans les sédiments passe par une meilleure connaissance des processus d'adsorption sur les hydroxydes de fer. La détermination de la spéciation dans les fluides et de la différence d'adsorption de l'arsenic selon l'espèce considérée permettrait d'expliquer son comportement au moment de l'interaction du fluide avec l'eau de mer. De même, l'analyse des particules du panache en fonction du degré de dilution apporterait des informations déterminantes sur l'origine de l'arsenic.

D'autre part, pour expliquer la variation du rapport As/Fe, il faudrait contrôler si le rapport varie d'un fluide à un autre afin de savoir si la diversité provient des conditions de lessivage du basalte, des précipitations subsurface ou bien des paramètres physicochimiques de l'eau de mer. Y aurait-il un lien direct entre le rapport dans les fluides et les sédiments ? La première démarche à mettre en oeuvre pour progresser dans ce domaine consisterait à mesurer arsenic et fer à la fois dans les sédiments et les fluides d'une même zone et de comparer les données de différentes zones.

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

- ANDO A., OHMORI T. et TERASHIMA S. (1983). - New GSJ silicates rock reference samples and their chemical compositions. *Abst. Ann. Meeting, Geochem. Soc. Japan*, p. 168-169.
- ANDREAE M. O. (1977). - Determination of arsenic species in natural waters. *Anal. Chem.*, 49, 6, p. 820-823.
- ANDREAE M. O. (1983). - The determination of the chemical species of some of the "hydride elements" (arsenic, antimony, tin and germanium) in sea water : methodology and results. In *Trace metals in sea water*, Plenum press, New York and London.
- ANDREAE M. O. (1984). - Determination of inorganic tellurium species in natural waters. *Anal. Chem.*, 56, p. 2064-2066.
- ANDREAE M. O. et FROELICH P. N. Jr (1981). - Determination of germanium in natural waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.*, 53, p. 287-291.
- ANDREAE M. O., ASMODE J. F., FOSTER P. et VAN'T DACK L. (1981). - Determination of antimony (III), antimony (V) and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.*, 53, p. 1766-1771.
- BAJO S. (1978). - Volatilization of arsenic (III, V), antimony (III, V) and selenium (IV, VI) from mixtures of hydrogen fluoride and perchloric acid solutions : application to silicates analysis. *Anal. Chem.*, 50, 4, p. 649-651.
- BETTINELLI M., PASTORELLI N. et BARONI U. (1986). - Determination of trace metals in sediment standard reference materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry with a stabilized temperature platform. *Anal. Chim. Acta.*, 185, p. 109-117.
- BERMAN S. S. (1981). - Marine sediment surface materials, trace metals and inorganic constituents. *Geostandards Newsletter*, 5, p. 218.
- BRAMAN R. S., JOHNSON D. L., FOREBACK C. C., AMMONS J. M. et BRICKER J. L. (1977). - Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. *Anal. Chem.*, 49, 4, p. 621-625.
- BROOKS R. R., WILLIS J. A. et LIDDLE J. R. (1983). - Optimum conditions for hydride generation of selenium and its determination by atomic absorption spectrophotometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 1, p. 130-134.
- BYE R. (1982). - On the storage of the sodium borohydride solution in the hydride generation atomic absorption technique. *Talanta*, 29, p. 797-798.
- CHAN C. C. Y. (1985). - Semiautomated method for determination of selenium in geological materials using a flow injection analysis technique. *Anal. Chem.*, 57, 1482-1485.



- CHEAM V. et AGEMIAN H. (1980). - Preservation and stability of inorganic selenium compounds at ppb levels in water samples. *Anal. Chim. Acta.*, 113, p. 237-.
- CHU R. C., BARRON G. P. et BAUNGARNER P. A. W. (1972). - Arsenic determination at sub-microgram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique. *Anal. Chem.*, 44, 8, p. 1476-1482.
- COX D. H. et BIBB A. E. (1981). - Hydrogen selenide evolution - electrothermal atomic absorption method for determining nanogram levels of total selenium. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 2, p. 265-269.
- CUTTER G. A. (1978). - Species determination of selenium in natural waters. *Anal. Chim. Acta.*, 98, p. 59-66.
- CUTTER G. A. (1983). - Elimination of nitrite interference in the determination of selenium by hydride generation. *Anal. Chim. Acta.*, 149, p. 391-394.
- DEDINA J. (1982). - Interference of volatile hydride forming elements in selenium determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.*, 54, p. 2097-2102.
- DEDINA J. et RUBESKA I. (1980). - Hydride atomization in cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. *Spectrochim. Acta.*, 35B, p. 119-128.
- FELDMAN C. (1977). - Determination of trace of arsenic in siliceous materials. *Anal. Chem.*, 49, 6, p. 825-828.
- GLADNEY E. S. et KNAB D. (1981). - Determination of selenium in twenty geological reference materials by neutron activation and inorganic ion exchange. *Geostandards Newsletter*, 5, 1, p. 67-69.
- GOULDEN P. D. et BROOKSBANK P. (1974). - Automated atomic absorption determination of arsenic, antimony and selenium in natural waters. *Anal. Chem.*, 46, 11, p. 1431-1435.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 61<sup>st</sup> edition, 1980-1981. A ready reference book of chemical and physical data. Weast R. C. ed. Astle M. J. ass. ed. CRC Press, Inc.
- HOLACK W. (1969). - Gas sampling technique for determination by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 41, p. 1712.
- IMAI N., TERASHIMA S. et ANDO A. (1984). - Determination of selenium in geological materials by automated hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Bunseki Kagaku*, 33, 5, p. 288-290.
- JEFFERY P. G. (1970). - Sample decomposition. In : *Chemical methods of rock analysis*, Pergamon Press, p. 21-23.
- KNAB D. et GLADNEY E. (1980). - Determination of selenium in environmental materials by neutron activation and inorganic ion exchange. *Anal. Chem.*, 52, p. 825-828.

- LANDSBERGER S. et DAVIDSON W. F. (1985). - Analysis of marine sediment and lobster hepatopancreas reference materials by instrumental photon activation. *Anal. Chem.*, 57, p. 196-203.
- LEE D. S. (1982). - Determination of bismuth in environmental samples by flameless atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.*, 54, p. 1682-1686.
- LIU Y., GONG B., SUN J. et LIN T. (1983). - Development and performance of an automatic hydride/mercury system. *Bunseki Kagaku*, 32E, p. 9-15.
- MCDANIEL M., SHENDRIKAR A. D., REISZNER K. D. et WEST P. W. (1976). - Concentration and determination of selenium from environmental samples. *Anal. Chem.*, 48, 14, p. 2240-2243.
- MASSEE R. et MAESSEN F. J. M. J. (1981). - Losses of silver, arsenic, cadmium, selenium and zinc traces from distilled water and artificial sea-water by sorption on various container surfaces. *Anal. Chim. Acta.*, 17, p. 181-193.
- MAY T. W. et KANE D. A. (1984). - Matrix-dependent instability of selenium (IV) stored in teflon contained. *Anal. Chim. Acta.*, 161, p. 387-391.
- MEASURES C. I. et BURTON J. D. (1980). - Gas chromatographic method for the determination of selenite and total selenium in sea-water. *Anal. Chim. Acta.*, 120, p. 177-186.
- MADKARNI R. A. (1982). - Applications of hydride generation atomic absorption spectrometry to coal analysis. *Anal. Chim. Acta.*, 135, p. 363-368.
- MADKARNI R. A. (1984). - Applications of microwave sample dissolution in analysis. *Anal. Chem.*, 56, p. 2233-2237.
- PIERCE F. D. et BROWN H. R. (1977). - Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium. *Anal. Chem.*, 49, 9, p. 1417-1422.
- RAPTIS S. E., KAISER G. et TOLG G. (1984). - A survey of selenium in the environment and a critical review of its determination at trace levels. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 316, p. 105-123.
- REAMER D. C., VEILLON C. et TOKOUSBALIDES P. T. (1981). - Radiotracer techniques for evaluation of selenium hydride generation system. *Anal. Chem.*, 53, p. 245-248.
- SANZOLONE R. F. et CHAO T. T. (1981). - Determination of sub-microgram amounts of selenium in geological materials by atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomisation after solvent extraction. *Analyst*, 106, p. 647-652.
- SANZOLONE R. F. et CHAO T. T. (1987). - Determination of selenium in thirty-two geochemical reference materials by continuous flow injection generation atomic absorption spectrophotometry. *Geostandards newsletter*, 11, 1, p. 81-85.

- SHAIKH A. U. et TALLMAN D. E. (1978). - Species specific analysis for nanogram quantities of arsenic in natural waters by arsine generation followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 98, p. 251-259.
- SIEMER D. D. et KOTEEL P. (1977). - Comparisons of methods of hydride generation atomic absorption spectrometric arsenic and selenium determination. *Anal. Chem.*, 49, 8, p. 1096-1099.
- SINENUS H. W., MELCHER M. et WELZ B. (1981). - Influence of valence state on the determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium and tellurium in lake water using the hydride atomic absorption technique. *At. Spectrosc.*, 2, 3, p. 81-86.
- SIU K. W. M. et BERMAN S. S. (1983). - Determination of selenium in marine sediments by gas chromatography with electron capture detection. *Anal. Chem.*, 55, p; 1603-1605.
- SKOGERBOE R. K. et BEJMUK A. P. (1977). - Simultaneous determination of arsenic, germanium and antimony by gas chromatography after hydride generation. *Anal. Chim. Acta.*, 94, p. 297-305.
- SMITH A. E. (1975). - Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with sodium borohydride using atomic absorption spectrophotometry and the argon-hydrogen flame. *Analyst*, 100, p. 300-306.
- TALLMAN D. E. et SHAIKH A. U. (1980). - Redox stability of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) in aqueous solution. *Anal. Chem.*, 52, 1, p. 196-199.
- TERASHIMA S. (1976). - The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 86, p. 43-51.
- TERASHIMA S., YAMASHIGE T. et ANDO A. (1984). - Determination of major and minor elements on the six GSJ reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 35, 4, p. 171-177.
- THOMPSON K. C. et THOMERSON D. R. (1974). - Atomic absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides. *Analyst*, 99, p. 595-601.
- UTHUS O., COLLINGS M. E., CORNATZER W. E. et NIELSEN F. H. (1981). - Determination of total arsenic in biological samples by arsine generation and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 53, p. 2221-2224.
- VAN DER SLOOT H. A., HOEDE D. et KLINKERS TH. J. L. (1982). - The determination of arsenic, selenium and antimony in rocks, sediments, fly ash and slag. *J. Radioanalytical. Chem.*, 71, 1-2, p. 463-478.
- VAN DER VEEN N. G., KEUKENS H. J. et VOS G. (1985). - Comparison of ten digestion procedures for the determination of arsenic in soils by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 171, p. 285-291.

- VERLINDEN H. et DEELSTRA H. (1979). - Study of the effects of elements that form volatile hydrides on the determination of selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 296, p. 253-258.
- VIJAN P. N. et LEUNG D. (1980). - Reduction of chemical interferences and speciation studies in the hydride generation atomic absorption method for selenium. *Anal. Chim. Acta.*, 120, p. 141-146.
- WANG W. J., HANAMURA S. et WINEFORDNER J. D. (1986). - Determination of arsenic by hydride generation with a long absorption cell for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 184, p. 213-218.
- WELZ B. et MELCHER M. (1981). - Mutual interactions of elements in the hydride technique in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*, 131, p. 17-25.
- WELZ B. et MELCHER M. (1983). - Investigations on atomisation mechanisms of volatile hydride forming elements in a heated quartz cell. Part 1 : Gas phase and surface effects; Decomposition and atomisation of arsine. *Analyst*, 108, p. 213-224.
- YAMASHIGE T., YAMAMOTO M. et YAMAMOTO Y. (1981). - A sensitive method for determination of arsenic in ambient particulates utilizing arsine generation followed by heated quartz cell atomic absorption spectrophotometry. *Bunseki Kagaku*, 30, p. 324-328.

