

ÉDITORIAL



LES NODULES DE MANGANÈSE, par l'importance de leurs gisements sur les fonds océaniques actuels, et par leur teneur, parfois élevée, en éléments métalliques, constituent une réserve minérale qui suscite l'intérêt des pays industrialisés du monde entier.

Les nodules de manganèse se présentent sous la forme de concrétions plus ou moins arrondies et de taille variable (jusqu'à 20 cm de diamètre). Ils tapissent des fonds océaniques assez plats situés entre 1 500 et 4 000 mètres.

Les plus récentes estimations des gisements de nodules s'élèvent à 17 milliards de tonnes. Les nodules les plus intéressants, riches en nickel et cobalt, se trouvent principalement dans le Pacifique Sud. D'où l'importance économique des îles du Pacifique depuis l'extension à 200 miles des eaux territoriales.

Du point de vue minéralogique les nodules de manganèse sont du bioxyde de manganèse (MnO_2) plus ou moins cristallisé (oxydes hydratés amorphes), intimement mêlé à de l'oxyde de fer (goethite), et associés à une gangue détritique composée essentiellement de carbonates et de minéraux alumino-silicatés.

Le problème de l'origine du manganèse n'est pas encore éclairci. Il semble que l'on s'oriente actuellement vers l'hypothèse d'une diversification, avec une importance pouvant être variable d'un gisement de nodules à un autre.

D'après BONATTI, il y a différentes possibilités :

Origine marine — dépôt formé par précipitation lente à partir de l'eau de mer. Cette précipitation est catalysée soit par un effet de surface, soit par l'intervention d'organismes bactériens.

Origine diagénétique — sous l'interface eau-sédiment, il peut y avoir solubilisation du manganèse et migration de ce manganèse vers le haut.

Origine hydrothermale — dépôts formés par précipitation de solutions hydrothermales sous-marines quand elles arrivent au contact de l'eau de mer.

Origine volcanique — le manganèse proviendrait, selon cette hypothèse, de l'altération par l'eau de mer de très fins débris volcaniques.

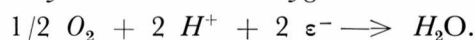
De nombreux arguments qualitatifs ont été présentés pour étayer chacune de ces hypothèses. On manque encore actuellement d'essais quantitatifs montrant que tel ou tel processus peut fournir les quantités suffisantes de manganèse et d'autre part séparer presque parfaitement le manganèse des autres éléments.

Trois de ces hypothèses font jouer un rôle fondamental à la chimie de l'eau de mer. Ces hypothèses, nous allons le voir, font intervenir des processus généraux bien connus des hydrologues.

Le manganèse est présent dans les eaux océaniques à des concentrations très basses, de l'ordre de 10^{-8} at-g/kilogramme. Le manganèse dissous est à l'état divalent, principalement sous forme d'ions libres Mn^{++} et de complexes $MnCl^+$ et $MnSO_4^0$. Pour se déposer le manganèse doit être oxydé selon le schéma :



Dans l'eau de mer l'oxydant associé est l'oxygène selon :



Cependant aux très faibles teneurs de l'ion manganéux cette oxydation est très lente.

Des études complémentaires ont montré l'efficacité de certains catalyseurs naturels : quartz, calcite, hydroxyde ferrique et bioxyde de manganèse (classés dans l'ordre d'efficacité croissante). Ceci explique que le noyau des nodules est la plupart du temps constitué de l'un de ces minéraux. Dans ces conditions MICHARD a montré que les vitesses de croissance des nodules devraient être de l'ordre du centimètre par million d'années, en accord avec des mesures radiochronologiques faites sur des nodules.

Ce processus d'oxydation lente, nécessitant la présence de catalyseurs, est particulier à l'ion manganéux. En effet, parmi les éléments de transition, d'autres sont susceptibles d'être déposés par une réaction d'oxydation : le cobalt, le nickel et le fer. En solution ils existent principalement sous forme d'ions divalents, alors que les hydroxydes de degré d'oxydation III sont fort peu solubles. Le fer est très aisément oxydable et l'on admet qu'il est à l'état ferrique dans les océans. Son association avec le manganèse dans les nodules serait principalement due à un apport détritique ou à une réaction de floculation colloïdale.

Le nickel et le cobalt ont des potentiels d'oxydation trop élevés pour que l'oxydation soit possible dans les eaux marines. Pour expliquer l'incorporation du cobalt sous forme d'hydroxyde $CoOOH$ il faut faire appel à la notion de réactions couplées introduite par PRIGOGINE. En effet, dans les conditions de l'eau de mer, si la réaction



correspond à un potentiel supérieur à celui de la réduction de l'oxygène, la réaction couplée $(1-x) Mn^{++} + x Co^{++} + 2 H_2O \longrightarrow (1-x) MnO_2 + x CoOOH + (4-x) H^+ + (2-x) e^-$ présente un potentiel inférieur à celui de l'oxygène pour des valeurs de x pas trop élevées. Elle sera donc possible. RENARD a montré qu'un tel processus s'applique non seulement au cobalt mais aussi au plomb et au cérium.

Les réactions couplées sont rarement envisagées dans les processus hydrologiques. Dans les études sur la récupération d'éléments métalliques toxiques à l'état de trace on peut prévoir que la notion de tels processus pourrait se révéler particulièrement féconde.

L'exploitation des gisements de manganèse pose des problèmes spécifiques liés au fait que les éléments intéressants du point de vue métallurgique (cuivre, nickel et cobalt) sont à l'état de trace dans les nodules. Le manganèse est assez abondant à la surface terrestre et facilement exploitable. Une méthode très intéressante de séparation serait l'extraction des métaux traces par des solvants spécifiques. Ainsi la matrice de bioxyde de manganèse resterait disponible pour une exploitation ultérieure : électrochimie, lutte contre la pollution, ... C'est là un domaine relativement nouveau, et on peut prévoir que les applications de caractère hydrologique seront nombreuses.

Jacques BOULÈGUE