



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université d'Oran 2
Faculté des Sciences de la Terre et de l'Univers
Département des Sciences de la Terre

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master II
Option : Géologie des Bassins Sédimentaires.

**Nodules Ferro-manganifères du Famennien de Marhouma (Saoura, Algérie SW) :
Caractéristiques bio-géochimique et aspects génétiques**

Présenté par :

Mr. Sassi Ahmed Houssein

Devant le jury composé de :

Mr. BOUTERFA B	M.A.A	Université d'Oran 2	Président
Mr. OUALI MEHADJI Aek.	Professeur	Université d'Oran 2	Rapporteur
Mr. MAHBOUBI C.Y.	M.C.B	Université d'Oran 2	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Dédicaces

Merci dieu le tout miséricordieux, ton amour et tes grâces à mon égard m'ont donné la persévérance et le courage pour accomplir ce travail.

Je dédie ce modeste travail.

A Mes chers parents,

Pour leurs efforts et leurs sacrifices durant toute ma vie, leurs encouragements et soutiens pour persévérer jusqu'à l'aboutissement de ce travail. Qu'ils retrouvent, dans ce travail, l'expression de ma reconnaissance.....

A mes chers Amis,

En souvenir de nos éclats de rire et des bons moments, en souvenir de tout ce qu'on a vécu ensemble, j'espère de tout mon coeur que notre amitié durera éternellement.

SASSI AHMED HOUSSSEM

Remerciment

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon encadreur du présent mémoire, Professeur Ouali Mehadji Abdelkader, pour son soutien constant, sa patience, ses conseils précieux et sa confiance en mes capacités tout au long de ce projet. Ses commentaires judicieux et ses suggestions constructives ont grandement contribué à l'amélioration de mon travail.

Je voudrais également remercier les membres de mon jury de mémoire, BOUTERFA Boumediene, OUALI MEHADJI Abdelkader et MAHBOUBI Chikh Younes, pour leur temps, leur expertise et leur lecture attentive de mon travail. Leurs commentaires constructifs et leurs recommandations lors de la soutenance de ce mémoire vont certainement grandement améliorer la qualité de mon travail.

Je suis également reconnaissant envers le directeur du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Monsieur Chebout Redouane, pour son soutien et son assistance précieuse dans la réalisation des analyses effectuées pour cette recherche.. Je remercie Monsieur Yacine Laichi, pour son aide précieuse lors de l'analyse de mes échantillons. Sa connaissance approfondie de la technique de caractérisation a grandement contribué à l'interprétation de mes résultats.

Je tiens à remercier mon chère ami Abdelmoumen medkour, mes collègues et amis qui m'ont soutenu tout au long de cette aventure académique. Leurs encouragements, leur collaboration et leur amitié ont été pour moi une source d'inspiration et de motivation.

Je suis également reconnaissant envers ma famille pour leur soutien inconditionnel et leur encouragement tout au long de ce projet. Leurs encouragements m'ont permis de poursuivre et de terminer mon travail dans les délais impartis.

Enfin, je voudrais exprimer ma reconnaissance à *L'Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed* pour les ressources mises à ma disposition, y compris les équipements de laboratoire et la bibliothèque. Ces ressources ont été essentielles pour mener à bien ce projet.

Je suis honoré et reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de mener à bien ce projet de recherche et je suis fier du travail accompli. Encore une fois, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de pres ou de loin à la réussite de ce projet.

Table des matières

Dédicaces	
Remerciement	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Abstract	

CHAPITRE 01 : Généralités

I. INTRODUCTION.....	1
II. CADRE GEOGRAPHIQUE.....	3
A. Situation générale de la chaîne d'Ougarta.....	3
B. Situation géographique du secteur d'étude.....	3
III. CADRE GEOLOGIQUE.....	4
A. Aperçu lithostratigraphique	5
IV. LES NODULES.....	9
A. Généralités	9
B. Etat de connaissance sur les nodules polymétallique de type Ferromanganèse	9
1. Introduction.....	9
2. Distribution	9
3. Mécanisme de formation.....	10
3.1. Croûtes et nodules hydrothermal.....	11
3.2. Croûtes et nodules hydrogénétique	11
3.3. Nodules d'origine diagenétique	12
V. HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LES TERRAINS DU DEVONIEN DES MONTS D'UGARTA	15

CHAPITRE 02 : Description Lithologique Et Méthodes d'Analyse

I. INTRODUCTION.....	18
II. DESCRIPTION DE LA COUPE.....	18
1. Horizon inférieur d'argiles à nodules noirâtres	18
2. Horizon médiane argilo-silteux	18
3. Horizon supérieur argileux à quelques passées de calcaire noduleux et silts.....	19
III. DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS.....	21
IV. MATERIELS ET METHODES.....	22
V. METHODES DE CARACTERISATION.....	24
1. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX).....	24
2. Caractérisation par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	24
3. Caractérisation par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)	25
4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR).....	25

CHAPITRE 03 : Caractérisation Géochimique Des Nodules

INTRODUCTION.....	27
I. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX).....	27
1. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du premier nodule (N01).....	27
2. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du deuxième nodule (N02).....	29
3. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du troisième nodule (N03)	31
4. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) de l'argile (BN)	33
II. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF).....	34
1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) du premier nodule (N01)	34
2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) du deuxième nodule (N02)	36
3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) du troisième nodule (N03).....	38
III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE A RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX).....	40

IV. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X (FRX).....	40
V. CONCLUSION DE L'ENSEMBLES DES ANALYSES.....	42
VI. INTERPRETATION GEOLOGIQUE.....	42
VII. INTERET ECONOMIQUE.....	46
CONCLUSION GENERALE.....	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Liste des figures

Fig. 1 : Situation géographique des Monts d'Ougarta (Fabre, 1976, Hervouet et Duee, 1996).	3
Fig. 2 : Cadre géographique du secteur d'étude (Ouali Mehadji et al., 2004).	4
Fig. 3 : Carte géologique de la Chaîne d'Ougarta et colonne synthétique	5
Fig. 4 : Succession lithostratigraphique du Dévonien supérieur de Marhouma (Abbache et al., 2019, Tidjini Latefa., 2021).	8
Fig. 5 : Illustration schématique des processus biotiques et abiotiques qui montre l'oxydation et la réduction du Mn dans les gisements minéraux de type hydrogénétique, hydrothermal et diagenétique.	12
Fig. 6 : Les voies de dégradation de la matière organique dans les sédiments marins, associé au profils chimiques des eaux interstitielles qui reflétant la distribution verticale des processus dominants de minéralisation (Bertrand et al., 2015).	14
Fig. 7 : Liste des figures et des symboles utilisés	17
Fig. 8 : La Falaise qui présente une partie Famennien VI où la coupe été levée.	19
Fig. 9 : Colonne lithostratigraphique de la Formation des Argiles de Marhouma (Famennien VI)	20
Fig. 10 : Les différentes tailles et formes des nodules collectés (règle graduée en cm).	21
Fig. 11 : Figure montre deux types de nodules, (A) nodule qui présente un noyau (N) irrégulier entouré une partie intérieure de croûte rougeâtre (P.I), cette dernière présente des taches (T), de même couleur avec la croûte extérieure (C). Le nodule (B), sans noyau composé par une partie intérieure jaunâtre (P.I), et une croûte extérieure (C).	22
Fig. 12 : Argile jaunâtre prélevée autour des nodules.	22
Fig. 13 : Les différents échantillons étudiés.	23
Fig. 14 : Analyse par (DRX) du premier nodule (N01) des échantillons Ex01, In01 et Noy01.	28
Fig. 15 : Histogramme de l'évolution des phases du nodule 01(de l'exterieure vers le noyau)	29
Fig. 16 : Analyse par (DRX) du deuxième nodule (N02) des échantillons Ex02, In02 et Noy02.	30
Fig. 17 : Histogramme de l'évolution des phases du deuxième nodule (de l'extérieur vers le noyau).	31
Fig. 18 : Analyse par (DRX) du troisième nodule (N03) des échantillons Ex03 et In03.	32

Fig. 19 : Histogramme de l'évolution des phases du troisième nodule (de l'extérieur vers le noyau).....	33
Fig. 20 : Analyse par (DRX) de l'argile (BN).....	33
Fig. 21 : Spectres IRTF du premier nodule (N01) des échantillons Ex01, In01 et Noy01.....	35
Fig. 22 : Spectres IRTF du deuxième nodule (N02) des échantillons Ex02, In02 et Noy02...	37
Fig. 23 : Spectres IRTF du troisième nodule (N03) des échantillons Ex03, In03.	39
Fig. 24 : Modèle de formation des nodules.....	46

Liste des tableaux

Tabl. 1 : La dénomination des échantillons analysés.	23
Tabl. 2 : Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nodules entiers.	40
Tabl. 3 : Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de chaque partie des nodules étudiées.....	41
Tabl. 4 : composition moyenne des nodules polymétalliques dans cinq champs de nodules..	47

Résumé

Dans les Monts d'Ougarta (faisceau de la Saoura), des nodules noirs récoltés dans les argiles de la Formation de Marhouma (Famennien VI) sont étudiés pour une caractérisation géochimique. En effet, ces nodules sont coupés en trois sections (Noyau, Partie Intérieure, Partie Extérieure), puis ont été caractérisés par différentes méthodes telles que la spectroscopie (XRF), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats montrent que la croûte externe de ces nodules est principalement constituée d'oxyhydroxide fer-manganèse mixte, où ces ions métalliques sont à l'état d'oxydation +III. La partie interne et le noyau sont principalement constitués de quartz, de calcite et/ou de fluorapatite. L'analyse par FRX a montré que ces nodules contiennent, en plus de fer et du manganèse, des métaux tels que le cobalt, le cuivre et le nickel, ainsi que des terres rares telles que l'yttrium et le scandium. L'analyse infra-rouge a montré la présence d'eau de structure et de traces de matière organique.

Grâce à ces résultats et par comparaison avec des travaux antérieurs et récents, nous avons proposé l'origine et le mode de formation de ces nodules. Ils se sont principalement formés par précipitation hydrogénétique, avec en arrière-plan une contribution des eaux interstitielles des sédiments environnants. Cependant, leur forte diagenèse a entraîné des transformations minéralogiques qui ont donné naissance à des minéraux tels que la todorokite, l'hématite et la goethite à différents niveaux.

Abstract

In the Ougarta Mountains (within the Saoura Basin), black nodules collected from the clays of the Marhouma Formation (Famennian VI) are being studied for geochemical characterization. These nodules are divided into three sections (Core, Inner Part, Outer Part) and have been characterized using various methods such as spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The results indicate that the outer crust of these nodules is primarily composed of mixed iron-manganese oxyhydroxides, where these metallic ions are in the +III oxidation state. The inner part and core consist mainly of quartz, calcite, and/or fluorapatite. XRF analysis has revealed that these nodules contain, in addition to iron and manganese, metals such as cobalt, copper, and nickel, as well as rare earth elements such as yttrium and scandium. Infrared analysis has shown the presence of structured water and traces of organic matter.

Based on these results and through comparison with previous and recent studies, we have proposed the origin and mode of formation of these nodules. They primarily formed through hydrogenetic precipitation, with a background contribution from the interstitial waters of the surrounding sediments. However, their strong diagenesis has resulted in mineralogical transformations, giving rise to minerals such as todorokite, hematite, and goethite at different levels.



Chapitre 01

Généralités

I. INTRODUCTION

Depuis plusieurs décennies, les nodules polymétalliques ferromanganifères ont suscité un intérêt grandissant en raison de leur potentiel en tant que source de métaux (Hein *et al.*, 2020). En effet, ces nodules polymétalliques observés dans les différents océans (Atlantique, Pacifique, Indien) représentent une ressource pour de nombreux métaux tels que Fe, Mn, Ni, Co, Cu et REE (éléments de terres rares). Leur exploitation à l'échelle industrielle a été stimulée par le besoin de métaux critiques pour soutenir les populations croissantes, l'urbanisation, les applications de haute technologie et le développement d'une économie de l'énergie verte (Hein *et al.*, 2020).