- AGGETT J. et O'BRIEN G. A. (1985). - Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 3, p. 231-238.
- ALLAN T. D. (1970). - Magnetic and gravity fields over the Red Sea. *Phil. Trans. Roy. Soc. London.*, A270, p. 153-180.
- ANDERSON R. N. et SCLATER J. G. (1972). - Topography and evolution of the East Pacific Rise between 5°S and 20°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, p. 433-441.
- ANDREAE M. O. (1978). Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep-sea Research*, 25, p. 391-402.
- ANDREAE M. O. (1979). - Arsenic speciation in seawater and interstitial waters : the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol. Oceanogr.*, 24, 3, p. 440-452.
- ANDREAE M. O. et KLUMPP D. (1979). - Biosynthesis and release of organoarsenic compounds by marine algae. *Environ. Sci. Technol.*, 13, p. 738-741.
- AUCLAIR G., FOUQUET Y. et BOHM M. (à paraître). - Distribution of selenium in high temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° north, East Pacific Rise.
- AUZENDE J. M., EISSEN J. P., CAPRAIS M. P., GENTE P., GUENELEY S., HARMEGNIES F., LAGABRIELLE Y., LAPOUILLE A., LEFEVRE C., MAILLET P., MAZE J. P., ONDREAS H., SCHAAF A. et SINGH R. (1986). - Accrétion océanique et déformation dans la partie méridionale du bassin Nord-Fidjien : résultats préliminaires de la campagne océanographique SEAPSO III du N/O Jean Charcot (Décembre 1985). *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 303, II, 1, p. 93-98.
- BÄCKER H. et RICHTER H. (1973). - Die rezente hydrothermal-sedimentäre Lagerstätte Atlantis II Tief im Roten Meer. *Geol Rundsch.*, 62, 3, p. 697-741.
- BÄCKER H., LANGE J. et MARCHIS V. (1985). - Hydrothermal activity and sulfide formation in axial valleys of the East Pacific Rise crest between 18 and 22°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72, p. 9-22.
- BALZER W. (1982). - On the distribution of iron and manganese at the sedimentary/water interface : thermodynamic versus kinetic control. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, p. 1153-1161.
- BERNSTEIN L. R. (1985). - Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49, p. 2409-2422.
- BERTIN J., PEDEVA J. P. et MAGENHAM J. C. (1979). - Contribution de la géophysique et de l'océanographie physique à la recherche et à l'exploitation des boues métallifères de la Mer rouge. *Séminaires Ress. Minéral. sous-marines*, Orléans, oct 1978, Doc. BRGM n°7, p. 339-352.
- BIENVENU P. (1987). - Géochimie comparée des terres rares et de yttrium, zirconium, niobium dans le domaine océanique externe. *Rapport d'activité IFREMER*, 59p.

- BISCHOFF J. L. et DICKSON F. W. (1975). - Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars : implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 25, p. 385-397.
- BISCHOFF J. L. (1980). - Geothermal system at 21°N, East Pacific Rise : physical limits on geothermal fluid and role of adiabatic expansion. *Science*, 207, p. 1465-1469.
- BISCHOFF J. L. et PITZER K. S. (1985). - Phase relations and adiabats in boiling seafloor geothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 75, p. 327-338.
- BISCHOFF J. L. et ROSENBAUER R. J. (1984). - The critical point and two-phase boundary of seawater, 200-500°C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 68, p. 172-180.
- BISCHOFF J. L. et SEYFRIED W. E. (1978). - Hydrothermal chemistry of seawater from 25°C to 350°C. *Am. J. Sci.*, 278, p. 838-860.
- BISCHOFF J. L., RADTKE A. S. et ROSENBAUER R. J. (1981). - Hydrothermal alteration of graywacke by brine and seawater : roles of alteration and chloride complexing on metal solubilization at 200° and 350°C. *Econ. Geol.*, 76, p. 659-676.
- BISCHOFF J. L., ROSENBAUER R. J., ARUSCAVAGE P. J., BAEDECKER P. A. et CROCK J. G. (1983). - Sea-floor massive sulfide deposits from 21°N, East Pacific Rise; Juan de Fuca Ridge and Galapagos Rift : bulk chemical composition and economic implications. *Econ. Geol.*, 78, p. 1711-1720.
- BLAISE B. (1985). - Sédimentation et paléoenvironnements plio-quaternaires sur la bordure est de l'Océan Pacifique. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Lille, 227 p.
- BLAISE B. et BORNHOLD B. D. (à paraître). - Geochemistry of northern Juan de Fuca Ridge sediments.
- BONATTI E. (1975). - Metallogenesis at oceanic spreading centers. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 3, p. 401-431.
- BONATTI E. (1985). - Punctiform initiation of seafloor spreading in the Red Sea during transition from continental to an oceanic rift. *Nature*, 316, p. 33-37.
- BONNOT-COURTOIS C. (1981). - Distribution des terres rares dans les dépôts hydrothermaux de la zone Faouos et des Galapagos. Comparaison avec les sédiments métallifères. *Mar. Geol.*, 39, p. 1-14.
- BOSTROM K. (1970). - Submarine volcanism as a source for iron. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9, p. 348-354.
- BOSTROM K. et PETERSON M. N. A. (1966). - Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. *Econ. Geol.*, 61, p. 1258-1265.
- BOSTROM K. et PETERSON M. N. A. (1969). - The origin of aluminium-poor ferromanganoan sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. *Mar. Geol.*, 7, p. 427-447.
- BOSTROM K. et VALDES S. (1969). - Arsenic in ocean floors. *Lithos*, 2, p. 351-360.

- BOUGAULT H., CANDE S. C. et al, (1985). - Site 558. Init. Repts. DSDP, 82, Washington, U.S. Govt. Printing Office, p. 127-158.
- BOYLE R. W. et JONASSON I. R. (1973). - The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 2, p. 251-296.
- BOYLE R. W. et JONASSON I. R. (1984). - The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 20, p. 223-302.
- BRAMAN R. S. et FOREBACK C. C. (1973). - Methylated forms of arsenic in the environment. *Science*, 182, p. 1247-1249.
- BURTON J. D., MAHER W. A. et STATHAM P. J. (1983). - Some recent measurements of trace metals in Atlantic Ocean waters. In : C. S. WONG, E. BOYLE, K. W. BRULAND, J. D. BURTON and GOLDBERG E. D. Eds, Trace metals in seawater, Nato Conference Series, IV, 9,, Plenum Press, New York, p. 415 - 426.
- BYRD J. T. et ANDREAE M. O. (1982). - Tin and methyltin species in seawater : concentrations and fluxes. *Science*, 218, p. 565-569.
- CALVERT S. E. et PIPER D. Z. (1984). - Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES Site A, Northern Equatorial Pacific : multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48, p. 1913-1928.
- CALVERT S. E. et PRICE N. B. (1977). - Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 5, p. 43-74.
- CANADIAN AMERICAN SEAMOUNT EXPEDITION (1985). - Hydrothermal vents on an axis seamount of the Juan de Fuca Ridge. *Nature*, 313, p. 212-214.
- CHARLOU J. L., BOUGAULT H. et DMITRIEV L. (1986). - CH<sub>4</sub> plume between 12° and 15°N over the Mid Atlantic Ridge. *E.O.S.*, 67, 16, p. 365 (abstract).
- CHARLOU J. L., DMITRIEV L., BOUGAULT H. et NEEDHAM H. D. (à paraître). - Hydrothermal CH<sub>4</sub> between 12° and 15°N over the Mid Atlantic Ridge.
- CHRISTENSEN O. O., CAPUANO R. A. et MOORE J. M. (1983); - Trace-elements distribution in an active hydrothermal system, Roosevelt hot springs thermal area, Utah. *J. Volcanology. Geotherm. Res.*, 16, 1-2, p. 99-129.
- CORLISS J. B., DYMOND J., GORDON L. I., EDMOND J. M., VON HERZEN R. P., BALLARD R. D., GREEN K., WILLIAMS D., BAINBRIDGE A., CRANE K. et VAN ANDEL T. H. (1979). - Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, 203, p. 1073-1083.
- CRERAR D., WOOD S., BRANTLEY S. et BOCARSLY A. (1985). - Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can. Mineral.*, 23, 3, p. 333-352.

- CRIAUD A. et FOUILLAC C. (1986). - Etudes des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. II - Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, p. 1573-1582.
- CRONAN D. S. (1972). - The Mid-Atlantic Ridge near 45°N, XVII : Al, As, Hg and Mn in ferruginous sediments from the median valley. *Can. J. Earth. Sci.*, 9, p. 319-323.
- CRONAN D. S., RONA P. A. et SHEARME S. (1979). - Metal enrichments in sediments from the TAG hydrothermal field. *Mar. Min.*, 2, 1-2, p. 79-89.
- CUTTER G. A. et BRULAND K. W. (1984). - The marine geochemistry of selenium : a re-evaluation. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 6, p. 1179-1192.
- DOLIQUE R. (1958). - Arsenic. In : *Nouveau traité de chimie minérale*, PASCAL P., t. XI, Masson et Cie Ed., Paris.
- DYACHKOVA J. B. et KHODAKOVSKIY J. L. (1968). - Thermodynamic equilibria in the systems S-H<sub>2</sub>O, Se-H<sub>2</sub>O and Te-H<sub>2</sub>O in the 25-300°C temperature range and their geochemical interpretations. *Geokhimiya*, 5, p. 1108.
- DYMOND J. et VEEH H. H. (1975). - Metal accumulation rates in the southeast Pacific and the origin of metalliferous sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 28, p. 13-22.
- DYMOND J. (1981). - Geochemistry of Nazca plate surface sediments : an evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital and hydrogenous sources. In : *Nazca plate : Crustal formation and andean convergence*, L. D. KULM, J. DYMOND, E. J. DASCH and HUSSONG D. H. Eds., Geol. Soc. Am. Inc., Mem. 154, p. 133-173.
- EDMOND J. M. et VON DAMM K. L. (1983). - Les sources chaudes des fonds océaniques. *Pour la science*, p. 34-49.
- EDMOND J. M., MEASURES C. I., McDUFF R. E., CHAN L. H., COLLIER R., GRANT B., GORDON L. I. et CORLISS J. B. (1979a). - Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean : the Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, p. 1-18.
- EDMOND J. M., MEASURES C. I., MANGUM B., GRANT B., SCLATER F. R., COLLIER R., HUDSON A., GORDON L. I. et CORLISS J. B. (1979b). - On the formation of the metal-rich deposits at ridge crests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, p. 19-30.
- EDMOND J. M., VON DAMM K. L., McDUFF R. E. et MEASURES C. I. (1982). - Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*, 297, p. 187-191.
- EDMOND J. M., CAMPBELL A. C., PALMER M. R. et KLINHAMMER G. P. (1986). - Preliminary report on the chemistry of hydrothermal fluids from the Mid Atlantic Ridge. *E.O.S.*, 67, 44, p. 1021 (abstract).
- ELDER J. W. (1967). - Physical processes in geothermal areas. In : W. H. K. LEE Ed., *Terrestrial heat flow*, Am. Geophys. Union., Geophys. Monogr. Ser., 8, p. 211-239.



- ENGELM J. F. et STEIN S. (1984). - Tectonics of the Easter Plate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 68, p. 259-270.
- EWERS G. R. (1977). - Experimental hot water-rock interactions and their significance to natural hydrothermal systems in New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41, p. 143-150.
- FARMER J. G. et LOVELL M. A. (1986). - Natural enrichment of arsenic in Loch Lomond sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, p. 2059-2067.
- FERGUSON J. F. et GAVIS J. (1972). - A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, 6, p. 1259-1274.
- FOURNIER R. O., ROSENBAUER R. J. et BISCHOFF J. L. (1982). - The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350°C and 180 to 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, p. 1975-1978.
- FOURNIER-GERMAIN B. (1986). - Les sédiments métallifères océaniques actuels et anciens : caractérisation, comparaisons. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Bret. Occidentale, Brest, 236 p.
- FROELICH P. N. Jr et ANDREAE M. O. (1981). - The marine geochemistry of germanium : ekasilicon. *Science*, 213, p. 205-207.
- FROELICH P. N. Jr, HAMBRICK G. A., ANDREAE M. O., MORTLOCK R. A. et EDMOND J. M. (1985). - The geochemistry of inorganic germanium in natural waters. *J. Geophys. Res.*, 90, C1, p. 1133-1141.
- GENTE P., AUZENDE J. M., BOUGAULT H. et VOISSET M. (1984). - Variabilité morphotectonique le long de la dorsale Est Pacifique entre 11° et 13°N. Résultats préliminaires de la campagne Géocyarise 2 (submersible Cyana). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 299, II, 19, p. 1137-1142.
- GENTE P., AUZENDE J. M., RENARD V., FOUQUET Y. et BIDEAU D. (1986). - Detailed geological mapping by submersible of the East Pacific Rise axial graben near 13°N. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 78, p. 224-236.
- GENTE P. (1987). - Etude morphostructurale comparative de dorsales à taux d'expansion variés - Schéma d'évolution morphologique de l'axe des dorsales - Liaison avec l'hydrothermalisme. Thèse de Doctorat, Univ. Bret. Occidentale, Brest, 371 p.
- GOLDSMITH V. M. (1954). - *Geochemistry*. Oxford University Press, London.
- GRIMAUD D., MICHARD A. et MICHARD G. (1984). - Composition chimique et composition isotopique du strontium dans les eaux hydrothermales sous-marines de la dorsale Est Pacifique à 13° Nord. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 299, II, 13, p. 865-870.
- GROUSSET F. et DONARD O. (1984). - Enrichments in Hg, As and Sb in recent sediments of Azores-Iceland Ridge. *Geo-marine Lett.*, 4, p. 117-124.

- GUNDLACH H. et MARCHIG V. (1982). - Ocean floor "metalliferous sediments" : two possibilities for genesis. In : G. C. AMSTUTZ, A. EL GORESY, G. FRENZEL, C. KLUTH, G. MOH, A. WAUSCHKUHN and ZIMMERMANN R. A. Eds., Ore genesis - The state of the art, Springer Verlag, Heidelberg, p. 200-210.
- GUNDLACH H., MARCHIG V. et BACKER H. (1983). - Neue Erzfinde im Pazifik. "Geometep 3" - Dritte deutsche Forschungsfahrt zu aktiven Plattenrändern im Pazifik. *Erzmetall*, 36, 10, p. 495-500.
- GURVICH Y. G., BOGDANOV Y. A., KURINOV A. D. et KATARZIN N. V. (1976). - Antimony in metalliferous sediments of the Pacific Ocean. *Oceanology*, 16, 3, p. 279-283.
- HAJASH A. (1975). - Hydrothermal processes along Mid-Ocean Ridges : an experimental investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 53, p. 205-226.
- HAJASH A. et ARCHER P. (1980). - Experimental seawater/basalt interactions : effects of cooling. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, p. 1-13.
- HAJASH A. et CHANDLER G. W. (1981). - An experimental investigation of high temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, p. 240-254.
- HEATH G. R. et DYMOND J. (1977). - Genesis and transformation of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep and Central Basin, northern Nazca Plate. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88, p. 723-733.
- HEINRICH C. A. et EADINGTON P. J. (1986). - Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 81, 3, p. 511-529.
- HEKINIAM R. et FOUQUET Y. (1985). - Volcanism and metallogenesis of axial and off-axial structures on the East Pacific Rise near 13°N. *Econ. Geol.*, 80, 2, p. 221-249.
- HEKINIAM R., FEVRIER M., AVEDIK F., CAMBON P., CHARLOU J. L., RAILLARD J., NEEDHAM H. D., BOULEGUE J., MERLIVAT L., MOINET A., MANGANINI S. et LANGE J. (1983a). - East Pacific Rise near 13°N : geology of new hydrothermal fields. *Science*, 219, p. 1321-1324.
- HEKINIAM R., FRANCHETEAU J., RENARD V., BALLARD R. D., CHOUKROUNE P., CHEMINEE J. L., ALBAREDE F., MINSTER J. F., CHARLOU J. L., MARTY J. C. et BOULEGUE J. (1983b). - Intense hydrothermal activity at the axis of the East Pacific Rise near 13°N : submersible witnesses the growth of sulfide chimney. *Mar. Geophys. Res.*, 6, 1, p. 1-14.
- HEKINIAM R., FRANCHETEAU J. et CHEMINEE J. L. (1984). - Hydrothermal deposits on the East Pacific Rise near 13°N : geological setting and distribution of active sulfide chimneys. In : P. A. ROMA, K. BOSTROM, L. LAUBIER and SMITH K. L. Jr Eds., Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. Plenum Press, p. 571-594.

- HESS H. H. (1962). - History of the ocean basins. In : Petrologic studies, a volume in honor of A. F. BUDDINGTON, Geol. Soc. Am., New York, p. 599-620.
- HOFFERT M. (1980). - Les "argiles rouges des grands fonds" dans le Pacifique Centre Est. Authigénèse, transport, diagénèse. Mémoire n° 61, Univ. Strasbourg, 213 p.
- HORN M. K. et ADAMS J. A. S. (1966). - Computer-derived geochemical balances and element abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 30, 3, p. 279-297.
- HOROWITZ A. et CRONAN D. S. (1976). - The geochemistry of basal sediments from the North Atlantic Ocean. *Mar. Geol.*, 20, p. 205-228.
- HOWARD J. H. III (1972). - Control of geochemical behavior of selenium in natural waters by adsorption on hydrous ferric oxydes. In : HENPHILL D.D. Ed., Trace substance in environmental health-V, A symposium., Univ. Missouri, Columbia, p. 485-495.
- HOWARD III J. H. (1977). - Geochemistry of selenium : formation of ferroselite and selenium behavior in the vicinity of oxydizing sulfide and uranium deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41, p. 1665-1678.
- HUMPHRIS S. E. et THOMPSON G. (1978a). - Hydrothermal alteration of oceanic basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 42, p. 107-125.
- HUMPHRIS S. E. et THOMPSON G. (1978b). - Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 42, p. 127-136.
- JOHNSON D. L. et PILSON M. E. Q. (1975). - The oxydation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.*, 8, 2, p. 157-171.
- KIM K. R., WELHAN J. A. et CRAIG H. (1984). - The hydrothermal vent fields at 13°N and 11°N on the East Pacific Rise : Alvin 1984 results. *E.O.S.*, 65, 45, p. 973 (abstract).
- KLINKHAMMER G., ELDERFIELD H., GREAVES M., RONA P. A. et NELSEN T. (1986). - Manganese geochemistry near high temperature vents in the Mid-Atlantic Ridge rift valley. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80, p. 230-240.
- KUZENDORF H., WALTER P., STOFFERS P. et GWOZDZ R. (1984/85). - Metal variations in divergent plate-boundary sediments from the Pacific. *Chem. Geol.*, 47, p. 113-133.
- LANGE J. (1974). - Geochemical investigations of pelagic sediments from the Atlantic and Pacific Ocean (DSDP Leg I-VII). Ph. D. Thesis, Göttingen Univ., 126 p.
- LEE D. S. et EDMOND J. M. (1985). - Tellurium species in seawater. *Nature*, 313, p. 782-785.
- LEE D. S., EDMOND J. M. et BRULAND K. W. (1985/86). - Bismuth in the Atlantic and North Pacific : a natural analogue to plutonium and lead ? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 76, p. 254-262.

- LE PICHON X. (1968). - Seafloor spreading and continental drift. *J. Geophys. Res.*, 73, p. 3661-3697.
- LEUTWEIN F. (1972). - Arsenic. In : K. H. WEDEPOHL Ed., *Handbook of Geochemistry*, II, 3, 34, Springer Verlag, New York.
- LEWIS B. L., FROELICH P. N. et ANDREAEE M. O. (1985); - Methylgermanium in natural waters. *Nature*, 313, p. 303-305.
- LYNN D. C. et BONATTI E. (1965). - Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments. *Mar. Geol.*, 3, p. 457-474.
- MacDONALD K.C. (1982). - Mid-Ocean Ridges : fine scale tectonic, volcanic and hydrothermal processes within the plate boundary zone. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 10, p. 155-190.
- MANMERICKX J. et SMITH S. M. (1978). - Bathymetry in the South East Pacific. *Geol. Soc. Am. Map. Chart. Ser.*, H. C. - 26.
- MARCHIG V. (1978). - Brown clays from the Central Pacific : metalliferous sediments or not ? *Geol. Jb.*, D30, p. 3-25.
- MARCHIG V. et GUNDLACH H. (1982). - Iron rich metalliferous sediments on the East Pacific Rise : prototype of undifferentiated metalliferous sediments on divergent plate boundaries. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 58, p. 361-382.
- MARCHIG V., GUNDLACH H., MOLLER P. et SCHLEY F. (1982). - Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. *Mar. Geol.*, 50, p. 241-256.
- MARCHIG V., MOLLER P., BACKER H. et DULSKI P. (1985). - Foraminiferal ooze from the Galapagos Rift area. Hydrothermal impact and diagenetic mobilization of elements. *Mar. Geol.*, 62, p. 85-104.
- MARCHIG V., ERZINGER J. et HEINZE P. M. (1986). - Sediment in the black smoker area of the East Pacific Rise (18.5°S). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79, p. 93-106.
- MAURY R. C., BOUGAULT H., COUTELLE A., GUENNOC P., JORON J. L. et PAUTOT G. (1985). - Présence de ferrobasilte tholéitique dans la fosse Jean Charcot (26°15'N, 35°22'E) : signification dans le contexte géodynamique de la Mer Rouge. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 300, II, 16, p. 811-816.
- MCGREGOR B. A. et RONA P. A. (1975). - Crest of the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. *J. Geophys. Res.*, 80, 23, p. 3307-3314.
- MCGREGOR B. A., HARRISON C. G. A., LAVELLE J. W. et RONA P. A. (1977). - Magnetic anomaly patterns on Mid Atlantic ridge crest at 26°N. *J. Geophys. Res.*, 82, 2, p. 231-238.
- MEASURES C. I. et BURTON J. D. (1980). - The vertical distribution and oxydation states of dissolved selenium in the Northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, p. 385-396.

- MEASURES C. I., McDUFF R. E. et EDMOND J. M. (1980). - Selenium redox chemistry at GEOSECS I reoccupation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, p. 102-108.
- MEASURES C. I., GRANT B. C., MANGUM B. J. et EDMOND J. M. (1983). - The relationship of the distribution of dissolved selenium IV and VI in three oceans to physical and biological processes. In : C.S. WONG, E. BOYLE, K. W. BRULAND, J. D. BURTON et GOLBERG E. D. Eds., *Trace metals in sea water*. Nato Conference series, IV, 9, Plenum Press, New York, p. 73-83.
- NETZ S. et TREFRY J. H. (1985). - Geochemistry of metalliferous sediments from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *E. O. S.*, 66, 46, p. 936 (abstract).
- MICHARD G., ALBAREDE F., MICHARD A., MINSTER J. F., CHARLOU J. L. et TAN W. (1984). - Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise hydrothermal site. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, p. 297-307.
- MORTLOCK R. A. et FROELICH P. N. (1986). - Hydrothermal germanium over the southern East Pacific Rise. *Science*, 231, p. 43-45.
- MOTTL M. J. et HOLLAND H. D. (1978). - Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater. I - Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 42, p. 1103-1115.
- MOTTL M. J., HOLLAND H. D. et CORR R. F. (1979). - Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater. II - Experimental results for Fe, Mn and sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43, p. 869-884.
- NEAL C., ELDERFIELD H. et CHESTER R. (1979). - Arsenic in sediments of the North Atlantic Ocean and the Eastern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 7, p. 207-219.
- NELSEN T. A., KLINKHAMMER G. P., TREFRY J. H. et TROCINE R. P. (1986/87). - Real-time observation of dispersed hydrothermal plumes nephelometry : examples from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81, p. 245-252.
- ONISHI H. et SANDELL E. B. (1955). - Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 7, p. 1-33.
- PAUTOT G., GUENNOC P., COUTELLE A. et LYBERIS N. (1984). - Discovery of a large brine deep in the northern Red Sea. *Nature*, 310, p. 133-136.
- PAUTOT G., GUENNOC P., COUTELLE A. et LYBERIS N. (1986). - La dépression axiale du segment nord mer Rouge (de 25°N à 28°N) : nouvelles données géologiques et géophysiques obtenues au cours de la campagne Transmerou 83. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, 8, II, 3, p. 381-399.
- PETERSON M. L. et CARPENTER R. (1986). - Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B. C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, p. 353-369.

- PIERCE M. L. et MOORE C. B. (1982). - Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxyde. *Water Res.*, 16, p. 1247-1253.
- QUINBY-HUNT M. S. et TUREKIAN K. K. (1983). - Distribution of elements in sea water. *E. O. S.*, 64, 14, p. 130-132.
- RENARD V., HEKINIAN R., FRANCHETEAU J., BALLARD R. D. et BACKER H. (1985). - Submersible observations at the axis of the ultra-fast-spreading East Pacific Rise (17°30' to 21°30'S). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 75, p. 339-353.
- RONA P. A., HARBISON R. N., BASSINGER B. G., SCOTT R. B. et MALWALK A. J. (1976). - Tectonic fabric and hydrothermal activity of Mid Atlantic Ridge crest (lat. 26°N). *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87, p. 661-674.
- RONA P. A., THOMPSON G., MOTTI M. J., KARSON J. A., JENKINS W. J., GRAHAM D., MALLETT M., VON DAMM K. L. et EDMOND J. M. (1984). - Hydrothermal activity at the Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. *J. Geophys. Res.*, 89, 813, p. 11365-11377.
- RONA P. A., KLINKHAMMER G., NELSEN T. A., TREFRY J. H. et ELDERFIELD H. (1986). - Black smokers, massive sulfides and vent biota at the Mid Atlantic Ridge. *Nature*, 321, p. 33-37.
- ROSS D. A. (1969). - Temperature structure of the Red Sea brines. In : : E. T. DEGENS and D. A. ROSS Eds., *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. Springer Verlag, New York, p. 148-152.
- RYDELL H., KRAEMER T., BOSTROM K. et JOENSUU O. (1974). - Post-depositional injections of uranium rich solutions into East Pacific Rise sediments. *Mar. Geol.*, 17, p. 151-164.
- SAYLES F. L. et BISCHOFF J. L. (1973). - Ferromanganous sediments in the equatorial East Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, p. 330-336.
- SCHILLING J. G., SIGURDSSON H., DAVIS A. M. et NEY R. N. (1985). - Easter microplate evolution. *Nature*, 317, p. 325-331.
- SCOTT M. R., SCOTT R. B., RONA P. A., BUTLER L. W. et MALWALK A. J. (1974). - Rapidly accumulating manganese deposit from the median valley of the Mid Atlantic Ridge. *Geophys. Res. Lett.*, 1, p. 355-358.
- SCOTT M. R., SCOTT R. B., MORSE J. W., BETZER P. R., BUTLER L. W. et RONA P. A. (1978). - Metal-enriched sediments from the TAG hydrothermal field. *Nature*, 276, p. 811-813.
- SCOTT M. R., SALTER P. F. et BARNARD L. A. (1979). - Chemistry of ridge-crest sediments from the North Atlantic Ocean. In : TALWANI M., HARRISON C. G. and HAYES D. E. Eds, *Deep drilling results in the Atlantic Ocean : ocean crust*. Am. Geophys. Union, D. C., EWING M. Ser. 2, p. 403-428.