En Algérie, ces nodules et enrochements ont été observés dans la formation des "Argiles de Marhouma" depuis plus d'un siècle et identifiés à priori comme des éléments noduleux calcaires. En 2018, Ouali Mehadji *et al.* (2018), puis Tidjini Latifa en 2021 (mémoire de master 2021) les ont identifiés comme étant des nodules formés à base de bitume. Cependant, aucune analyse physico-chimique n'a été à notre connaissance effectuée jusqu'à présent sur ces nodules alors que leur aspect extérieur indique qu'ils pourraient contenir fort probablement des ressources significatives en métaux et en terres rares. La découverte d'indice à potentiel minier à partir des contenus de ces nodules, dans la formation des Argiles de "Marhouma", ouvrira certainement de nouvelles perspectives pour l'étude de la géologie régionale et la compréhension de l'histoire géologique de cette région du Sahara algérien.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude menée dans ce projet de fin d'études de Master/ GBS. Afin de mieux comprendre l'origine et la formation des nodules des «"Argiles de Marhouma"». La caractérisation est réalisée par une combinaison de techniques d'analyse physico-chimiques telles que la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse par microsonde (EDX). Les résultats de cette étude permettront de mieux déterminer les composants chimiques et leurs teneurs.

A cet effet, le présent mémoire est structuré en trois chapitres :

1. Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous abordons la situation géographique du secteur d'étude et le cadre géologique de la région étudiée. Nous présentons également des généralités sur les nodules polymétalliques de type ferromanganèse, ainsi qu'un aperçu l'historique des travaux géologiques sur les terrains des Monts d'Ougarta.

2. Le deuxième chapitre est réservé à la description de la coupe lithologique levée par Tidjini Latifa (2021), ainsi qu'à la description macroscopique des échantillons prélevés (par Ouali Mehadji Aek). Nous détaillons également les techniques et méthodes utilisées lors de cette étude, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique retenues pour analyser les échantillons.
3. Le troisième chapitre est consacré aux résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur les échantillons prélevés et leurs interprétations. Enfin, nous concluons ce chapitre en résumant les résultats obtenus et leur importance dans la compréhension de la genèse des nodules polymétalliques de type Ferromanganèse.

II. CADRE GEOGRAPHIQUE

A. Situation générale de la chaîne d'Ougarta :

La partie nord occidentale de la plateforme saharienne est formée par une succession de chaînes orientées NW-SE, connues sous le nom des Monts d'Ougarta. Ces derniers sont situés à 250 km au Sud de la ville de Béchar. Ces reliefs s'étendent sur environ 450 km de longueur et 250 km de largeur, limités au Nord par la Hamada du Guir, au Nord-Est par le Grand Erg Occidental et au Nord-Ouest par le Kem Kem et la Hamada du Draa, au Sud-Est, par le Touat et au Sud-Ouest par l'Erg Iguidi et Erg Chech (**Fig.1**).

Les Monts d'Ougarta sont subdivisés en deux faisceaux distincts : le faisceau de la Saoura et celui de la Daoura, séparés par Erg Er-Raoui.

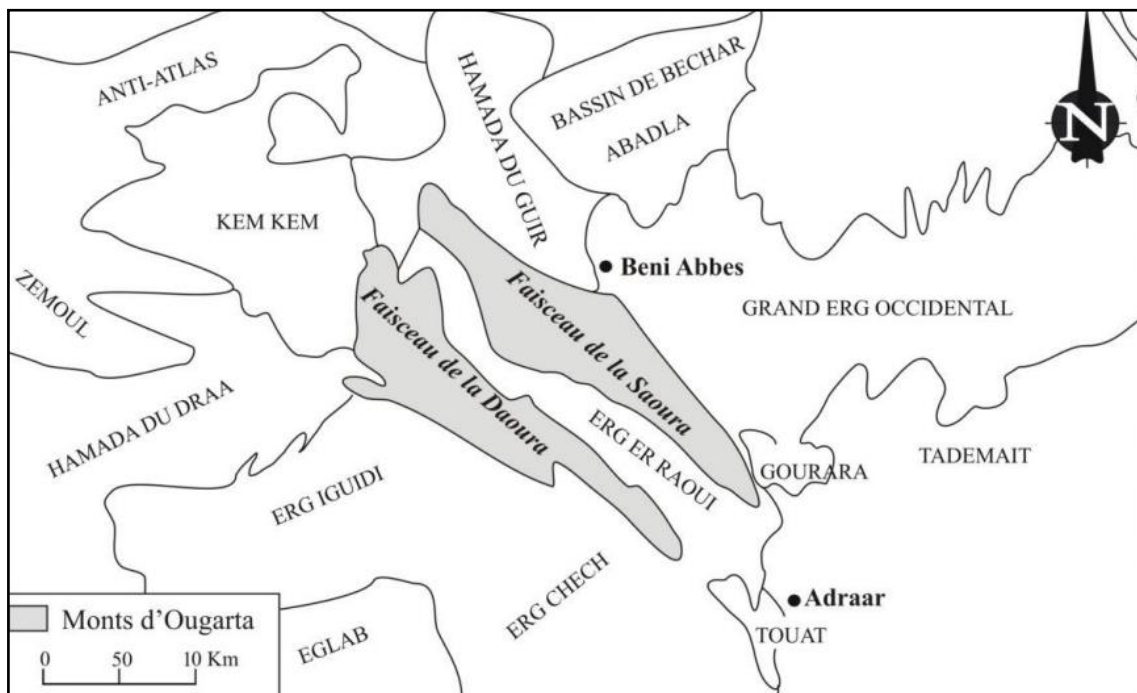


Fig. 1 : Situation géographique des Monts d'Ougarta (Fabre, 1976, Hervouet & Duee, 1996).

B. Situation géographique du secteur d'étude :

Le secteur d'étude se localise dans le faisceau de la Saoura, près de la localité de « Marhouma » (**Fig. 2**), à 30 km au Sud de la ville de Béni-Abbès. La région de Marhouma est limitée à l'Ouest par Dj. Djabroun et par la RN 6, reliant Béni-Abbès à Adrar.

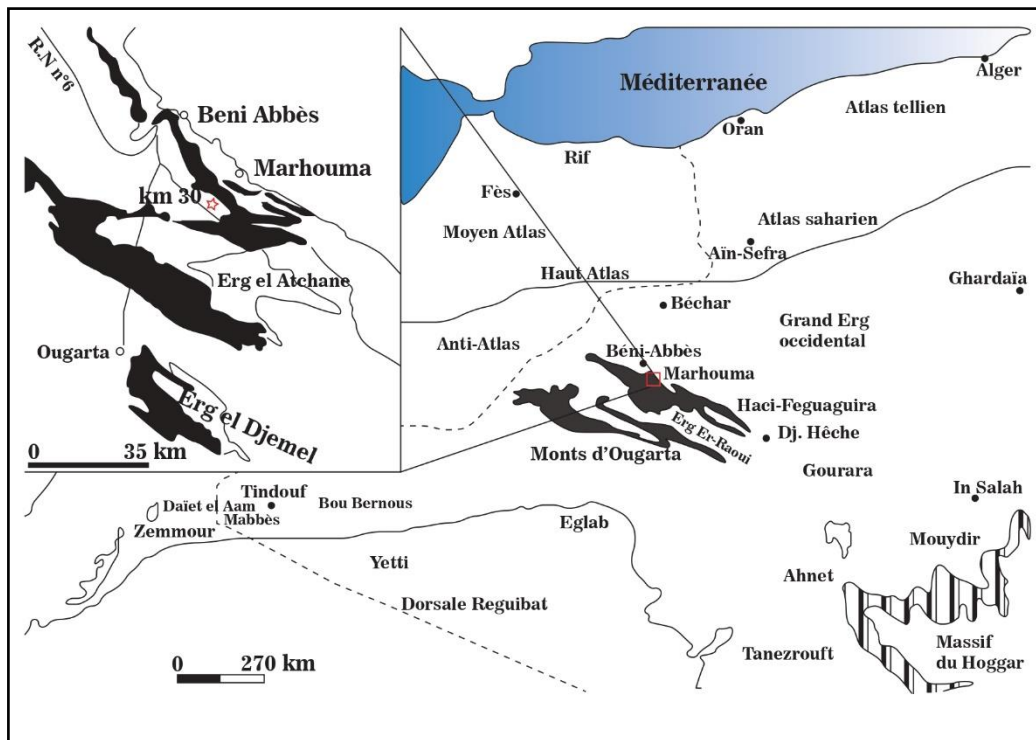


Fig. 2 : Cadre géographique du secteur d'étude (Ouali Mehadji *et al.*, 2004).

III. CADRE GEOLOGIQUE

Les monts d'Ougarta constituent est une chaîne chevauchante à faible raccourcissement (14%), formée par de nombreuses formations paléozoïques, mésozoïque, et cénozoïque. Les terrains du paléozoïque sont plissés, et très affectées par l'orogénèse hercynienne (Hervouet & Duee, 1996).

Le bassin ougartien constitue une zone mobile aulacogène (Donzeau, 1974 ; Colomb & Donzeau, 1974), comportant une couverture sédimentaire, allant du Cambrien au Carbonifère, qui repose sur un socle volcano-sédimentaire (**Fig.3**), d'âge précambrien (Donzeau, 1971 ; Fabre, 1976 ; 2005).

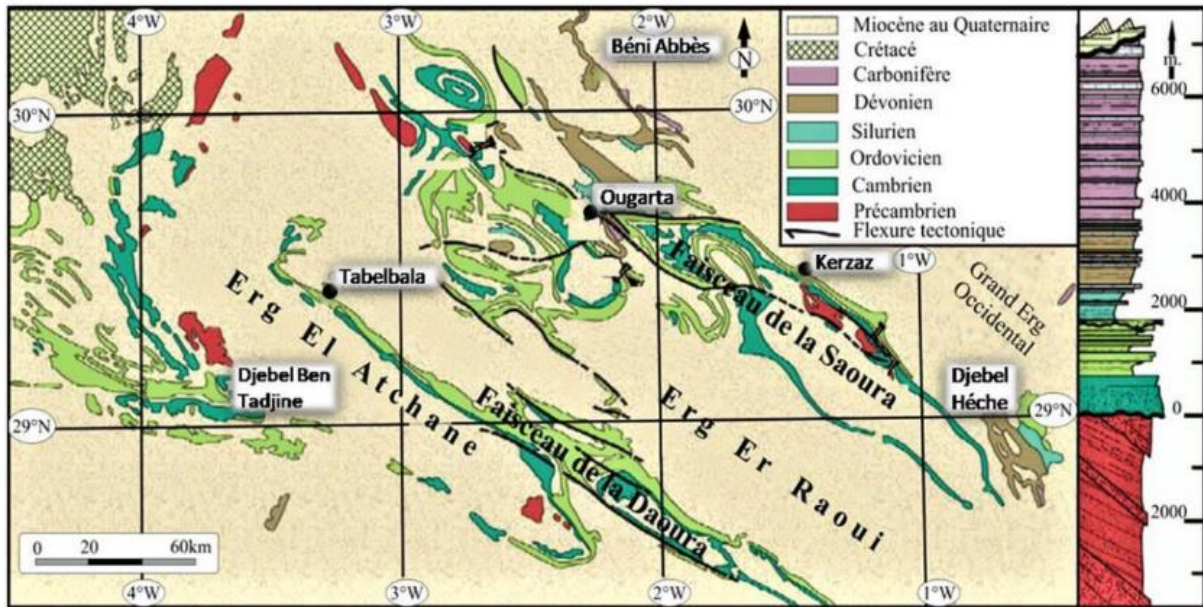


Fig. 3 : Carte géologique de la Chaîne d'Ougarta et colonne synthétique

A. Aperçu lithostratigraphique

1. Le Précambrien :

Les chaînes Ougartiennes comportent un socle de nature volcanique et volcano-sédimentaire du Précambrien supérieur qui affleure aux cœurs des anticlinaux (Chikhaoui, 1974).