- TAYLOR H. P. Jr (1984). - Oxygen and hydrogen isotopes studies of hydrothermal interactions at submarine and subaerial spreading centers. In : P. A. RONA, K. BOSTROM, L. LAUBIER and SMITH K. L. Jr Eds., Hydrothermal processes et seafloor spreading centers. Plenum Press, p. 83-140.
- THISSE Y. (1982). - Sédiments métallifères de la fosse Atlantis II (Mer Rouge). Contribution à l'étude de leur contexte morphostructural et de leurs caractéristiques minéralogiques et géochimiques. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Orléans, 155 p.
- THOMPSON G., MOTTI M. J. et RONA P. A. (1985). - Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26°N Mid Atlantic Ridge. *Chem. Geol.*, 49, p. 243-257.
- TOMASSON J. et KRISTMANNDOTTIR H. (1972). - High temperature alteration minerals and geothermal brine, Reykjanes, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36, p. 123-124.
- TREFRY J. H., TROCINE R. P., KLINKHAMMER G. P. et RONA P. A. (1985). - Iron and copper enrichment of suspended particles in dispersed hydrothermal plumes along the Mid Atlantic Ridge. *Geophys. Res. Lett.*, 12, p. 506-509.
- TUNNICLIFFE V., BOTROS M., DE BURGH M. E., DINET A., JOHNSON H. P., JUNIPER S. K. et McDUFF R. E. (1986). - Hydrothermal vents of Explorer Ridge, northeast Pacific. *Deep Sea Res.*, 33, 3, p. 401-412.
- TUREKIAN K. K. (1969). - The oceans, streams and atmosphere. In : K. H. WEDEPOHL Ed., Handbook of geochemistry, I. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, p. 297-323.
- TUREKIAN K. K. et WEDEPOHL K. H. (1961). - Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, p. 175-191.
- VARNAVAS S. et CRONAN D. S. (à paraître). - Arsenic, antimony and bismuth in waters and sediments from the Santorini hydrothermal field, Greece.
- VON DAMM K. L. (1983). - Chemistry of hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise and Guaymas Basin, Gulf of California. Ph. D. Thesis, Woods Hole Oceanogr. Inst., 240 p.
- VON DAMM K. L., EDMOND J. M., GRANT B., MEASURES C. I., WALDEN B. et WEISS R. F. (1985a). - Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49, p. 2197-2220.
- VON DAMM K. L., EDMOND J. M., MEASURES C. I. et GRANT B. (1985b). - Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 49, p. 2221-2237.
- VOROBYEV V. P. (1969). - Two modes of origin of sedimentary selenium concentrations. *Dokl. Acad. Nauk., Earth. Sci. Ser.*, 186, p. 218.
- WALTER P. et STOFFERS P. (1985). - Chemical characteristics of metalliferous sediments from eight areas on the Galapagos Rift and East Pacific Rise between 2°N and 42°S. *Mar. Geol.*, 65, p. 271-287.

- WELHAN J. A. et CRAIG H. (1979). - Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.*, 6, p. 829-831.
- WOLERY T. J. et SLEEP N. H. (1976). - Hydrothermal circulation and geochemical flux at Mid Ocean Ridges. *J. Geol.*, 84, 3, p. 249-275.
- ZIERENBERG R. A. et SHANKS III W. C. (1986). - Isotopic constraints on the origin of the Atlantis II, Suakin and Valdivia brines, Red Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, p. 2205-2214.



# TABLE DES MATIERES

PARTIE ANALYTIQUE
-------------------

CHAPITRE PREMIER : CHIMIE DES ELEMENTS CHALCOPHILES	11
I - STRUCTURE ELECTRONIQUE	13
II - COMPOSES CHIMIQUES	13
A - Combinaisons avec l'hydrogène	13
B - Combinaisons avec le soufre	13
C - Combinaisons avec l'oxygène	13
III - BIOCHIMIE	15
IV - CONCLUSION	15
 CHAPITRE SECOND : DOSAGE DE L'ARSENIC ET DU SELENIUM PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE AVEC GENERATION D'HYDRURES	17
I - PRINCIPE DU DOSAGE	19
A - La réaction de formation de l'hydrure	19
1. Les réducteurs	19
2. Les parois de la cellule	19
B - La détection	21
1. Les mécanismes d'atomisation	21
2. Les systèmes de détection	23
a. Atomisation catalytique dans les tubes de silice	23
b. Atomisation électrothermique dans les tubes de graphite	25
C - Conclusion	25
II - APPLICATION A L'ANALYSE DES SEDIMENTS	27
A - Minéralisation	27
1. Etude comparative de diverses méthodes	27
2. Essais de minéralisation des sédiments	30
a. Procédure	30
b. Minéralisation de sédiments standards	31

c. Essais d'ajouts dosés avant minéralisation	31
d. Conclusion	31
3. Essais de minéralisation des basaltes	32
a. Procédure	32
b. Minéralisation de basaltes standards	32
c. Essais d'ajouts dosés avant minéralisation	33
d. Conclusion	33
 B - Procédure d'analyse	 35
 C - Interférences	 35
1. Matrice métallifère	35
a. Sédiments	37
b. Basaltes	39
c. Sulfures	39
2. Eléments formant des hydrures volatils	39
 D - Précision de la mesure et essais de conservation des échantillons	 40
1. Précision de la mesure et reproductibilité	40
2. Parallèle avec un dosage par spectrométrie de fluorescence X	40
3. Conservation des étalons et des échantillons en solution	41
 E - Conclusion à l'analyse des sédiments	 41
 III - APPLICATION A L'ANALYSE DE L'EAU DE MER	 43
 A - Le piégeage de l'hydrure	 43
1. Description du montage	43
2. Conditions de piégeage	45
a. Débit de gaz vecteur	45
b. Addition de borohydrure et durée de piégeage	45
c. Désorption des hydrures	45
 B - Procédure d'analyse et essais sur des échantillons d'eau de mer	 47
1. Protocole opératoire	47
2. Essais sur des échantillons d'eau de mer	49
a. Arsenic	49
b. Sélénium	49
3. Conclusion	49
 C - Les prétraitements des échantillons	 51
1. Conditions de conservation	51
a. Sélénium	51
b. Arsenic	51
c. Antimoine	53
d. Germanium	53

e. Tellure	53
f. Bismuth	53
g. Conclusion	53
2. Préconcentration	53
a. Tellure	55
b. Bismuth	55
3. Spéciation	55
a. Séparation des différentes espèces chimiques de l'arsenic et de l'antimoine	55
b. Conversion du Se(IV) en Se(VI)	56
 IV - CONCLUSION	 56

PARTIE GEOCHIMIQUE

## CHAPITRE TROISIEME : LES ELEMENTS CHALCOPHILES ET LES PHENOMENES HYDROTHERMAUX

I - CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES ELEMENTS CHALCOPHILES	63
A - Abondance naturelle et répartition	63
1. Abondance naturelle	63
2. Répartition	63
a. Germanium	63
b. Arsenic et antimoine	64
c. Sélénium	64
B - Mobilité	65
1. Arsenic	65
a. Conditions de migration	65
b. Conditions d'adsorption	65
2. Sélénium	67
a. Espèces solubles	67
b. conditions d'adsorption	69
C - Comportement pendant la diagénèse	71
D - Conclusion : Géochimie des éléments chalcophiles appliquée aux phénomènes hydrothermaux	73



2. Les résultats d'arsenic et de sélénium	97
3. La détection de l'hydrothermalisme	97
<b>II - LES FLUIDES HYDROTHERMAUX</b>	<b>99</b>
A - Expériences de simulation d'interaction basalte-eau de mer	99
1. Température et pression	99
2. Durée	101
3. Refroidissement	101
4. Rapport eau/roche	102
5. Salinité	102
6. Cas des chalcophiles	104
7. Conclusion	104
B - Chimie des fluides	105
1. Les différents types de sources	105
2. Les caractéristiques chimiques des fluides	105
a. Evaluation des rapports eau/roche	105
b. Détermination de la profondeur maximale	107
3. Remarques sur la chimie des fluides de 13°N	108
4. Conclusion	109
C - Chimie de l'arsenic et du sélénium dans les fluides	109
1. Comportement dans les fluides	109
2. Analyses d'arsenic et de sélénium dans les fluides	113
a. Arsenic	113
b. Sélénium	113
3. Arsenic et sélénium dans les eaux thermales	114
<b>III - CONCLUSION</b>	<b>114</b>
A - Arsenic	114
B - Sélénium	114
C - Comportement pendant le mélange	115
D - Conséquence dans les sédiments	115
<b>CHAPITRE CINQUIEME : ARSENIC ET SELENIUM DANS LES SEDIMENTS</b>	<b>117</b>
<b>I - SEDIMENTS PELAGIQUES</b>	<b>119</b>
A - Boues à nannofossiles de l'Atlantique Nord (Sud Ouest des Açores)	119
B - Vases biogéniques du bassin nord Fidjien	119
<b>II - SEDIMENTS ASSOCIES A DES FLUIDES PIEGES</b>	<b>121</b>
A - Mer Rouge	121



2. Les sédiments superficiels	147
a. La zone axiale	147
Sédiments caractéristiques	147
(1) sédimentologie	147
(2) géochimie	148
L'échantillon CY 82-32	149
(1) sédimentologie	149
(2) géochimie	149
b. Les monts sous-marins	149
Sédimentologie	149
Géochimie	151
(1) mont sous marin de 11°30'N	151
(2) mont sous marin du sud est	151
(3) mont sous marin du nord est	151
(4) mont sous marin Clipperton	151
c. La zone hors axe	153
Sédimentologie	153
Géochimie : variation avec la distance à l'axe	153
d. Arsenic en fonction du fer	155
Corrélation positive	155
Distinction zone axiale et zone hors axe	157
Droite ne passant pas par l'origine	157
Les conditions d'adsorption en fonction du degré d'oxydation et du pH	159
3. Les sédiments des carottes	159
a. La zone axiale : CY KS1	159
Sédimentologie	159
Géochimie	160
b. La zone hors axe : CL KS1 et CL KS2	160
Sédimentologie	160
Géochimie	160
c. La zone hors axe : carottes de Geometep 3	163
d. conclusion à l'étude des carottes	163
B - Ride Est Pacifique de 18° 30'S à l'île de Pâques	165
1. Les travaux antérieurs	165
2. Les échantillons	165
3. La zone à 18°30'S	165
a. Contexte géologique	165
b. Les sédiments	167
Sédimentologie	167
Géochimie	167
4. La région de l'île de Pâques (23 à 27°S)	169
a. Contexte géologique	169
b. Les sédiments de surface	171



c. Les sédiments des carottes	171
5. Les corrélations entre les éléments	173
a. Groupes d'éléments	173
b. Arsenic en fonction du fer	173
C - La dorsale Atlantique : la zone hydrothermale TAG	175
1. Contexte géologique	175
2. Les travaux antérieurs	176
a. Les dépôts hydrothermaux	176
b. Les sédiments	176
c. L'activité actuelle	178
Fumeurs noirs	178
Sulfures	179
d. Conclusion	179
3. Les sédiments	179
a. Les sédiments superficiels	180
b. Les sédiments des carottes	180
Carbonates	180
Eléments métalliques	183
c. Arsenic en fonction du fer	183
d. Conclusion	183
D - Comparaison des zones étudiées	185
1. Teneurs en arsenic	185
2. Répartition en surface	185
3. Distribution dans les carottes	186
4. Arsenic en fonction du fer : variation du rapport As/Fe	186
IV - CONCLUSION	186
A - Arsenic et sélénium en tant que traceurs de l'hydrothermalisme dans les sédiments	186
1. Le sélénium	186
2. L'arsenic	187
B - L'arsenic corrélé avec le fer dans les sédiments des zones hydrothermales	187
CHAPITRE SIXIEME : DISCUSSION ET CONCLUSION	189
I - DISCUSSION	191
A - Bilan de l'arsenic dans les systèmes hydrothermaux	191
1. A l'échelle mondiale	191
2. A l'échelle locale : ride Est Pacifique à 13°N	191

a. Estimation de la quantité d'arsenic apportée par les fluides	191
b. Estimation de la quantité d'arsenic précipitée dans les sédiments	193
3. Conclusion	193
B - Variations du rapport As/Fe	193
1. Historique	193
2. Influence des paramètres géochimiques sur la variation du rapport arsenic/fer	195
a. Composition des basaltes	195
b. Modification du circuit hydrothermal	197
c. Conditions d'extraction	197
d. Conditions de transport dans les fluides	199
e. Conditions d'adsorption de l'arsenic par les hydroxydes de fer	
f. Conclusion	200
II - CONCLUSION GENERALE	200
A - Arsenic et sélénium traceurs de l'hydrothermalisme	200
1. La colonne d'eau	200
2. Les sédiments	201
a. Sélénium	201
b. Arsenic	201
B - Variations de rapport As/Fe	202
C - Origine de l'arsenic dans les sédiments hydrothermaux	202
D - Perspectives	203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	205
Partie analytique	207
Partie géochimique	213
TABLE DES MATIERES	225
Liste des figures	237
Liste des tableaux	243
ANNEXES	245
Annexe 1 : Les standards	247
Annexe 2 : Les analyses de fluides hydrothermaux	249
Annexe 3 : Les tableaux de résultats d'analyses de sédiments	251

## LISTE DES FIGURES

- Figure 2-1 : Influence de la quantité de borohydrure de sodium sur le rendement de la réaction.
- Figure 2-2 : Influence de la normalité de l'acide chlorhydrique sur le rendement de la réaction.
- Figure 2-3 : Influence du débit d'oxygène sur la surface du pic pour un débit total d'hydrogène de 6 l/mn.
- Figure 2-4 : Comparaison des signaux d'atomisation.
- Figure 2-5 : Schéma d'un tube d'atomisation à flamme interne air-hydrogène.
- Figure 2-6 : Influence du diamètre du tube de quartz sur la sensibilité de la mesure.
- Figure 2-7 : Appareil utilisé pour la combustion des échantillons : Trace-O-Mat.
- Figure 2-8 : Droites d'ajouts dosés avant la minéralisation des sédiments.
- Figure 2-9a : Schéma de l'appareillage utilisé pour le dosage des minéralisats de sédiments
- Figure 2-9b : Exemples de signaux obtenus : courbe d'étalonnage.
- Figure 2-10 : Influence des interférences dues à une matrice métallifère sur la hauteur des pics.
- Figure 2-11 : Influence des interférences dues à une matrice sulfurée sur la mesure de l'arsenic.
- Figure 2-12 : Influence réciproque de l'arsenic et du sélénium.
- Figure 2-13 : Influence de l'arsenic sur la mesure du sélénium.
- Figure 2-14 : Différents appareillages utilisés pour l'analyse des eaux.
- Figure 2-15 : Influence du débit de gaz vecteur sur la hauteur des pics.
- Figure 2-16 : Influence de la durée du piégeage sur la détermination.

- Figure 2-17 : Influence de la température du piège sur la désorption des hydrures.
- Figure 2-18a : Schéma de l'appareillage utilisé pour l'analyse des eaux.  
Figure 2-18b : Exemple de signaux obtenus :  
courbe d'étalonnage et reproductibilité pour 5 ng Se.
- Figure 2-19 : Comparaison des courbes d'étalonnage et des droites d'ajouts dosés pour les déterminations dans l'eau de mer.
- Figure 2-20 : Conservation des espèces du sélénium en fonction du temps selon la concentration, le type d'eau, le pH et le matériau de stockage.
- Figure 2-21 : Détermination des différentes espèces de l'arsenic III et V et du sélénium IV et VI.
- Figure 2-22 : Séparation des différentes espèces inorganiques de l'arsenic en fonction du pH de réduction.
- Figure 2-23 : Conversion du Se VI en Se IV.
- Figure 3-1 : Cycle de transformation de l'arsenic dans le milieu naturel.
- Figure 3-2 : Adsorption de l'arsenite et de l'arsenate sur les hydroxydes de fer en fonction du pH final.
- Figure 3-3 : Principe de l'adsorption du sélénium par les hydroxydes de fer.
- Figure 3-4 : Courbe d'adsorption du sélénite par la goethite.
- Figure 3-5 : Effet de l'adsorption de  $\text{SeO}_3^{2-}$  sur les oxydes ferriques aqueux sur les champs de stabilité de Se IV.
- Figure 3-6 : Transformations du fer et de l'arsenic dans le lac Ohakuri.
- Figure 3-7 : Profils de manganèse, de fer et d'arsenic dans la colonne sédimentaire et les eaux interstitielles d'une carotte du loch Lomond.
- Figure 3-8 : Schémas de circulation hydrothermale.
- Figure 3-9 : Schéma des sept plaques dans une projection plane.
- Figure 3-10 : Principales réactions hydrothermales.

- Figure 3-11 : Schéma d'illustration des quatre types de sédiments métallifères sur le plancher océanique.
- Figure 3-12 : Distribution du sélénium et autres composants dans les sédiments de surface situés le long d'une ligne entre le Japon et les îles Hawaïennes.
- Figure 4-1 : Profils dans la colonne d'eau des éléments chalcophiles.
- Figure 4-2 : Corrélations entre le germanium et la silice pour différentes zones océaniques.
- Figure 4-3 : Germanium traceur de l'hydrothermalisme dans la colonne d'eau.
- Figure 4-4 : Localisation des profils dans la colonne d'eau prélevés pendant la mission Hydras.
- Figure 4-5 : Profils de silice et de méthane dans la colonne d'eau.
- Figure 4-6 : Profils de sélénium IV dans la colonne d'eau.
- Figure 4-7 : Profils d'arsenic V dans la colonne d'eau.
- Figure 4-8 : Variations du pH et des concentrations de Ca, Mg, K,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  dissoute, Na et Cl dans l'eau de mer de Copenhague pendant l'interaction avec un basalte en poudre (BCR-1) à 200°C et 500 bar.
- Figure 4-9 : Variations du pH et des concentrations de Fe, Mn et Mg en fonction de la température finale de l'expérience.
- Figure 4-10 : Variations du pourcentage des éléments chalcophiles mis en solution en fonction du temps et de la température.
- Figure 4-11 : Localisation des sites hydrothermaux actifs et inactifs dans le graben central au niveau de la zone A à 13°N sur la ride Est Pacifique.
- Figure 4-12 : Cycle pression-température suivi par un fluide hydrothermal à 21°N.
- Figure 4-13 : Diagramme pH-log  $f(\text{O}_2)$  montrant les champs de prédominance des espèces de l'arsenic en équilibre avec un fluide aqueux riche en sulfures.

- Figure 4-14 : Diagrammes potentiel-pH du sélénium et du tellure.
- Figure 5-1 : Localisation des échantillons du leg 82 du programme D.S.D.P.
- Figure 5-2 : Localisation de la carotte KG3 du leg 3 de la campagne SEAPSO dans le bassin Nord-Fidjien.
- Figure 5-3 : Carte générale de la mer Rouge présentant les diverses régions structurales.
- Figure 5-4 : Carte bathymétrique Seabeam de la fosse Shaban et localisation de la carotte TM KS1.
- Figure 5-5 : Variation des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et Se avec la profondeur dans la carotte TM KS1.
- Figure 5-6 : Carte bathymétrique de la fosse Atlantis II et localisation de la carotte 274K.
- Figure 5-7 : Variation des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn et As avec la profondeur dans la carotte 274K.
- Figure 5-8 : Carte générale de la région du Pacifique Nord Est étudiée présentant les différentes zones explorées.
- Figure 5-9 : Localisation des carottes étudiées dans le secteur des collines de Dellwood.
- Figure 5-10 : Localisation des échantillons du nord de la ride de Juan de Fuca.
- Figure 5-11 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et Se avec la profondeur dans les carottes de la campagne PARIZEAU 85.
- Figure 5-12 : Carte générale de la ride Est Pacifique à 13°N et localisation des zones A et B.
- Figure 5-13 : Schéma d'évolution des édifices sulfurés.
- Figure 5-14 : Carte bathymétrique de la ride Est Pacifique à 13°N présentant les sites actifs et inactifs et localisation des échantillons de la zone axiale et des monts sous-marins de la zone A.
- Figure 5-15 : Localisation des dépôts hydrothermaux et des échantillons sur les monts sous-marins de 11°30' et 12°42'N.
- Figure 5-16 : Localisation des échantillons de la zone hors axe.

- Figure 5-17 : Variations de l'arsenic en fonction de la distance à l'axe dans les sédiments de surface à 13°N sur la ride Est Pacifique.
- Figure 5-18 : Variations de l'arsenic en fonction du fer dans les sédiments de surface situés à 13°N sur la ride Est Pacifique.
- Figure 5-19 : Variations des concentrations en Fe, Mn et As avec la profondeur dans les carottes.
- Figure 5-20 : Variations d'arsenic avec la profondeur dans les carottes situées dans la zone hors axe et non sur la zone de fracture O'Gorman.
- Figure 5-21 : Variations d'arsenic et de sélénium avec la profondeur dans les carottes situées au niveau de la zone de fracture O'Gorman.
- Figure 5-22 : Carte générale des régions étudiées pendant la campagne Geometep 3 comprenant la ride Est Pacifique entre 12 et 13°N, à 18°S, à 20-21°S et la région de l'île de Pâques.
- Figure 5-23 : Localisation des échantillons de la zone à 18°30'S.
- Figure 5-24 : Variations d'arsenic dans les carottes de la zone à 18°30'S.
- Figure 5-25 : Carte bathymétrique de la région de l'île de Pâques et positionnement des axes d'accrétion proposés par Engel et Stein (1984) (1) et Schilling et al. (1985) (2). Localisation des échantillons de la mission Geometep 3.
- Figure 5-26 : Variations d'arsenic avec la profondeur dans les carottes de la région de l'île de Pâques.
- Figure 5-27 : Variations de l'arsenic en fonction du fer dans les sédiments de surface provenant de la ride Est Pacifique entre 17°40'S et l'île de Pâques.
- Figure 5-28 : Carte bathymétrique de la zone TAG et localisation des échantillons de sédiments et du fumeur noir connu.
- Figure 5-29 : Schéma de convection hydrothermale.
- Figure 5-30 : Variations des concentrations en CaCO<sub>3</sub>, Fe, Mn, Cu, Z, Ni et Co avec la profondeur dans les carottes de la zone TAG.
- Figure 5-31 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et CaCO<sub>3</sub> avec la profondeur dans la carotte 1A de la station 4 (VENTS 85).

- Figure 5-32 : Variations des concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn, As et CaCO<sub>3</sub> avec la profondeur dans la carotte 3 de la station 6 (VENTS 85).
- Figure 5-33 : Corrélations entre l'arsenic et le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc dans les sédiments de surface de la zone TAG.
- Figure 6-1 : Evaluation de la concentration moyenne en arsenic à proximité d'une dorsale hydrothermalement active.
- Figure 6-2 : Exemples de corrélations entre l'arsenic et le fer obtenus dans les sédiments hydrothermaux, les nodules et les sédiments associés.
- Figure 6-3 : Variations du rapport As/Fe dans différents matériaux géologiques.



## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 2-1 : Adsorption comparée du sélénium sur divers matériaux.
- Tableau 2-2 : Influence de la géométrie du four sur la sensibilité de la mesure.
- Tableau 2-3a : Comparaison de divers mélanges d'acides pour la minéralisation du sédiment.
- Tableau 2-3b : Comparaison de 10 méthodes de minéralisation avant analyse de l'arsenic.
- Tableau 2-4 : Points d'ébullition et de fusion des principaux fluorures, chlorures et hydrures des chalcophiles étudiés.
- Tableau 2-5 : Essais de minéralisations du sédiments standard BCSS1.
- Tableau 2-6 : Essais de minéralisations sur des échantillons standards.
- Tableau 2-7 : Essais de minéralisations de basaltes standards.
- Tableau 2-8 : Comparaison des mesures effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique et de fluorescence X sur des basaltes.
- Tableau 2-9 : Conditions opératoires.
- Tableau 2-10 : Composition de la matrice métallifères utilisée pour les études d'interférence.
- Tableau 2-11 : Essais de reproductibilité.
- Tableau 2-12 : Comparaison des valeurs obtenues par spectrophotométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrure et spectrométrie de fluorescence X sur des sédiments.
- Tableau 2-13 : Essais de conservation d'un sédiments standard en solution dans HCl 4N.
- Tableau 2-14 : Conditions opératoires pour l'analyse de l'arsenic et du sélénium dans les eaux par spectrophotométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrure et utilisation d'un piège.
- Tableau 2-15 : Réduction des composés de l'arsenic.
- Tableau 3-1 : Abondance naturelle des éléments chalcophiles.