2. Le Paléozoïque :

Les séries sédimentaires du paléozoïque sont bien développés au niveau de la plateforme saharienne, représentées généralement par une succession de roches silico-clastiques, à rares intercalations calcaires.

2.1. Le Cambrien :

Le Cambrien représenterait certaines coulées rhyolitiques en concordance et d'autres en discordance sur les grès d'Ougarta. Le Cambrien est mal caractérisé à cause de l'absence de marqueurs biostratigraphiques, et est constitué par un ensemble détritique, représenté par la Formation d'Aïn Néchéa (Compagnies Pétrolières, 1964).

2.2. L'Ordovicien :

Selon Menchikoff (1952), l'Ordovicien apparaît dans la partie supérieure des « Grès d'Ougarta », où on distingue de bas en haut :

- Formation de Foum Tineslem (130 m), de nature argilo-gréseuse, glauconieuse à la base et argileuse au sommet.

- Formation de Kheneg- El- Aatene d'environ (200 m), formée par i) une série grésio-micacée à la base, ii) surmontée par une série quartzitique, iii) au sommet par un niveau mince ferrugineux.
- Formation de Foug Ez-Zeidiya (220 m); elle comprend une série argileuse à la base, un membre moyen à lentille de calcaire gréseux et une série argilo-gréseuse sommitale, se terminant par un niveau ferrugineux.
- Formation de Bou-M'haoud" (200 m), grésio-ferrugineuse à la base et argilo-gréseuse au sommet.
- Formation du Djebel Serraf" (250 m), formée par trois membres ; un membre inférieur conglomératique de Djebel Serraf, un membre médian argileux (argiles d'El Kseib) et un membre supérieur correspondant aux Grès du Ksar d'Ougarta.

2.3. Le Silurien :

Le Silurien est essentiellement argileux, et apparaît dans des dépressions synclinales (dépressions molles de Fabre, 1976 ; 2005), notamment au Nord du village d'Ougarta (Draa Oued Ali), au SE (Erg El Djemel) et au Sud-Ouest (Erg Chebbi).

2.4. Le Dévonien :

Le Dévonien est bien développé au centre des dépressions synclinales de la vallée de la Saoura, avec une estimation de 3000m d'épaisseur (Legrand, 1962-1977).

Le Dévonien inférieur est subdivisé en quatre formations lithologique, sous forme d'alternances argilo-gréseuse, intercalées par quelques passées décimétriques de calcaires bioclastiques (Legrand, 1962).

Le Dévonien moyen apparaît au-dessus des calcaires argileux du F.B.V (Ouali Mehadji *et al.*, 2004). Il est caractérisé par un ensemble argilo-calcaire à quelques passées de bancs minces, gréseux, constituant la majeure partie de la formation du "Cheffar El Ahmar".

Le Dévonien supérieur est représenté par le sommet de la Formation du Cheffar El Ahmar (Frasnien Ib), la Formation des Argiles de Marhouma ; et la Formation des grès de Marhouma, attribués au Famennien, sur environ 370 m d'épaisseur (**Fig. 4**).

La Formation des Agiles de Marhouma est subdivisée en trois membres : un membre inférieur de nature argileuse, de 115m d'épaisseur, à sphéroïdes décimétriques, calcaires, et une faune d'ammonoïdes pyriteuses, de petite taille (Allaire *et al.*, 2016) et de brachiopodes (Mottequin *et al.*,2015).

La partie médiane de cette formation est formée par des alternances argilo-calcaire de 70m d'épaisseur, essentiellement constituées de calcaires griottes.

Cette formation se termine par une alternance irrégulière de nature argilo-gréseuse d'environ 185m d'épaisseur (Mottequin *et al.*,2015).

Au-dessus de cette formation des argiles de Marhouma, repose une série gréseuse dite Formation des grès de Marhouma (Abbache *et al.*, 2019), équivalente à la "Formation de Ouarourout", attribuée au Strunien.

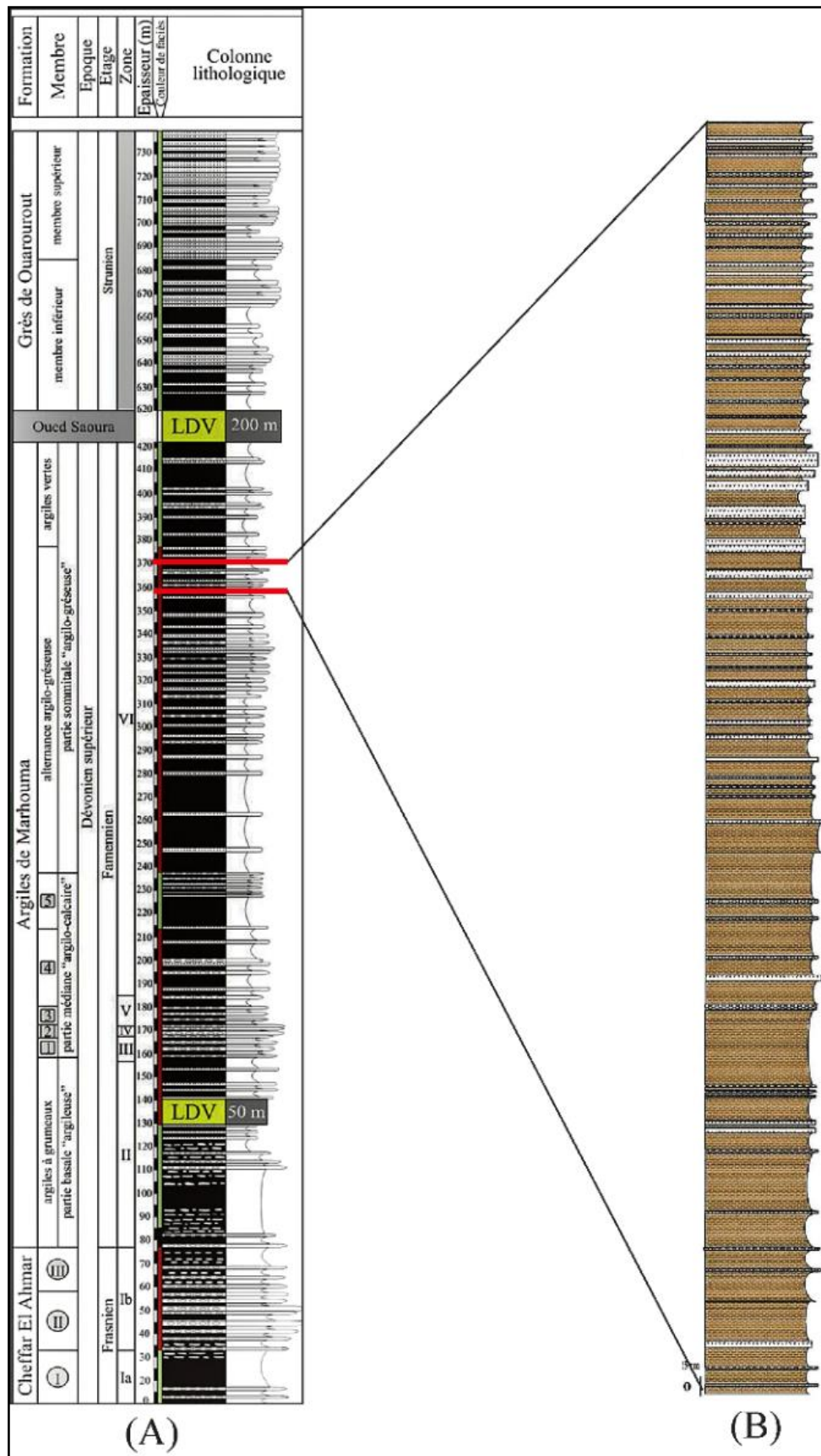


Fig. 4 : Succession lithostratigraphique du Dévonien supérieur de Marhouma (Abbache *et al.*, 2019, Tidjini Latefa., 2021) (Légende : Fig. 7).

IV. LES NODULES

A. Généralités :

C'est une masse sphérique à globuleuse, de diamètre centimétrique à décimétrique, qui par sa composition et/ou sa structure, se différencie de la roche encaissante, dans laquelle elle « baigne ». Dans les roches sédimentaires, les nodules varient selon leur structure (généralement concentrique), leur origine synsédimentaire (chimique, ou biochimique par cristallisation autour d'un test d'organisme encroûtant par exemple) ou diagénétique (précipitation post-dépôt). Parmi les nodules, les nodules calcaires sont les plus répandus, et les plus connus sont les nodules polymétalliques (à teneurs en Fe, Mn, Cr, Cu et autres éléments chimiques), cependant on rencontre aussi des nodules siliceux (accidents siliceux, comme les silex) et les nodules phosphatés.

B. Etat de connaissance sur les nodules polymétallique de type Ferromanganèse :

1. Introduction :

Les nodules polymétalliques de manganèse ont été découverts pour la première fois lors de l'expédition Britannique HMS en 1873, au sud-ouest de l'île de Ferro dans le groupe des Canaries (Murray & Renard, 1891).

Ce sont des concrétions rocheuses, formées de couches concentriques d'hydroxydes de fer et de manganèse autour d'un noyau. Le noyau peut être de taille microscopique et est parfois complètement transformé en minéraux de manganèse par cristallisation. Lorsqu'il est visible à l'œil nu, il peut s'agir d'un petit test (coquille), de microfossile (radiolaire ou foraminifère), d'une dent de requin phosphatée, de débris de basalte ou un fragment d'un ancien nodule (Halbach & Puteanus, 1988).

2. Distribution :

L'un des plus importants facteurs qui déterminent la répartition de ces nodules est le taux d'accumulation des sédiments associés aux nodules. En général, de faibles taux de sédimentation conduisent à de fortes concentrations de nodules à la surface des sédiments (Ewing *et al.*, 1971 ; Bonatti *et al.*, 1972). Les plus fortes concentrations de nodules se trouvent généralement dans des zones à argile rouge où les taux de sédimentation sont faibles, souvent de l'ordre de 1-3 mm/100 ans ou moins (Hays *et al.*, 1969 ; Opdyke & Foster, 1970). L'abondance des nodules n'est cependant pas restreinte à ces zones.

Un deuxième facteur important, qui détermine l'abondance et la distribution des nodules et des encroûtements dans les océans, est le temps disponible pour leurs accumulations. Il est probable que ce facteur soit largement lié aux taux d'expansion du plancher océanique. Par exemple, les roches jeunes ont des laminations minces d'oxydes de ferromanganèse, alors que les roches plus anciennes ont généralement des couches modérées à épaisses (Aumento *et al.*, 1969). Un troisième facteur important déterminant la distribution des nodules est la disponibilité de noyaux appropriés autour desquels les phases d'oxyde de ferromanganèse peuvent se développer.

3. Mécanisme de formation :

Les migrations de cations métalliques comme du fer et du manganèse de conditions moins oxydantes à des conditions plus oxydantes, dans l'environnement marin, contribuent à la formation de dépôts minéraux de Fe, Mn et Fe-Mn (Glasby, 2006). Cependant, le processus d'oxydation du Fe et du Mn et leur mécanisme de précipitation conduisent à la formation de croûtes et de nodules de ferromanganèse (Fe-Mn) dans différentes parties des océans (Useny *et al.*, 2004). Le site d'oxydation du Mn se produit principalement par des mécanismes biotiques et abiotiques (**Fig. 5**) impliquant les microbes, la matière organique, la lumière, les espèces réactives de l'oxygène et les surfaces minérales (Godwin *et al.*, 2020). La croissance des croûtes de Fe-Mn est également influencée par les courants océaniques et l'érosion. La croissance optimale de la croûte se produit à une amplitude de courant moyenne $<0,1$ m/s (Yeo *et al.*, 2019).

Les nodules sont formés soit par précipitation (**hydrothermale**), ou par précipitation directe à partir de l'eau ambiante du fond (**hydrogénétique**) ou de l'eau interstitielle (**diagénétique**), soit par un mélange de ces deux derniers processus (Klinkhammer *et al.*, 1982). D'autre part, les trois groupes sont classés en fonction des sources des éléments constitutifs (Bonatti *et al.*, 1972). Cette classification se base sur la composition chimique et minéralogique de chaque nodule, qui reflètent les conditions environnementales dans lesquelles les nodules se sont développés (Wegorzewski *et al.*, 2014; Koschinsky & Hein, 2017).