- Tableau 3-2 : Comparaison des argiles des grands fonds et des sédiments métallifères.
- Tableau 3-3 : Arsenic dans les sédiments métallifères de surface et les nodules océaniques.
- Tableau 3-4 : Comparaison des teneurs en arsenic et antimoine dans les différents types de sédiments métallifères.
- Tableau 5-1 : Résultats d'arsenic dans les sédiments du forage 558 (leg 82 D.S.D.P.).
- Tableau 5-2 : Résultats d'analyses d'arsenic et de fer dans les sédiments du bassin Nord Fidjien.
- Tableau 5-3 : Compilation des concentrations en arsenic et en sélénium mesurées sur l'ensemble des sédiments étudiés.
- Tableau 6-1 : Analyses d'arsenic dans les basaltes par spectrométrie de fluorescence X.
- Tableau 6-2 : Comparaison des rapports As/Fe, Se/Fe et Ge/Fe dans différents matériaux géologiques.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 : LES STANDARDS

Les sédiments : BCSS 1, NBS 1645, GXR 2, GXR 4 et GXR 5.

BCSS 1 est le seul sédiment marin relativement courant. Il a été utilisé pour calibrer l'ensemble des mesures en As, Se, et aussi Fe, Mn, Cu et Zn. Les écarts observés entre les valeurs de la littérature et celles obtenues dans ce travail résultent en partie du type de minéralisation puisque l'attaque avec l'acide nitrique ne permet pas la mise en solution complète.

Sédiments	Arsenic			Sélénium	
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
BCSS 1 (standard NRC) sédiment marin	9.8 ± 0.7		11.6 ± 1.3	0.45 ± 0.03	
NBS 1645 ou MS 1 (standard NBS) sédiment de rivière	59 ± 8	66 ± 13			1.5 ± 0.1

Tableau I-A : Valeurs d'arsenic et de sélénium dans les sédiments standards BCSS 1 et MS 1.

- (a) Bettinelli et al. (1986) - four graphite
- (b) Madkarni (1984) - torche à plasma
- (c) Landsberger et Davidson (1985) - activation de photon
- (d) Siu et Berman (1983) - capture d'électrons
- (e) Gladney et Knab (1981) - activation neutronique

Sédiments U.S.G.S.	Arsenic (a)	Sélénium			
		(b)	(c)	(d)	(e)
GXR 2 sol	23.3	0.57 ± 0.04	0.67 ± 0.006	0.8 ± 0.2	0.56 ± 0.02
GXR 4 minerai de cuivre porphyrique	103	6.28 ± 0.26	6.15 ± 0	6.1 ± 1.0	6.1 ± 0.3
GXR 5 sol	11.8	1.03 ± 0.04	0.90 ± 0.01	1.1 ± 0.1	1.06 ± 0.02

Tableau I-B : Valeurs d'arsenic et de sélénium dans les sédiments standards U.S.G.S.

- (a) Terashima (1976)
- (b) Chan (1985) - absorption atomique avec hydrures
- (c) Sanzolone et Chao (1987) - extraction par solvant et absorption atomique
- (d) Knab et Gladney (1980) - activation neutronique
- (e) Sanzolone et Chao (1981) - absorption atomique avec hydrures

Sédiment standard	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MnO %	Cu ppm	Zn ppm
<b>BCSS 1</b>				
Berman (1981)		0.030 ± 0.002	18.5 ± 2.7	119 ± 12
Spectrométrie de fluorescence X	4.9	0.04		110
Spectrométrie d'absorption atomique	3.7-4.6	0.03	10-15	100-110
<b>NBS 1645</b>				
Bettinelli et al (1986)		0.100 ± 0.016	109 ± 19	1720 ± 169
Spectrométrie de fluorescence X	15.3	0.11		1900
Spectrométrie d'absorption atomique	12.2	0.11		

Tableau I-C : Comparaison des valeurs en Fe, Mn, Cu et Zn dans les sédiments standards BCSS 1 et MS 1 obtenues par spectrométrie d'absorption atomique et de fluorescence X avec les valeurs proposées par d'autres auteurs. Les analyses de fluorescence X ont été réalisées au laboratoire de géochimie du centre IFREMER de Brest par J. Etoubleau et P. Cambon.

Ces résultats permettent de calibrer les données en éléments métalliques données dans ce mémoire.

Les basaltes : JB 1, JB 2 et JB 3.

Basaltes standards G.S.J.	Arsenic		Sélénium
	(a)	(b)	(c)
JB 1 basalte	2.3		0.022 ± 0.004
JB 2 basalte	3	2.60 ± 0.08	0.18 ± 0.02
JB 3 basalte		1.50 ± 0.03	0.08 ± 0.007

Tableau I-D : Valeurs d'arsenic et de sélénium dans les basaltes standards.

(a) Ando et al (1983)

(b) Terashima et al (1984)

(c) Inai et al (1984).

## ANNEXE 2 : LES ANALYSES DE FLUIDES HYDROTHERMAUX

Eléments	Eau de mer	Ride des Galapagos	Ride Est Pacifique 13°N	Ride Est Pacifique 21°N	Bassin de Guaymas	Dorsale de Juan de Fuca	Dorsale de l'Explorer	Dorsale Atlantique	
Li	μ	26	689-1142	688	891-1322	630-1076	58	30-472	-
Na	m	436	259-487	560	432-510	475-513	-	-	-
K	m	9.72	18.7-18.8	29.6	23.2-25.8	32.5-49.2	-	11-31	-
Rb	μ	1.3	13.4-20.3	14.1	27-33	57-86	4.4	1-33	-
Ca	m	10.2	40.2-24.6	55	11.7-20.8	26.6-41.5	11.06	10-29	-
Mg	m	52.6	0	0	0	0	44.39	22-53	-
Sr	μ	87	87	175	65-97	160-253	92±3	88-120	-
Cl	m	540	322-595	740-900	489-579	581-637	531.9	-	558-559
SiO <sub>2</sub>	m	0.18	21.9	22	15.6-19.5	9.3-13.8	1.1	0.17-5.3	17.8-18.3
SO <sub>4</sub>	m	27.9	0	0	0	0	25.94	13-28	-
pH		7.8	-	-	3.3-3.8	5.9	6.18	4.6-7.6	3.66-4.02
Fe	μ	<0.001	-	2000-13000	750-2429	17-180	2.6	0.022-20	1848-2136
Mn	μ	<0.001	360-1140	800-1200	699-1002	128-236	27.7	0.001-0.155	483-506
Cu	μ	0.007	-	-	<0.02-44	<0.02-1.1	-	0.015-0.168	-
Zn	μ	0.01	-	-	40-106	0.1-40	-	0.08-1.09	-
As	n	27	-	-	<30-452	283-1071	-	-	-
Se	n	2.5	3.05-1.02	-	<1-72	15-103	-	-	-

Tableau II : Analyses chimiques des fluides hydrothermaux. Les teneurs sont données pour une extrapolation à Mg nul.

Les unités sont représentées par les symboles : m (mmol/kg), μ (μmol/kg), n (nmol/kg).

Les valeurs sont tirées de :

Ride des Galapagos : Edmond et al. (1982), Edmond et al. (1979a et b)

Ride Est Pacifique 13°N : Grimaud et al. (1984), Michard et al. (1982)

Ride Est Pacifique 21°N : Von Damm et al. (1985a)

Bassin de Guaymas : Von Damm et al. (1985b)

Dorsale de Juan de Fuca : Canadian American Seamount Expedition (1985)

Dorsale de l'explorer : Tunnicliffe et al. (1986)

Dorsale Atlantique : Edmond et al. (1986)

Eau de mer : Quinby-Hunt et Turekian (1983).

## ANNEXE 3 : LES TABLEAUX DE RESULTATS D'ANALYSES DE SEDIMENTS

Sédiment	Se	As	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
profondeur cm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%
TM KS01							
I 26-28	1.6	31	1.9	0.05	106	372	33
149-151	1.4	7	2.2	0.04	68	160	30
III 321-323	1.3	7	2.3	1.25	66	225	48
385-387	3.8	23	3.2	0.06	66	208	35
IV 428-430	0.4	12	1.9	0.06	45	131	40
VA 448-450	2.0	9	1.3	0.03	50	117	3
464-466	0.6	2	1.5	0.05	60	79	1
543-545	1.2	5	1.9	0.03	73	206	29
VI 604	4.1	26	24.3	0.03	25	130	1
VII 615-617	0.2	2	1.7	0.12	67	261	63
660-662	0.3	4	2.4	0.13	76	88	52
VIII 713-715	2.0	13	2.2	0.02	44	114	1
274K							
AM 25	0.2	656	37.6	0.51	4780	3400	3.4
SU 77	0.6	175	24.0	0.60	4440	19500	15.4
155	<0.1	1062	10.0	0.12	16630	232800	2.1
CO 267	0.1	275	33.6	1.04	1640	1000	19.8
330	<0.1	170	57.0	0.40	2400	500	0.2
449	"	187	27.8	0.25	2620	900	1.8
557	"	270	48.9	3.31	4600	1200	1.8
SU1 770	"	310	14.0	1.04	23460	51200	4.5
872	0.1	337	10.4	1.66	3860	15900	47.9
973	<0.1	530	8.0	0.05	15350	5500	36.8
DOP 1087	0.2	237	15.9	0.12	950	14500	8.8

Tableau III : Résultats d'analyses des sédiments de la mer Rouge.  
 Les mesures de Fe, Mn, Cu, Zn et CaCO<sub>3</sub> sont tirées de Fournier-Germain (1986) pour TM KS01 et de Thisse (1982) pour 274K.

Sédiments		Latitude	Longitude	Profondeur	As	Se	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
Carotte n°	Profondeur cm	Nord	Ouest	m	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%
HUD 81 II											
station 8	12-14	51°29.24'	128°29.40'	192	5.0	1.1	3.8	658	20	132	10.4
	22-24				5.9	1.2	3.9	626	20	-	10.7
	258-260				2.9	0.2	4.0	794	14	-	9.8
	268-270				1.8	<0.1	4.2	810	18	-	10.4
	740-742				2.0	<0.1	4.7	999	27	-	9.4
	760-762				2.0	<0.1	5.0	926	27	-	10.7
END 83 C											
01-1	12-14	50°56.46'	130°16.40'	2260	1.9	1.3	3.9	499	59	184	5.6
06	05-07	50°41.00'	130°16.35'	2415	1.8	1.1	4.1	499	69	210	4.4
	35-37				3.2	1.2	4.5	568	65	278	5.1
10	54-56	50°43.76'	130°43.86'	2445	3.4	0.9	3.9	657	58	531	8.0
	74-76				4.0	0.8	4.3	773	45	268	5.7
11	11-13	50°25.18'	130°43.93'	2560	1.8	0.8	4.4	631	72	252	6.1
13	00-02	50°48.11'	131°05.51'	2610	1.2	1.2	3.9	589	72	573	4.1
	70-72				2.0	1.0	5.3	820	52	305	9.1
16	10-12	50°55.45'	130°49.10'	2528	3.0	1.2	5.2	763	53	142	5.4
	70-72				3.2	0.8	4.6	694	34	116	4.8
19	06-08	50°36.05'	130°22.08'	1941	1.2	1.1	4.6	610	37	121	5.7
	34-36				4.0	0.2	4.5	778	29	105	6.8
	84-86				3.0	<0.1	5.0	942	36	142	3.8
21	00-02	50°44.50'	130°30.35'	2430	1.8	2.2	4.8	641	67	278	9.2
	60-62				3.4	1.7	4.5	689	67	220	10.3
23	30-32	50°50.45'	130°27.20'	2272	3.0	1.9	4.4	589	68	231	8.3
	80-82				1.9	1.7	4.7	983	73	247	9.5
27	00-02	50°29.91'	131°09.53'	2014	3.3	0.5	3.4	537	37	95	9.3
	80-82				3.7	0.7	4.7	305	37	105	6.5
29	30-32	50°42.21'	130°05.30'	2111	2.3	1.4	4.0	447	58	294	10.9
20	85-95	50°35.70'	130°19.00'	1890	6.8	2.0	-	-	-	-	-
END 77											
26	12-14	49°04.29'	133°09.27'	3280	4.3	<0.1	4.3	11500	172	188	11.0
	68-70				1.4	0.4	15.6	1500	80	116	39.8
	100-102				2.2	<0.1	15.2	11300	50	98	38.9

Tableau IV : Analyses des sédiments des collines de Dellwood. Les teneurs en Fe, Mn, Cu, Zn et CaCO<sub>3</sub> sont tirées de Blaise (1985).



Sédiments		Latitude Nord	Longitude Ouest	Profondeur m	As	Se	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
Carotte n°	Profondeur cm				ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%
PAR 85-13	00-02	48°26.14'	128°40.74'	2460	28	3	6.0	2500	400	650	0.1
	15-17				34	4	8.0	2400	680	750	0.1
	25-27				320	195	35.0	375	9000	23750	<0.1
	82-84				160	90	17.5	500	6000	25000	<0.1
	90-92				210	62	20.7	450	5000	37500	<0.1
	181-183				210	50	16.2	500	3500	25000	<0.1
PAR 85-14	00-02	48°26.10'	128°42.34'	2400	6.7	0.35	4.4	560	40	90	5.4
	50-52				6.5	0.82	4.0	850	50	95	15.8
	70-72				4.5	0.53	4.3	950	50	120	6.8
	120-122				3.2	1.50	4.1	4500	100	260	2.9
	145-147				7.5	0.25	4.5	530	40	90	4.4
PAR 85-28	00-02	48°26.11'	128°40.84'	2507	4.5	1.40	4.2	1900	105	350	3.4
	51-53				3.7	0.77	3.8	510	45	95	7.9
	101-103				6.2	0.24	4.0	465	30	80	3.3
	116-118				6.2	0.30	4.0	500	45	90	4.9
	166-168				8.0	0.39	4.4	560	45	85	4.8
	216-218				5.5	0.16	4.0	495	35	90	3.2
	261-263				7.5	0.22	4.1	450	30	75	3.0
	268-270				5.3	0.28	3.7	435	35	80	3.5
	318-320				3.8	0.31	3.9	405	35	85	4.1
	369-371				4.4	1.70	4.4	750	70	110	10.2
	410-412				15.7	0.80	4.2	700	50	100	9.9
	420-422				310	0.71	4.2	800	60	120	0.6
PAR 85-39	00-02	48°25.19'	128°45.64'	2442	3.2	0.69	4.2	700	195	600	4.5
	58-60				3.2	0.50	4.2	570	35	85	5.0
	96-98				8.7	0.34	3.8	540	30	65	2.8
	146-148				6.2	0.60	3.8	590	40	85	4.4
	206-208				6.7	0.25	3.7	540	30	70	1.9
PAR 85-41	00-02	48°02.95'	129°40.75'	2795	2.7	1.68	4.4	3200	135	300	6.3
	14-16				7.1	0.51	4.2	21750	150	275	6.3
	50-52				2.6	0.87	4.7	1750	115	210	9.6
	72-74				3.4	0.34	2.9	600	25	45	3.3
	99-101				3.2	0.29	3.6	3350	60	80	25
	129-131				3.7	0.34	4.4	1700	75	95	7.7
	149-151				2.6	2.65	4.9	1700	140	275	9.4
PAR 85-42-01	02	48°58.69'	129°08.32'	2387	4.2	4.40	6.5	750	140	195	3.6
					4.4	3.60	7.2	800	160	210	3.9

Tableau V : Analyses des sédiments de la zone nord de la ride de Juan de Fuca.

Sédiments	Latitude Nord	Longitude Ouest	Profondeur m	Distance à l'axe km	As* ppm	As ppm	Se ppm	Fe %	Mn %	Cu ppm	Zn ppm	CaCO <sub>3</sub> %
CL SH3	12°50.13'	103°55.05'	2890	3	81	68	0.8	7.9	1.8	262	334	16
CY SH2	12°50.22'	103°59.43'	2792	5	103	82	0.3	9.4	2.4	225	195	20
CY SH3	12°46.41'	103°57.78'	2815	4	101	95	0.7	11.7	2.2	295	285	6
CY SH4	12°43.33'	103°55.47'	2637	<1	105	84	0.5	8.9	2.0	250	205	20
CY SH5	12°46.66'	103°57.08'	2760	2	99	92	0.4	11.0	2.7	290	260	7
CY SH7	12°46.66'	103°57.68'	3020	3	109	95	0.9	11.5	3.0	335	300	13
CY SH10	12°51.28'	103°59.01'	2710	3	119	95	0.7	9.6	2.4	305	260	20
CY KS1	12°46.43'	103°58.82'	2925	5	144	122	1.1	13.9*	2.5*	244*	281*	15*
CY KSJ	12°44.51'	103°58.43'	2950	5	54	36	0.1	6.2	1.0	145	130	33
CY 82 17-1	12°48.62'	103°59.80'	2770	6	122	95	0.1	10.2	2.7	310	230	22
CY 82 17-2	12°48.80'	103°59.47'	2830	5	91	60	0.2	7.1	1.7	220	175	34
CY 84 24-1	12°41.92'	103°53.60'	2665	3	67	64	0.4	9.2	1.9	325	233	4
CY 84 29-1	12°51.08'	103°55.67'	2789	3	57	54	-	8.8	1.4	3960	180	5
CY 84 30-1	12°53.33'	103°57.58'	2629	<1	65	59	0.3	7.3	1.4	223	193	10
55D	12°51.98'	103°52.04'	2908	9.5	85	65	0.2	10.0	1.8	225	230	23
56D	12°52.03'	103°54.81'	2814	4.5	91	75	0.4	10.5	2.2	290	275	18
60D	12°54.24'	103°53.00'	2940	9	76	60	0.4	7.5	1.4	220	190	21
77D	12°59.39'	103°51.29'	3011	11	67	55	0.3	8.7	1.6	195	225	18
61D	12°44.25'	103°58.17'	3064	4.5	108	85	0.4	9.5	2.0	240	235	21
CY 82 32	12°47.04'	103°56.14'	2360	0	163	162	0.4	30.0	0.04	2990	26000	1
CY 84 21-1	11°28.30'	103°52.65'	2525	-	49	27	0.2	5.0	0.9	110	105	45
CY 84 22-1	11°28.93'	103°52.13'	2370	-	14	13	0.2	3.9	0.5	90	70	6
CY 84 26-1	12°34.45'	104°04.00'	2058	-	5	5	-	1.5	1.5	160	150	5
CY 84 28-1	12°52.45'	103°52.22'	2880	-	97	68	0.3	10.0	1.7	250	210	30
58D	12°50.28'	103°51.79'	2767	-	63	57	0.4	8.2	1.9	250	300	10
CY 84 23-1	12°41.50'	103°52.00'	2745	-	63	56	0.2	7.2	1.6	238	165	11
64D	12°42.26'	103°50.61'	2746	-	53	40	0.2	6.5	1.1	165	245	25
66D	12°41.60'	103°51.66'	2631	-	82	47	0.4	7.5	1.1	660	190	18
67D	12°41.65'	103°51.83'	2685	-	109	80	0.3	8.0	1.4	300	195	27
68D	12°41.67'	103°51.64'	2649	-	58	50	0.3	7.5	1.5	195	165	14
70D	12°42.03'	103°52.21'	2662	-	59	45	0.3	6.5	1.7	220	170	24
71D	12°41.30'	103°51.59'	2640	-	57	45	0.3	6.2	1.2	170	220	21
72D	12°41.93'	103°51.87'	2649	-	51	37	0.2	5.5	1.5	190	150	27
73D	12°41.79'	103°51.56'	2670	-	62	45	0.4	8.0	0.8	155	230	28
74D	12°42.12'	103°52.01'	2600	-	65	52	>1.1	8.2	1.4	1600	205	20
75D	12°42.15'	103°52.44'	2470	-	58	50	0.3	9.5	1.1	190	160	14
79D	12°42.02'	103°52.16'	2640	-	77	62	0.3	8.2	1.3	310	205	20

Tableau VIA : Analyses des sédiments de 13°M (zone axiale et monts sous marins). L'échantillon signalé par le symbole \* a été analysé sur la fraction totale par Fournier-Germain (1986).

Sédiments	Latitude Nord	Longitude Ouest	Profondeur m	Distance à l'axe km	As* ppm	As ppm	Se ppm	Fe %	Mn %	Cu ppm	Zn ppm	CaCO <sub>3</sub> %
1K CX1	12°10.35'	107°20.35'	3672	400	21	17	0.4	3.8	0.8	270	130	18
2K CX5	12°29.62'	105°37.24'	3611	200	22	17	0.6	4.6	0.6	310	170	17
4K CX9	12°38.62'	104°28.27'	3065	80	32	22	0.2	4.4	0.7	150	110	32
7K CX11	12°46.31'	104°21.36'	2990	48	47	35	0.7	6.1	1.0	190	160	26
10K CX16	13°16.12'	102°22.29'	3170	186	113	112	1.6	11.5	2.9	290	490	1
12K CX23	13°07.25'	103°00.45'	3105	110	56	54	4.3	9.9	0.5	210	310	3
13D CX28	12°58.80'	103°18.41'	3080	74	91	90	0.8	12.2	2.7	370	390	1
17K CX36	12°56.76'	103°42.95'	2843	26	76	67	0.4	10.5	2.1	260	260	12
23K CX39	14°19.52'	104°45.78'	3355	-	23	20	0.2	6.2	1.6	210	160	14
24K CX43	14°20.02'	104°39.45'	3230	-	32	32	0.2	6.7	1.2	250	170	1
25K CX46	12°51.95'	104°29.25'	3033	60	29	20	0.7	4.3	0.5	160	130	30
26K CX50	12°57.79'	104°20.48'	2055	40	53	46	0.2	8.2	1.7	230	200	14
32K CX57	12°41.00'	104°09.62'	3123	28	81	80	0.2	11.7	2.8	330	270	1
33K CX59	12°51.69'	103°36.64'	3100	36	91	90	1.1	12.4	1.6	320	360	1
25G CX195	12°51.01'	103°47.70'	3008	18	84	74	0.2	11.0	2.2	290	240	12
GL SH1	12°28.28'	104°35.26'	3085	73	43	34	0.5	6.0	1.4	200	170	21
GL SH5	12°32.72'	104°25.52'	3250	55	63	62	0.7	9.2	2.9	295	325	1
GL SH9	12°33.73'	104°06.50'	3028	21	40	38	0.4	7.2	2.0	176	166	5
GL KS1	12°27.57'	104°34.35'	3130	73	37	29	0.2	5.5	1.1	175	135	22
GL KS2	12°30.43'	104°24.48'	3233	46	66	65	0.3	10.5	2.6	295	260	2
GL XS3	12°29.18'	104°37.50'	3183	73	48	38	0.5	6.2	1.5	205	170	21

Tableau VIB : Analyses des sédiments de 13°N (zone hors axe).

Sédiments		Latitude	Longitude	As	Se	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
Carotte n°	Profondeur cm	Nord	Ouest	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%
CY KS1	00-05	12°46.43'	103°58.83'	122	1.1	13.9	2.5	244	281	15
	20-24			34	0.5	6.4	0.6	141	125	46
	35-42			27	0.1	7.0	0.3	125	128	36
CL KS2	00-05	12°30.43'	104°24.48'	65	0.3	10.7	2.1	72	89	5
	13-15			46	-	-	-	-	-	-
	33-35			37	0.3	7.8	1.2	36	112	26
	45-47			27	0.3	7.3	0.9	25	82	29
	70-72			35	ND	10.2	1.7	140	62	9
	108-110			53	ND	11.6	2.1	206	56	4
	137-139			36	ND	9.7	1.3	109	38	3
	168-170			52	ND	11.9	1.9	220	85	3
	199-201			49	ND	12.8	2.1	216	76	-
212-214	50	ND	-	-	-	-	-			
CL KS3	00-50	12°29.18'	104°37.50'	38	0.5	6.5	0.9	47	160	30
	32-36			25	0.7	5.1	0.3	40	133	38
	53-55			23	0.3	4.9	0.5	27	126	39
	92-96			39	0.1	9.7	1.3	109	40	6
	122-126			15	ND	4.6	0.5	34	116	39
	148-150			19	0.2	5.9	0.6	38	120	32
	165-169			39	0.1	9.3	1.0	67	60	14
	198-201			37	ND	9.1	1.0	57	69	18

Tableau VIC : Analyses des sédiments des carottes des campagnes Cyatherm et Clipperton à 13°N.

Les concentrations en Fe, Mn, Cu, Zn et CaCO<sub>3</sub> sont mesurées sur la fraction totale (Fournier-Germain, 1986). Les différences observées par rapport aux teneurs dans la fraction soluble dans les échantillons de surface peuvent provenir de l'attaque mais aussi de la prise d'échantillon étant donné le peu de matériau disponible et le manque d'homogénéité des sédiments.

ND désigne les échantillons où le sélénium n'est pas détectable.