Cependant, les transformations minéralogiques secondaires peuvent également se produire au fil du temps (Wegorzewski & Kuhn, 2014 ; Blöthe *et al.*, 2015). En effet, en raison de la porosité élevée (jusqu'à 60 %) et de la perméabilité des nodules (Blöthe *et*

al., 2015), les eaux environnantes peuvent pénétrer les nodules et induire des changements si la chimie de l'eau change avec le temps.

3.1. Croûtes et nodules hydrothermaux :

Environ 90% du Mn introduit dans les océans ont une origine hydrothermale (Glasby 1988). Les dépôts de croûtes hydrothermales sont formés dans des conditions de haute température, de salinité appauvrie, de conditions réductrices à faible pH et de concentrations élevées de Mn et de Fe (Juniper & Tebo, 1995; Murton *et al.*, 2006).

Les dépôts hydrothermaux se précipitent directement à partir de solutions hydrothermales dans les zones à fort flux de chaleur tels que les dorsales médio-océaniques 250-5440 m, les bassins d'arrière-arc 50-3900 m, les failles inactives et les volcans de points chauds 638-1,260 m (Shterenberg *et al.*, 1990 ; Hein *et al.*, 1996; Eckhardt *et al.*, 1997 ; Glasby, 2006). Ils sont caractérisés par des taux de croissance élevés à extrêmement élevés (>1 000 mm /Ma-1) (Usui *et al.*, 1989 ; Glasby, 2006), formés par précipitations de minéraux de Mn-Fe-Si avec des compositions variables, contenant des oxydes de Mn purs et des oxydes de Fe presque purs, avec des concentrations très variables de la silice amorphe (Pelleter *et al.*, 2017). Ils sont appauvris en REE (éléments des terres rares) dont l'Yttrium en raison du taux de croissance plus rapide et de la teneur plus élevée en oxydes de Fe ou de Mn (Josso *et al.*, 2017). Les minéraux dominant dans les sources hydrothermales sont les oxydes de fer (riches en Si et Mn) et sulfures de fer, avec quelques interactions de silicates et de carbonates (Juniper & Tebo, 1995 ; Glasby, 2006).

3.2. Croûtes et nodules hydrogénétiqes :

Les nodules de Fe-Mn de type hydrogénétiqes sont formés par la précipitation d'éléments à partir de l'eau de mer. Ils se développent principalement dans les zones où les eaux sont riches en oxygène et où la sédimentation est faible (Verlaan & Cronan, 2021). La précipitation hydrogénétiqes de Mn et de Fe implique un processus inorganique, de chimie colloïdale et chimie de surface (Usui *et al.*, 1989 ; Halbach, *et al.*, 2008); Glasby *et al.*, 2008). Les laminations concentriques de type hydrogénétiqes se forment autour du noyau par précipitation de Mn et de Fe à partir d'eau de mer riche en oxygène (Koschinsky & Halbach, 1995). Les croûtes se forment généralement sur les hauteurs topographiques de monts sous-marins où les apports terrigènes, biogènes et volcanique sont très faibles (Usui & Someya, 1997), dans les zones à forte bio-

productivité ou détritiques, le long des marges continentales (Conrad *et al.*, 2017). Les couches hydrogéniques sont fortement enrichies en métaux traces tels que le Co (Hein *et al.*, 2013). Ce type de couche présente une surface et une porosité extrêmement élevées, favorisant une absorption très efficace des métaux traces à la surface des oxyhydroxydes de Fe et des oxydes de Mn (Koschinsky & Halbach, 1995 ; Koschinsky *et al.*, 2010b).

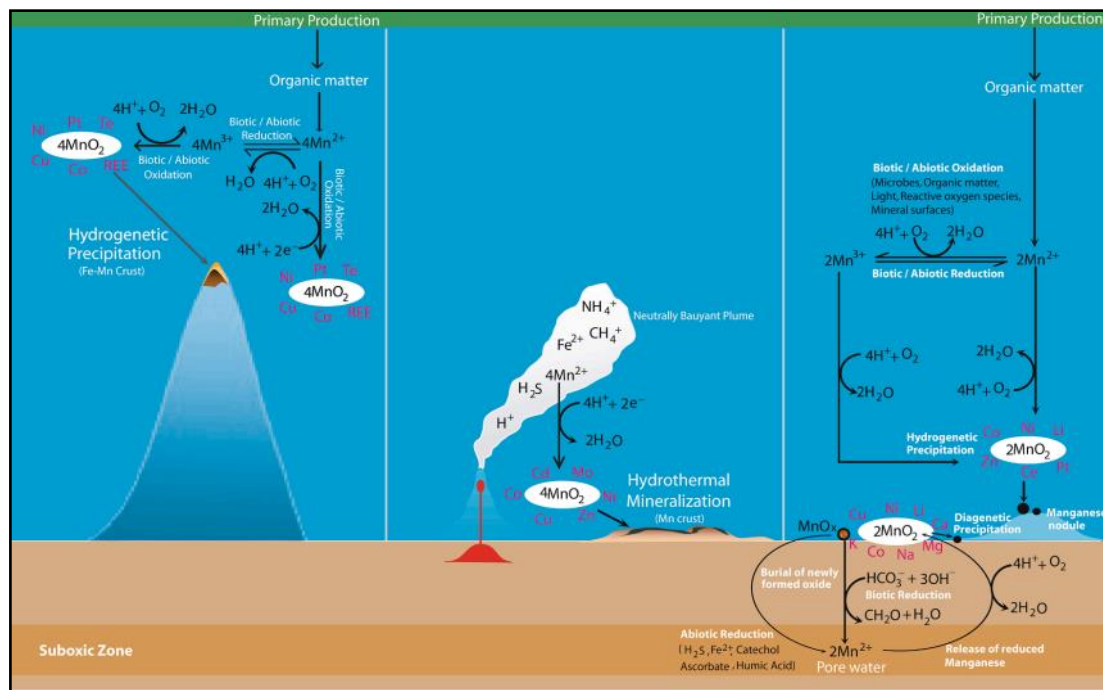


Fig. 5 : Illustration schématique des processus biotiques et abiotiques montrant l'oxydation et la réduction du Mn dans les gisements minéraux de type hydrogénétique, hydrothermal et diagenétique.

3.3. Nodules d'origine diagenétique :

Les nodules de type diagenétique sont formés par diagenèse oxydique et suboxydique avec des éléments fournis par l'eau interstitielle des sédiments (Verlaan & Cronan, 2021). Le type de nodule formé par les conditions oxydiques se produisent dans des sédiments avec de l'oxygène $> 5 \mu\text{mol/litre}$ (Hein & Koschinsky, 2014) et avec des concentrations suffisantes de matière organique (Takematsu *et al.*, 1989), par apport aux nodules qui se forment dans des conditions suboxydiques qui sont caractérisés par une concentration en oxygène nulle.

La séquence diagenétique est contrôlée par l'oxydation de la matière organique à travers une séquence de réactions redox avec différents accepteurs d'électrons. Bien

que la dégradation de la matière organique soit effectuée presque exclusivement par des bactéries, les microorganismes acquièrent de l'énergie pour leur métabolisme grâce à ces réactions (Stumm & Morgan, 1981 ; Chester & Jickells, 2012).

Heller *et al.* (2018) ont documenté la présence de nodules enfouis jusqu'à 10 m de profondeur dans les sédiments. Les auteurs ont distingué ; i) des nodules enfouis à faible profondeur (nodules de subsurface ; <100 cm) actuellement, dans des conditions oxydantes et ii) des nodules enfouis à plus grande profondeur (nodules profondément enfouis ; >500 cm) actuellement, dans des conditions suboxydantes. La séquence commence par la réaction de la matière organique avec l'oxygène dissous, sous forme de respiration en aérobie (**Fig. 6**). Les organismes aérobies utilisent l'oxygène dissous provenant des eaux sus-jacentes ou des eaux interstitielles pour oxyder la matière organique (Galoway & Bender, 1982).

Cette réaction conduit à la formation de nitrate et est également appelée "nitrification", étant donné que >90% de la matière organique qui atteint le fond marin est dégradée par sa réaction avec l'O₂, car l'oxygène est considéré comme l'oxydant primaire (Chester & Jickells, 2012). Lorsque l'oxygène dissout s'épuise, après une consommation suffisante, la décomposition de la matière organique peut se poursuivre dans des conditions d'anaérobies, en utilisant des oxydants secondaires [diagenèse suboxydante]. Si le niveau d'oxygène dissout tombe à ~5% de la concentration de saturation, le nitrate devient l'accepteur d'électrons "dénitrification", car les conditions suboxydantes sont caractérisées par une concentration en oxygène faible, voire nulle (<5 mol/l O₂/l; Hein & Koschinsky, 2014). Sous ces conditions suboxydantes, le Mn⁴⁺ se réduit mais aucune réduction du Fe³⁺ ne se produit.

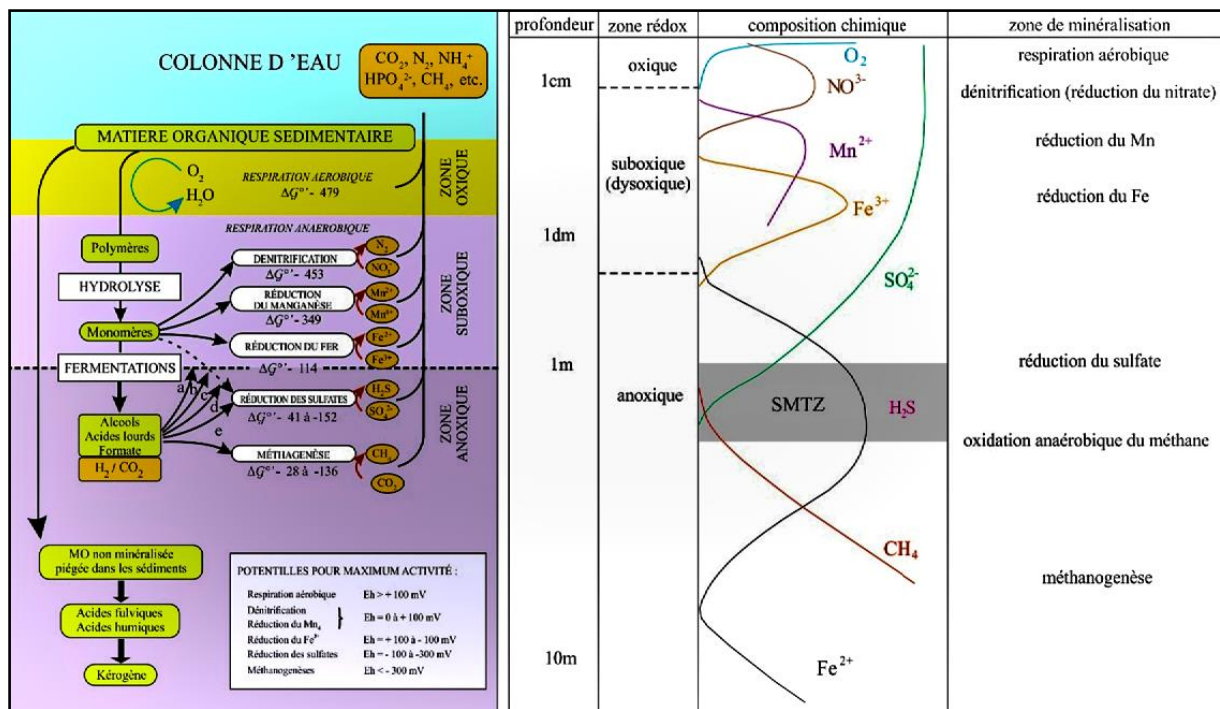


Fig. 6 : Les voies de dégradation de la matière organique dans les sédiments marins, associés aux profils chimiques des eaux interstitielles reflétant la distribution verticale des processus dominants de minéralisation (Bertrand *et al.*, 2015).

Les structures de croissances dans les conditions suboxique sont formées par la précipitation de métaux à partir de l'eau de mer suboxique proche du fond et/ou de l'eau de porosité des sédiments (Halbach *et al.*, 1988 ; Koschinsky & Halbach, 1995 ; Wegorzewski & Kuhn, 2014).

Les nodules enfouis dans la colonne de sédiments sont différents de ceux de surface par l'occurrence de structures de croissances de la lamine individuelle ainsi que par leurs compositions chimiques (Heller *et al.*, 2018). Par rapport aux nodules de surface, les nodules enfouis sont appauvris en Ni, Zn, Mo et Li alors qu'ils sont enrichis en Co, W, et Te. Les éléments Mn, Cu, V et Ba ont à peu près la même concentration dans les deux types de nodules (Heller *et al.*, 2018), et cela dépend aussi de type d'argile où les nodules sont formés.

V. HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LES TERRAINS DU DEVONIEN DES MONTS D'OUGARTA

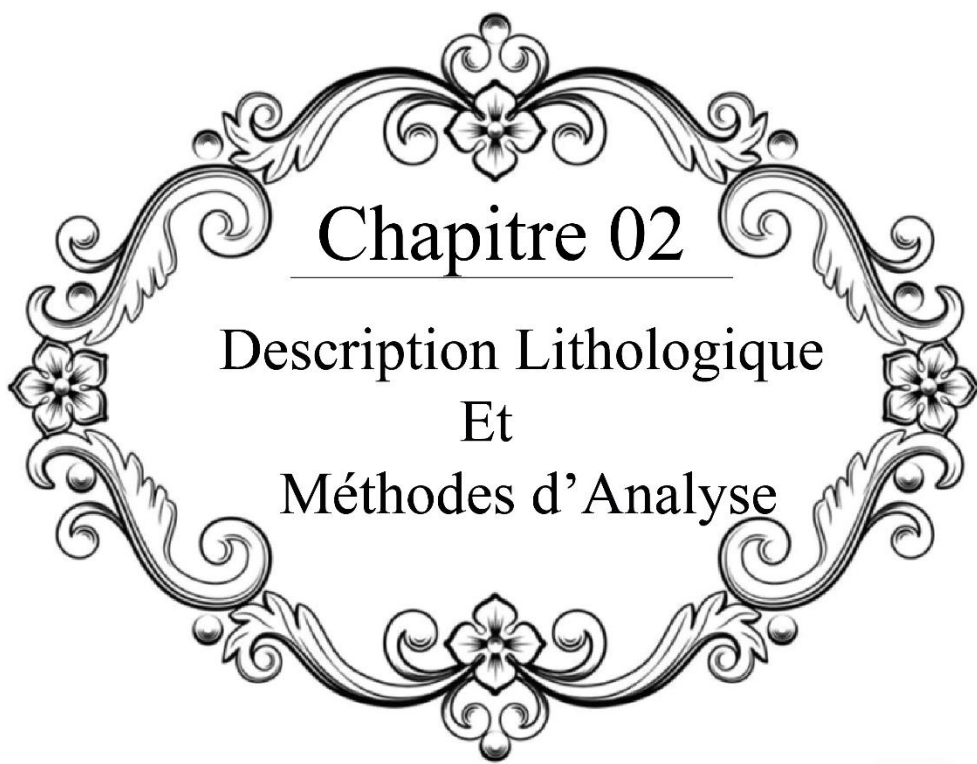
Dans la zone nord occidentale du Sahara Algérien, les premiers travaux ont été réalisés par Rolland (1886) qui a préparé la première carte sans délimiter les étages chronostratigraphiques. Entre (1903 et 1906), Haug et Gauthier ont lancé des travaux dans la chaîne de la Saoura, et signalent la présence de terrains du Dévonien. Le Dévonien supérieur a été attribué à la chaîne de la Saoura et d'Ougarta par Haug en (1906), à travers la faune récoltée par Gauthier dans la même année.

Entre 1930 et 1933, Menchikoff a identifié les grandes unités stratigraphiques des Monts d'Ougarta. Petter (1959) étudia les Goniatites du Dévonien supérieur de la Saoura. Menchikoff *et al.* (1952) ont publié une étude systématique des Monts d'Ougarta dans une monographie.

Des travaux sont consacrés principalement sur les terrains siluro-dévonien entre 1952 et 1967, par Poueyto (1952), Gomez-Silva *et al.* (1963), Bastien *et al.* (1965), Massa *et al.* (1965), Bastien (1967) dans le projet « Oued Namous ».

En 1972, un groupe de géologue russes en établie une étude stratigraphique sur toute la plateforme saharienne algérienne avec objectif la recherche de gaz et de pétrole dans les terrains du Paléozoïque. Maâche (1987) a réalisé une étude lithostratigraphique et paléogéographique des séries du Dévonien d'Ougarta. Boumendjel *et al.* (1997) ont réalisé des études chronostratigraphiques sur la chaîne de l'Ougarta.

Plusieurs travaux sont réalisés entre 1980 et 2000, où on peut citer : ceux de, Casier (1982 ; 1985 et 1986), Göddertz (1987), Hervouet & Duee (1996) et Benhamou *et al.* (2004). Dans ces dernières vingtaines d'années, plusieurs travaux de recherches lancées par des chercheurs de l'Université d'Oran (actuellement Univ. Oran 2), dans le cadre de la formation de Masters et de recherches Magisters et Doctorants, dans la région de l'Ougarta pour des études paléontologiques, sédimentologiques, stratigraphiques, pétrographiques et structurales, et sujets de plusieurs publications (Ouali Mehadji *et al.*, 2004 ; 2011 ; 2012 ; Bendella & Ouali Mehadji, 2014 ; Khaldi *et al.*, 2015 ; Mottequi *et al.*, 2015 ; Cronier *et al.*, 2015 ; Mahboubi *et al.*, 2015 ; Mekkaoui *et al.*, 2015 ; Abbache *et al.*, 2019 ; Limam *et al.*, 2021). Des recherches sont publiées aussi par l'Université d'Alger dans le bassin d'Ougarta et dans le cadre de préparation de mémoires de fin d'étude et de thèses de Doctorats (Ait-Ouali *et al.*, 2006 ; Hamdidouche, 2009).

A decorative, ornate frame with floral and scrollwork motifs, enclosing the chapter title and subtitle.

Chapitre 02
Description Lithologique
Et
Méthodes d'Analyse

Légende:

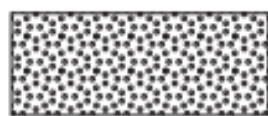
Faciès sédimentaires:



Argile



Silt



Calcaire noduleux

Figures sédimentaires:



Lamination horizontal



Litage de ride

Fig. 7 : Liste des figures et des symboles utilisés.

I. INTRODUCTION

Nous présentons ici une brève description de la coupe du Famennien VI de Marhouma, en complément de la coupe étudiée par Tidjini (2021). La coupe fait environ 12 m d'épaisseur, comprenant une alternance fine de silts et d'argiles avec des horizons de nodules.

Le but est d'effectuer des analyses physico-chimiques, avec un bref descriptif des méthodes de caractérisations utilisées et les conditions d'analyses, pour pouvoir déterminer la nature et le mode de formation de ces nodules.

II. DESCRIPTION DE LA COUPE

La coupe a été levée dans la formation de Marhouma, le membre argilo-gréseux (Famennien VI, Strunien) (**Fig. 8**). Il s'agit d'une alternance entre un faciès argileux, de couleur verdâtre, d'aspect schisteux, et des passées de lits de silts à laminations horizontales, parfois à laminations de rides de courants. Ces argiles renferment aussi des nodules libres (2 à 8 cm) et d'autres coalescentes, de couleur noire.

La coupe est subdivisée en trois horizons (**Fig. 9**) :

1. Horizon inférieur d'argiles à nodules noirâtres (7m).
2. Horizon médian argilo-silteux (2m).
3. Horizon supérieur argileux à quelques passées de calcaire et silts (3m).

1. Horizon inférieur d'argiles à nodules noirâtres (7m) :

Il correspond à des argiles de couleur jaunâtre avec un aspect en feuillet, intercalé par des passées de quelques bancs de silts d'épaisseur centimétriques (2 à 5 cm), et des bancs calcaires noduleux de couleur noirâtres d'épaisseur centimétrique (3 à 5 cm), surmontée par une combe d'argile noirâtre d'aspect schisteux à des passées de bancs noduleux.

2. Horizon médian argilo-silteux (2m) :

Cet horizon montre une succession de bancs de silts de couleur jaune où l'interface des bancs silteux apparaît des laminations horizontales (A). Ces bancs sont séparés entre eux par une discontinuité de type joint argileux. Les bancs silteux sont intercalés par quelques bancs de calcaire noduleux où on a distingué des rides de courants (B).



Fig. 8 : La Falaise du Famennien VI (coupe étudiée).

3. Horizon supérieur argileux à quelques passées de calcaire noduleux et silts (3m) :

Elle est constituée d'argile jaune-olive, feuilletée, d'un mètre d'épaisseur. La partie supérieure de l'horizon se termine par une masse de deux mètres d'épaisseur d'argile noirâtre, à lits de silts (2 à 4 cm) plus fréquents, et de nodules de couleur noirâtre ne dépassent pas les 3 cm de diamètre.

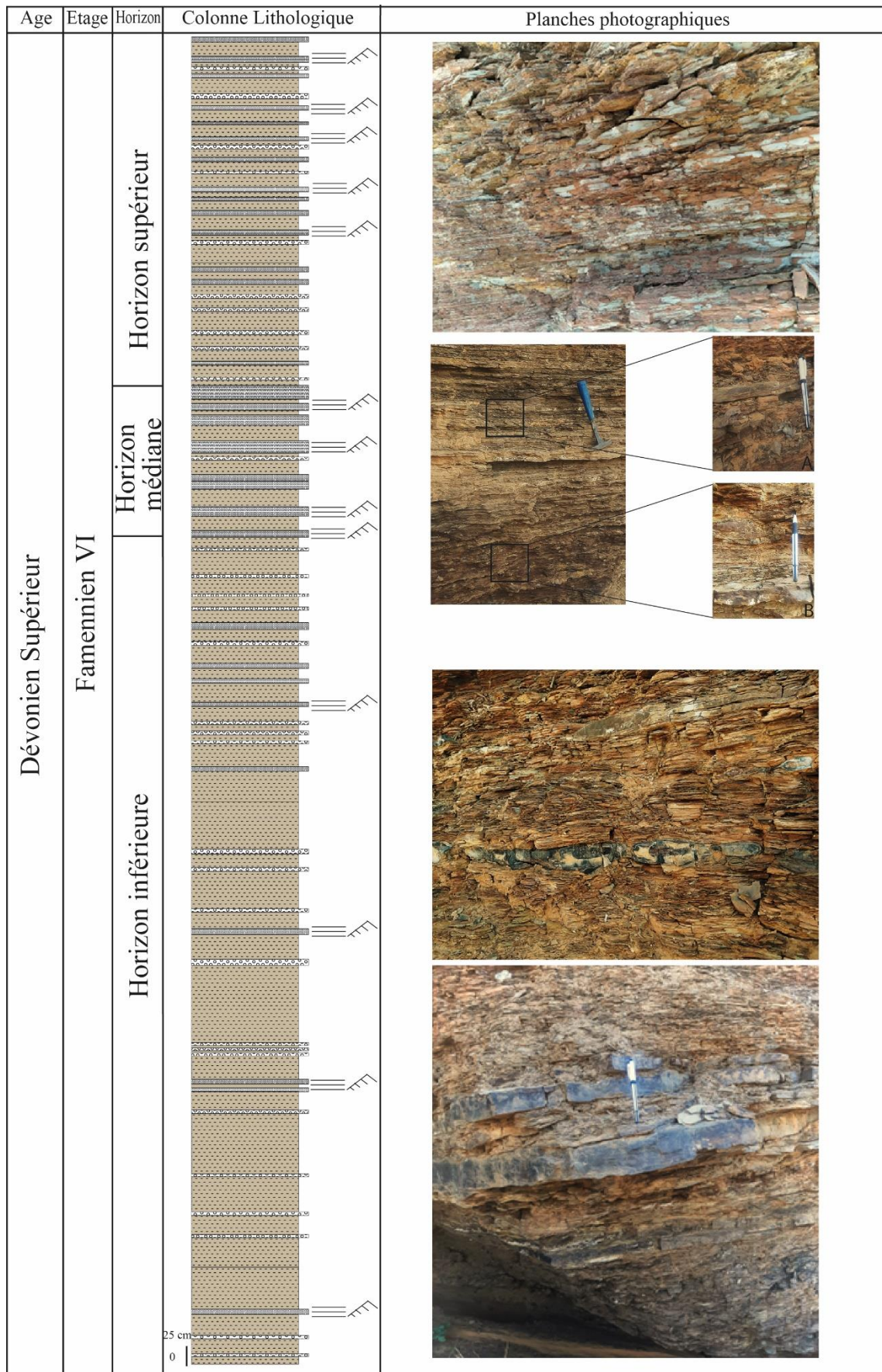


Fig. 9 : Colonne lithologique de la Formation des Argiles de Marhouma (Famennien VI)

III. DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

Les nodules collectés dans différents horizons présentaient des tailles entre 3 à 8 cm (**Fig. 10**), de forme généralement sphéroïdale ou ellipsoïdale, parfois irrégulières, et des surfaces différentes, avec deux types de surfaces extérieures de la croûte ; lisses, régulières et les autres à surfaces grossières.