Sédiments		As	Se	Sédiments		As	Se
Carotte n°	Profondeur cm	ppm	ppm	Carotte n°	Profondeur	ppm	ppm
1K CX1	00-10	17	0.4	23K CX39	00-10	20	0.2
CX2	100-110	20	ND	CX40	100-110	26	ND
CX3	190-200	13	ND	CX41	200-210	20	ND
CX4	290-300	5	ND	CX42	270-280	20	ND
2K CX5	00-10	17	0.6	24K CX43	00-10	32	0.2
CX7	200-210	20	0.2	CX44	30-40	28	ND
CX8	270-280	15	0.4	CX45	50-60	27	ND
4K CX9	00-25	22	0.2	25K CX46	00-10	20	0.7
CX10	>25	22	0.6	CX47	100-110	12	ND
7K CX11	00-10	35	0.7	CX48	200-210	12	ND
CX13	200-210	13	ND	CX49	260-270	6	ND
CX14	240-250	12	ND	CX49A	290	9	ND
10K CX16	00-05	112	1.6	26K CX50	00-10	46	0.2
CX17	05-10	28	6.7	CX51	100-110	39	ND
CX18	20	64	7.6	CX52	200-210	45	ND
CX18A	30	16	4.3	CX53	260-270	54	ND
CX19	50	11	3.6	CX54	295	45	ND
CX19A	60	115	5.0	32K CX57	00-10	80	0.2
CX19B	80	137	7.8	CX58	40-50	44	ND
12K CX23	00-10	54	4.3	CX58A	80-88	65	ND
CX24	100-110	44	1.7	CX58B	88-109	45	ND
CX25	200-210	26	0.9	33K CX59	00-10	90	1.1
CX26	230-240	17	0.9	CX60	10-20	107	7.3
CX27	250	38	1.1	CX61	20-30	99	7.0
13D CX28	00-05	90	0.8	CX62	30-34	38	8.3
CX29	05-40	87	1.8	CX63	34-35	10	1.1
17K CX36	00-08	67	0.8	35G CX195	00-10	74	0.2
CX37	08-16	47	1.2	CX196	10-20	42	0.8

Tableau VID : Analyses des sédiments des carottes de 13°N (campagne Geometep 3).

Sédiments	Latitude Sud	Longitude Ouest	Profondeur m	Distance à l'axe km	As <sup>+</sup> ppm	As ppm	Fe %	Mn %	Cu ppm	Zn ppm	CaCO <sub>3</sub> %
166D	17°39.04'	113°16.02'	2652	0	451	320	15	4.3	920	380	29
167D	17°47.07'	113°35.67'	3130	33	490	240	13	3.8	440	210	51
173GR	18°33.19'	113°26.87'	2930	3	358	261	16.8	6.0	979	312	27.15
174K	18°33.26'	113°35.81'	3100	19	441	299	19.3	6.2	842	282	32.25
188GR	18°33.91'	113°21.21'	2914	9	375	275	18.2	5.7	966	334	26.70
189K	18°35.64'	113°04.74'	3324	38	354	104	8.2	3.0	424	139	70.61
190K	18°35.69'	113°10.96'	3140	27	519	162	9.6	3.2	503	149	68.80
192K	18°33.10'	113°46.37'	3145	38	509	309	17.8	6.7	985	265	39.34
196D	20°56.50'	114°17.20'	3490	-	403	250	15.4	4.8	770	350	38

Tableau VII : Analyses des sédiments de la zone sud de la campagne Geometep 3. Les données de 18°30'S sont tirées de Marchig et al (1986).

Sédiments		Latitude	Longitude	Profondeur	As	Fe	Mn	Cu	Zn
Carotte n°	Profondeur cm	Sud	Ouest	m	ppm	%	%	ppm	ppm
202K CX154	00-50	27°44.44'	112°44.60'	2774	118	8.5	1.2	235	130
	CX155				144				
	CX156				130				
	CX157				25				
205K CX159	00-50	27°23.73'	113°31.48'	3059	47	3.8	0.9	140	65
	CX160				56				
	CX161				35				
	CX162				32				
207K CX164	00-45	26°32.02'	112°26.08'	2800	157	11.2	0.8	500	245
	CX165				102				
	CX166				120				
	CX167				73				
211D CX170	surface	25°20.64'	116°02.05'	2904	62	5.4	1.4	235	120
214K CX172	-	24°56.81'	115°58.68'	3064	28	4.4	0.9	135	65
215K CX173	00-30	24°52.45'	116°19.75'	3679	175	12.5	2.3	475	225
	CX174				120				
	CX175				90				
216K CX176	00-50	23°50.75'	114°49.25'	3226	64	4.5	1.1	210	80
	CX177				60				
	CX178				84				
217K CX180	surface	23°51.47'	115°13.14'	2957	131	8.9	2.2	415	135
221K CX183	00-50	23°50.29'	115°47.14'	2896	142	9.1	2.6	335	145
	CX184				133				
	CX185				81				
222K CX186	00-100	23°49.65'	115°56.65'	2918	140	-	2.8	360	150
	CX187				110				
	CX188				173				
223K CX189	00-100	23°49.59'	116°07.19'	3035	119	9.2	2.7	350	155
	CX190				100				
	CX191				116				
224K CX192	00-100	23°48.23'	116°18.00'	3065	110	6.5	1.4	190	80
	CX193				95				
	CX194				105				

Tableau VIII : Analyses des sédiments de la région de l'île de Pâques.

Sédiments		Latitude	Longitude	As <sup>o</sup>	As	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
Carotte n°	Profondeur cm	Nord	Ouest	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm %	
<u>Station 4</u>										
Carotte 1A	06-08	26°01.8'	50°42.2'	16	12.5	4.2	4500	105	80	21
	31-33			17	12.5	2.0	2500	50	40	60
	41-43			16	13.7	4.7	5000	135	90	15
	52-54			28	27.4	5.5	6000	160	105	2
	61-63			28	27.4	5.2	6000	155	105	3
	81-83			15	14.4	5.7	6250	150	110	3
	91-93			17	16.5	5.7	6500	165	105	3
	112-114			17	16.2	5.5	6000	150	100	5
	121-123			15	12.5	5.0	5000	135	90	17
	131-133			16	11.2	3.7	4000	105	70	30
	137-139			15	14.2	5.7	6250	160	105	3
144-146	19	18.0	5.1	10600	150	110	7			
<u>Station 6</u>										
Carotte 1A	09-11	26°10.8'	44°49.0'	19	2.7	0.5	950	25	20	86
	31-33			21	2.7	0.4	850	25	25	87
	66-68			20	2.0	0.3	600	25	15	90
	76-78			14	1.7	0.3	700	20	15	88
	81-83			12	1.5	0.4	800	20	10	88
	89-90			17	2.5	0.4	950	25	15	85
	95-96			21	2.1	0.4	950	30	15	90
Carotte 12	drague 1	26°08.8'	44°50.0'	114	26.2	2.7	1250	1000	90	77
	drague 2			82	22.9	2.2	1250	650	75	72
	00-10			69	12.5	1.5	1250	250	45	82
	10-20			52	12.0	2.7	1200	550	80	77
	20-30			37	13.2	4.2	1500	1000	135	64
	30-40			18	6.5	2.2	1500	200	70	64
Carotte 14	surface	26°07.8'	44°50.0'	198	85	9	1050	6250	350	57

Tableau IX-A : Analyses des sédiments de la zone TAG.



Sédiments		Latitude	Longitude	As*	As	Fe	Mn	Cu	Zn	CaCO <sub>3</sub>
Carotte n° 3	Profondeur cm	Nord	Ouest	ppm	ppm	%	%	%	ppm	%
	7.3-9.2	26°09.8'	44°52.2'	294	260	30.5	0.20	1.7	800	11.5
	15-17			280	280	38.0	0.33	3.5	1500	0.6
	22.7-25			280	280	40.5	0.07	2.4	1700	0.5
	31-33			244	240	37.9	0.09	2.9	1800	1.6
	41.5-44/43-45.5D			193	190	33.8	0.08	1.4	1500	1.5
	52-53.5/55.5-57D			340	300	33.9	0.14	1.2	1600	11.2
	53.5-61.5/57-61D			275	270	33.3	0.10	1.0	2200	1.9
	64.5-68/67.2-69.8D			340	290	32.5	0.19	1.4	2200	15.0
	70-72			290	200	25.0	0.15	1.1	1800	31.0
	74-76			175	92	14.0	0.15	0.8	1100	47.5
	80-82			132	56	8.0	0.19	0.6	700	57.5
	94-96 (jaune)			200	120	18.0	0.12	0.2	2700	40.0
	94-96 (marron)			326	290	33.0	0.21	0.5	4400	11.2
	100-102			241	136	18.0	0.11	0.3	3800	43.7
	110-112			197	180	34.0	0.07	3.0	6000	8.7
	116-119			272	270	39.0	0.57	3.0	1600	1.0

Tableau IX-B : Analyses des sédiments de la carotte 3 de la station 6 de la zone TAG.

Les valeurs en CaCO<sub>3</sub> sont calculées à partir des mesures de Ca par spectrométrie d'absorption atomique.

## RESUME

La chimie de l'arsenic et du sélénium est voisine de celle du soufre connu pour ses affinités avec les phénomènes volcaniques et hydrothermaux. Ces éléments ont été analysés d'une part dans la colonne d'eau et d'autre part dans les sédiments et les basaltes.

Les concentrations en arsenic et en sélénium dans la colonne d'eau, dans les fluides, ainsi que le comportement de ces éléments dans le milieu marin montrent que ces éléments ne peuvent pas servir de traceur de l'hydrothermalisme actuel par l'intermédiaire du panache hydrothermal. En effet, le taux de dilution du fluide par l'eau de mer dépasse  $10^4$  très rapidement alors que le taux d'enrichissement de l'arsenic et du sélénium dans les fluides atteint 10 à 20 seulement.

La comparaison des teneurs en arsenic (et en sélénium) dans les sédiments pélagiques, terrigènes et métallifères met en évidence un enrichissement en arsenic dans les échantillons ayant subi une influence hydrothermale.

Les sédiments pélagiques d'origine biogène riches en carbonates ou terrigènes riches en aluminosilicates ne dépassent pas 20 ppm d'arsenic. L'arsenic serait donc plutôt associé aux phases métallifères.

Les sédiments métallifères de la ride Est Pacifique à  $13^{\circ}\text{N}$  permettent de construire une courbe de répartition des concentrations en arsenic en fonction de la distance à l'axe. La courbe obtenue montre une augmentation des teneurs en arsenic depuis 20 ppm au delà de 150 km de l'axe de la dorsale jusqu'à un maximum de 160 ppm environ à proximité des zones d'émission de fluides hydrothermaux. L'intervalle de variation des concentrations en arsenic à l'aplomb de l'axe de la dorsale met en évidence une grande variabilité des apports hydrothermaux à proximité des sources probablement due à la présence ponctuelle des sources, à l'effet des courants et de la topographie du fond qui masque certaines zones.

Les autres sédiments métallifères étudiés provenant de la ride Est Pacifique à  $18^{\circ}30'\text{S}$  et dans la région de l'île de Pâques ou de la ride Atlantique dans la zone TAG présentent tous des teneurs importantes en arsenic (aux alentours de 100 ppm en moyenne sur la fraction décarbonatée sauf pour la zone à  $18^{\circ}30'\text{S}$  où les valeurs dépassent 400 ppm).

Dans les carottes, il n'apparaît pas de remobilisation du fer ni du manganèse en profondeur pourvu que le milieu reste oxydant. L'arsenic ne serait donc pas remis en solution et pourrait servir d'indicateur d'une activité hydrothermale antérieure. Ainsi, dans la zone TAG, une des carottes permet d'identifier deux zones enrichies en métaux supposés d'origine hydrothermale.

La mesure du sélénium a posé quelques problèmes dans les sédiments à fortes teneurs en arsenic. Néanmoins, dans les échantillons du Pacifique Nord Est, des concentrations en sélénium de 5 ppm au lieu de 1 ppm dans les sédiments détritiques semblent témoigner d'un apport hydrothermal.

Dans toutes les régions hydrothermales étudiées, l'arsenic montre une bonne corrélation avec le fer. Cependant, la pente et l'ordonnée à l'origine des droites de corrélation sont variables. D'une zone hydrothermale à une autre, le rapport As/Fe peut varier de 1 sur la dorsale des Galapagos à 10 dans la zone TAG et atteindre 15 environ sur la ride Est Pacifique à  $18^{\circ}30'\text{S}$ . Les diverses hypothèses émises pour expliquer ces variations mettent en cause :

- la composition des basaltes
- les conditions d'extraction à partir de la croûte océanique
- les conditions de transport dans les fluides
- les conditions d'adsorption par les hydroxydes de fer.

Les essais de calcul de bilan de l'arsenic dans les systèmes hydrothermaux montrent des valeurs du même ordre de grandeur pour les quantités apportées par les fluides hydrothermaux ou déposées dans les sédiments alentours. Il est envisageable que l'arsenic mesuré dans les sédiments provienne de la précipitation pélagique et détritique à laquelle s'ajoute l'arsenic hydrothermal entraîné par les hydroxydes de fer qui peuvent entraîner l'arsenic de l'eau de mer.