Fig. 10 : Les différentes tailles et formes des nodules collectés (règle graduée en cm).

Les nodules présentent une croûte de couleur noirâtre, avec i) une partie intérieure massive, de couleur rouge brique, caractérisée par l'absence de structures de croissance de la lamine (**Fig. 11 A**), et ii) un noyau, parfois absent (**Fig. 11 B**), mais dans la plupart des cas le noyau est bien visible, de couleur marron foncé, présentant des taches noires, de différentes formes.

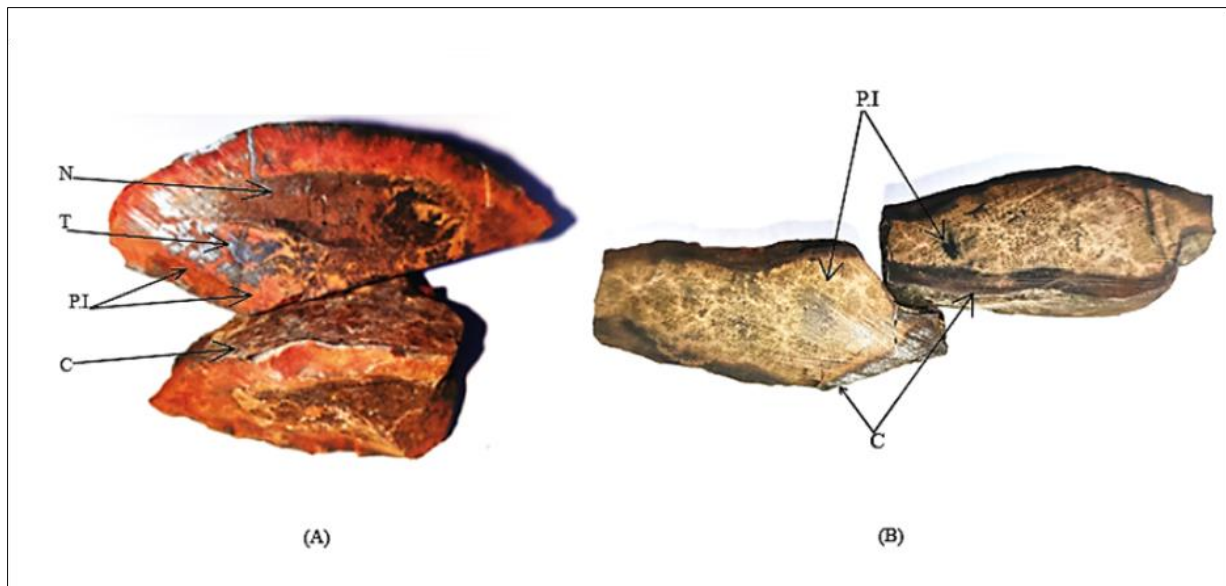


Fig. 11 : Figure montrant deux types de nodules, (A) nodule à noyau (N), irrégulier entouré d'une partie intérieure de croûte rougeâtre (P.I), avec des taches (T), de même couleur avec la croûte extérieure (C). Le nodule (B) sans noyau composé par une partie intérieure jaunâtre (P.I), et une croûte extérieure (C).

Les nodules collectés sont enveloppés par une boue sèche de couleur jaune à verdâtre (**Fig. 12**), de nature argileuse, cette boue prélevée en contact direct avec les nodules.



Fig. 12 : Argile jaunâtre prélevée autour des nodules.

IV. MATERIELS ET METHODES

Deux des trois échantillons de nodules de Fe-Mn récoltés de l'horizon inférieur de la coupe, levée dans la formation de Marhouma, sont découpés en trois parties (croûte, partie intérieure, noyau), et le troisième échantillon en deux parties (croûte, partie intérieure) en absence du noyau (**Fig. 13**).



Fig. 13 : Les différents échantillons étudiés.

Afin de permettre leur caractérisation microscopique, les échantillons découpés de chaque nodule ainsi que les nodules en entier sont broyés pour réduire la dimension des grains à une dimension assez fine (état de poudre) de l'ordre de quelques micromètres (**Fig. 13**). Cette opération a été réalisée manuellement à l'aide d'un mortier en verre pour éviter toute contamination métallique. Le but est de préparer des échantillons nécessaires, exploitables pour être caractérisés. Les nominations des échantillons sont données dans un Tableau (**Tabl. 1**). La boue sèche enveloppant les nodules est aussi broyée et mise sous forme de poudre très fine.

	Dénomination des Echantillons			
	Nodule Complet	Croûte (partie extérieure)	Partie intérieure	Noyau
Nodule1	N01	Ex01	In01	Noy01
Nodule 2	N02	Ex02	In02	Noy02
Nodule 3	N03	Ex03	In03	
Boue	BN			

Tabl. 1 : La dénomination des échantillons analysées.

V. METHODES DE CARACTERISATION

Les méthodes de caractérisation utilisées dans le présent travail ont pour but d'identifier les phases présentes dans les différentes parties des nodules étudiés et de déterminer leurs compositions chimiques, pour tenter de comprendre leur origine géologique.

Tous les échantillons du Tableau 1 sont caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques telles que la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par microsonde électronique par diffusion des rayons X (EDX), l'analyse par fluorescence X (FRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR).

1. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) :

C'est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés, elle s'applique sur des poudres, des échantillons en couches mince ou des échantillons massifs. Elle sert à détermination structurale de nouvelles phases cristallines et à l'identification des phases déjà connues seules ou dans mélange par comparaison des diffractogrammes de ces phases avec les fichiers PDF de la base de données internationale. Elle permet par ailleurs de déterminer le pourcentage des phases cristallines dans un mélange de phases.

Les diffractogrammes de poudre de tous les échantillons étudiés ont été enregistrés à 45kV et 40 mA sur un Goniomètre BRUCKER de type D8 Advance utilisant la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cuivre. Les expériences ont été conduites entre 5° et $90^\circ 2\theta$ avec pas de $0,01^\circ/\text{s}$.

2. Caractérisation par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) :

L'analyse par microanalyse EDX permet d'utiliser les rayons produits lors du bombardement de l'échantillon avec les électrons issus du microscope électronique à balayage pour identifier et déterminer localement la composition chimique des échantillons étudiés. Elle permet aussi de donner la cartographie et la distribution des différents éléments chimiques présents dans ces échantillons.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec une microsonde EDX de type Thermofischer Scientifique couplée à un microscope électronique à balayage de Type Prisma E. avant d'être analysés, les échantillons sont déposés sur un porte échantillon et fixé à l'aide d'un scotch à double face au carbone puis métallisés sous vide avec une cible or-palladium (Au-Pd).

3. Caractérisation par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La FRX est une méthode d'analyse spectroscopique de la matière, se basant sur le principe de la fluorescence des rayons X. C'est une méthode utilisée pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon sous forme liquide, massif ou poudre.

4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) :

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire.

A decorative floral frame with intricate scrollwork and four floral motifs at the top, bottom, left, and right. The text is centered within this frame.

Chapitre 03

Caractérisation Géochimique
Des Nodules

INRODUCTION :

Ce chapitre est consacré aux résultats d'analyses physico-chimiques, suivit par un commentaire des méthodes de caractérisations utilisées et les conditions d'analyses, pour pourvoir déterminer la nature et le mode de formation de ces nodules.

I. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX) :

Les diffractogrammes de poudre de rayons X des nodules N01, N02 et N03 sont donnés respectivement sur les figures 14, 16 et 18. A titre de rappel, pour les nodules N01 et N02, les diffractogrammes de de la croûte externe, de la partie intérieure et du noyau sont enregistrés, tandis que le nodule N03 ne contenant pas de noyau. Seuls ceux des croûtes externes et des parties intérieures sont réalisées. Ils sont présentés sur ces figures, ainsi que les fiches ASTM de références portant identification des différentes phases cristallines existantes dans les différentes parties des nodules étudiées et la composition centésimale de chaque phase.

1. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du premier nodule (N01) :

Comme la montre la (**Fig. 14**), la croûte extérieure du nodule N01 (Echantillon EX01) contient principalement du fer et du manganèse sous forme l'oxyde de fer et de manganèse (33,5%), du fer sous forme d'hématite (12,5%) et du manganèse sous forme de todorokite (7,8%). Cet échantillon contient aussi de la kaolinite (24,2%) et du quartz (22%).

La partie interne du nodule (Echantillon N01) est constituée essentiellement de la silice sous forme de quartz (58,8%), suivi par du clinochlore (24,8%) qui est un phyllosilicate de la famille des chlorites contenant du fer et du magnésium. Cette partie contient aussi de la fluorapatite (13,8%) et du fer sous forme d'hématite (2,5%).

Le noyau du nodule N01 (Noy01) est formé principalement de quartz (69,5%), suivi par la fluorapatite (15,6%), puis le clinochlore (9,5%) et la calcite (5,3%).

Pour comprendre L'évolution des pourcentages de chaque composent de la partie extérieure vers le noyau est donnée sur la (**Fig. 15**), où on a constaté que la concentration en quartz augmente lorsqu'on se dirige de la partie extérieure du nodule N01 vers son noyau. La concentration en hématite déminue dans le même sens et est absente dans le noyau, tandis que celle de fluorapatite, absente dans la partie externe du nodule, augmente. La concentration du clinochlore, absent dans la partie externe, diminue de la partie intérieure vers le noyau. L'oxyde mixte Fe-Mn, la kaolinite et la todorokite sont présents seulement dans la partie extérieure du nodule, tandis que la calcite est présente seulement dans le noyau et en faible quantité.

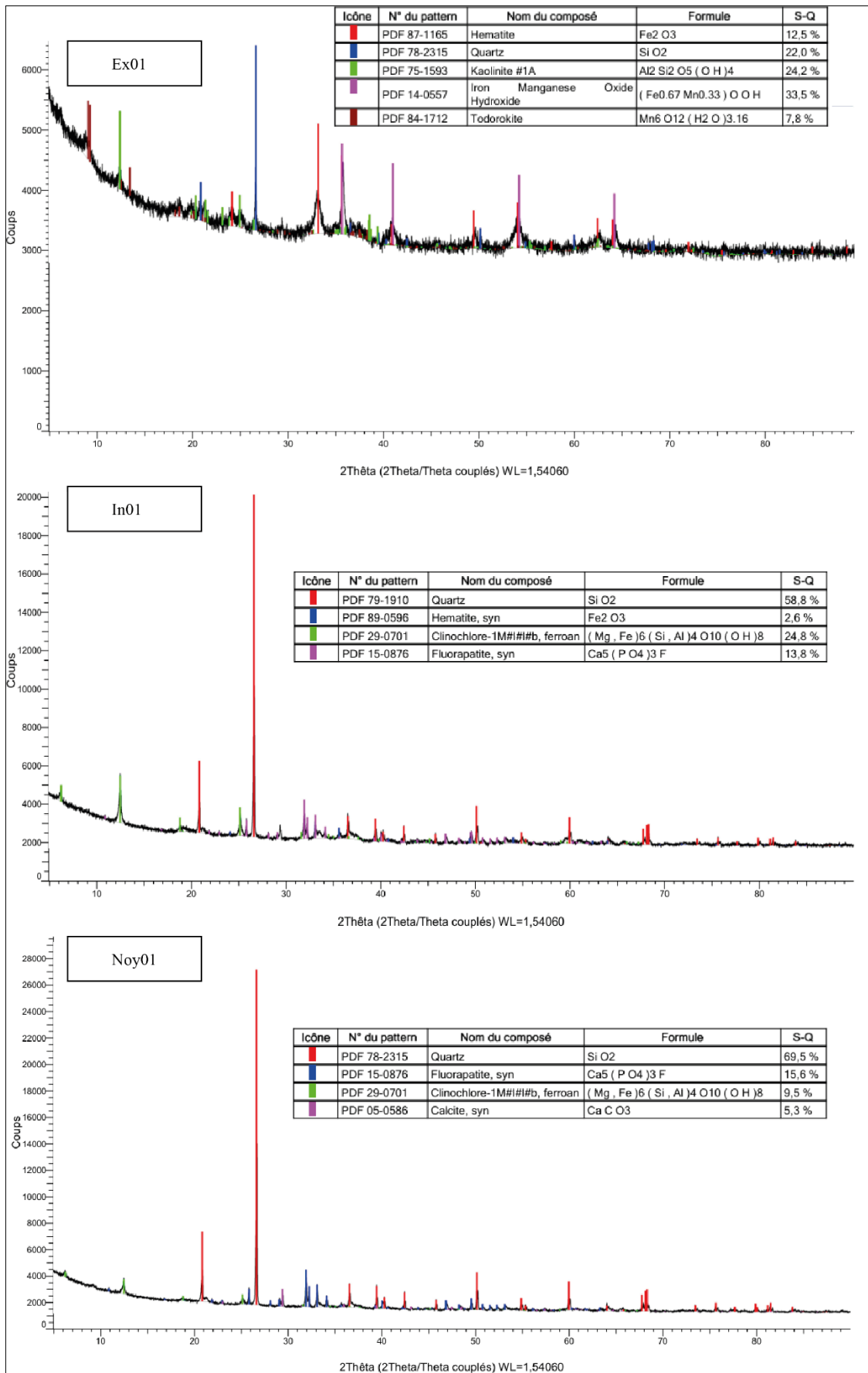


Fig. 14 : Analyse par (DRX) du premier nodule (N01) des échantillons Ex01, In01 et Noy01.

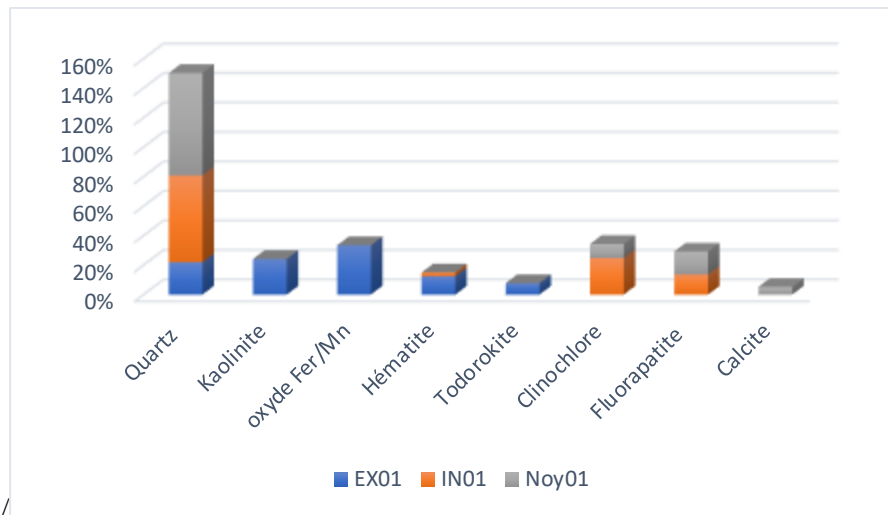


Fig. 15 : Histogramme de l'évolution des phases du nodule 01(de l'extérieure vers le noyau)

2. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du deuxième nodule (N02) :

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) du deuxième nodule (**Fig. 16**) à montrer que la croûte extérieure du nodule (Ex02) contient principalement du fer et du manganèse sous forme l'oxyde de fer et de manganèse (34,5%), du fer sous forme d'hématite (9,8%) et du manganèse sous forme de todorokite (9,4%). Cet échantillon contient aussi de la kaolinite (13,9%) et du quartz (32,4%). La partie interne du nodule (Echantillon N02) est constituée essentiellement de la calcite (44,5%), suivi par de la silice sous forme de quartz (26,8%). Cette partie contient aussi de fer sous forme d'hématite (13,7%), de kaolinite (13,8%) et du manganèse sous forme de todorokite (1,2%). Le noyau du nodule N02 (Noy02) est formé principalement de quartz (56,7%), suivi par la calcite (13%), puis de fer sous forme de goethite (9,8%) et aussi du manganèse sous forme de todorokite (2,5%).

L'évolution des pourcentages de chaque composant de la partie extérieure vers le noyau dans la (**Fig. 17**), à montrer que les concentrations en quartz et en hématite (absente dans le noyau) augmente lorsqu'on passe de la partie externe du nodule N02 vers son noyau. Celle de la kaolinite (absente dans le noyau), de la todorokite et de la calcite (absente dans la partie externe) diminue lorsqu'on passe de la partie extérieure vers le noyau. L'oxyde mixte Fe-Mn est présent seulement dans la partie externe du nodule dont il est le constituant majoritaire. Enfin, la Goethite est présente seulement dans le noyau avec une concentration pondérale de l'ordre de ~ 10%.

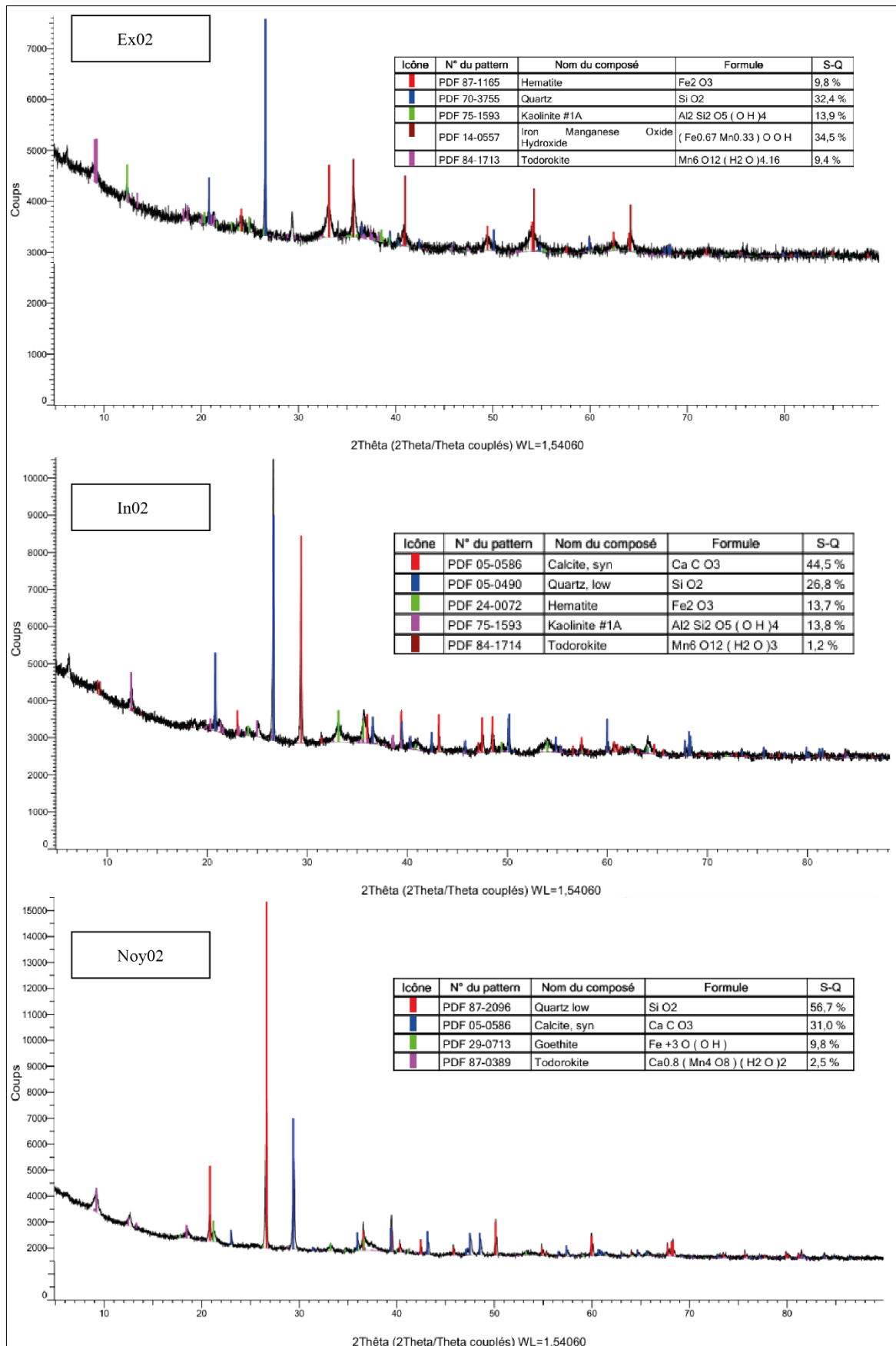


Fig. 16 : Analyse par (DRX) du deuxième nodule (N02) des échantillons Ex02, In02 et Noy02.

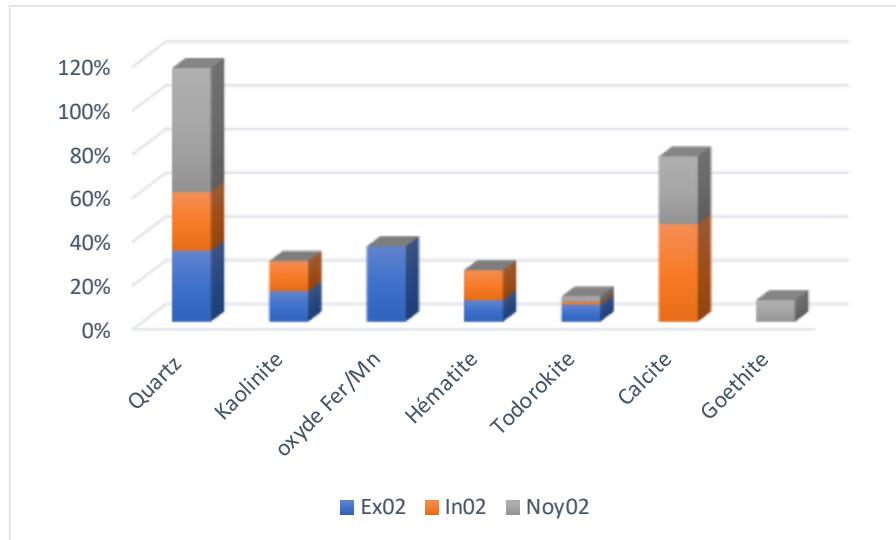


Fig. 17 : Histogramme de l'évolution des phases du deuxième nodule (de l'extérieur vers le noyau).

3. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du troisième nodule (N03) :

La caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) du troisième nodule (**Fig. 18**), à montrer la croûte extérieure (Ex03) contient principalement du fer et du manganèse sous forme l'oxyde de fer et de manganèse (35,5%), du fer sous forme d'hématite (20,3%) et du manganèse sous forme de todorokite (5,7%). Cet échantillon contient aussi de la kaolinite (19,3%) et du quartz (19.2%). La partie interne du nodule (N03) est constituée essentiellement de la silice sous forme de quartz (57,7%), suivi par du clinochlore qui sont des phyllosilicates de la famille des chlorites contenant du fer et du magnésium (22,4%). Cette partie contient aussi du fer sous forme d'hématite (2,3%) et de carbonate de calcium (4,2%).

L'évolution des pourcentages de chaque phase de la partie extérieure vers la partie intérieure donnée dans la (**Fig. 19**), à montrer que la concentration en quartz augmente lorsqu'on passe de la partie externe vers la partie interne du nodule (N03) tandis que celle de la kaolinite, de l'hématite et de la Todorokite diminuent. L'oxyde mixte Fe-Mn est présent seulement dans la partie externe du nodule, dont il est le constituant majoritaire. Par contre, le clinochlore et la calcite (en très faible quantité) sont présents uniquement dans la partie interne du nodule.

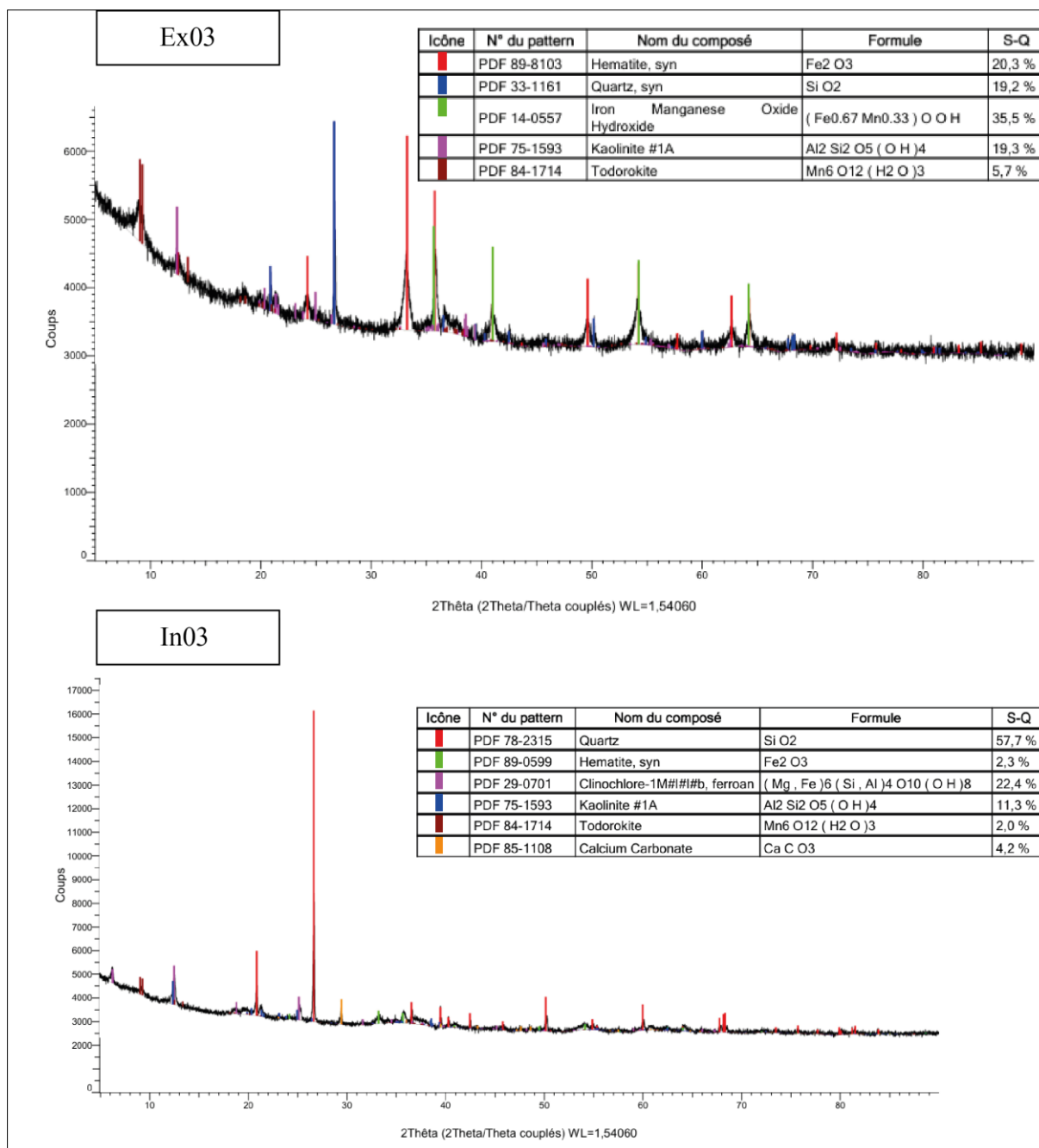


Fig. 18 : Analyse par (DRX) du troisième nodule (N03) des échantillons Ex03 et In03.

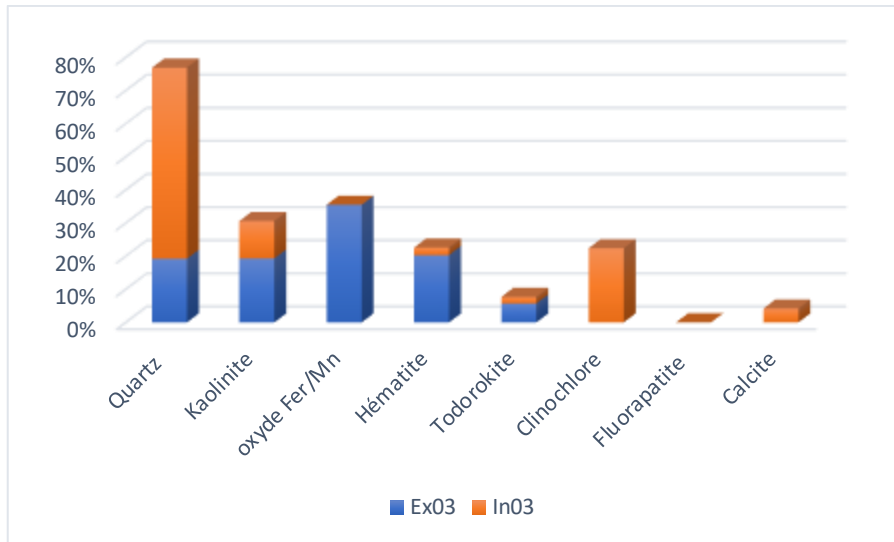


Fig. 19 : Histogramme de l'évolution des phases du troisième nodule (de l'extérieur vers le noyau).

4. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) de l'argile (BN) :

L'argile a montré une richesse en quartz (63,94%), en calcite (23,06%), et des valeurs variables (**Fig. 20**), en clinochlore ferrique (7%) et en kaolinite (6%).

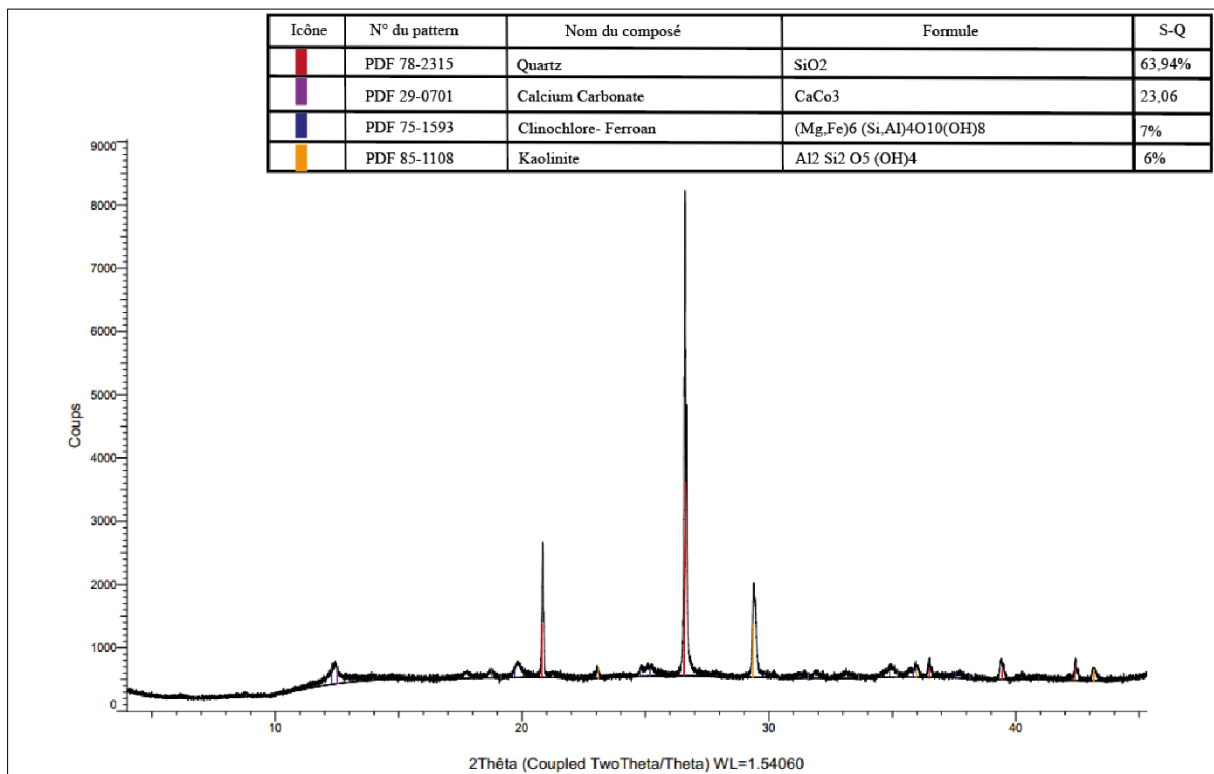


Fig. 20 : Analyse par (DRX) de l'argile (BN).

II. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge IRTF est une méthode d'analyse qualitative complémentaire aux techniques d'analyses quantitatives utilisées dans ce travail telles que la diffraction de rayons X et l'analyse chimique. En effet, elle permet de déceler la présence dans nos échantillons de phases amorphes non décelables par DRX ou des phases cristallines présentes en faibles quantités (au-dessous du seuil de détection). Elle donne aussi des informations sur la présence ou non de matières organiques ou de l'eau.

Les spectres IRTF des Nodules N01, N02 et N03 sont données dans les Figures 21, 22 et 23, respectivement.

1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IRTF) du premier nodule (N01) :

Le spectre IRTF de la partie externe du nodule N01 (Ex01) (**Fig. 21**) montre la présence des bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements fonctionnels du quartz, de la kaolinite, de l'hématite et des oxydes de fer et de manganèse, en très bon accord avec l'analyse par diffraction de rayons X. Il montre aussi la présence des bandes de vibrations dues à l'oxyde de zinc probablement en faible quantité, à la matière organique, à de l'eau physisorbée et à de l'eau de structure. Cette dernière se présente sous forme d'une large bande d'absorption de faible intensité centrée vers 3440 cm^{-1} due à la présence de molécules d'eau interstitielles fortement liées au solide via généralement de fortes liaisons hydrogène.

Le spectre IRTF de la partie interne du nodule N01 (In01) montre la présence des bandes de vibrations caractéristiques des groupements fonctionnels de l'oxyde de manganèse, du clinocllore, de l'hématite, de la calcite et du quartz, confirmant les analyses par DRX. Il montre aussi la présence de la matière organique et de l'eau de structure.

La bande de vibration de cette dernière centrée vers 3500 cm^{-1} est plus intense que celle de la partie externe liée fort probablement à une quantité plus importante. Enfin, comme observé par DRX, le spectre du noyau du nodule N01 (Noy01) montre la présence des bandes de vibrations de la fluorapatite, de la calcite et du quartz. Par ailleurs, si la matière organique est présente dans cet échantillon, l'eau de structure est pratiquement inexistante.

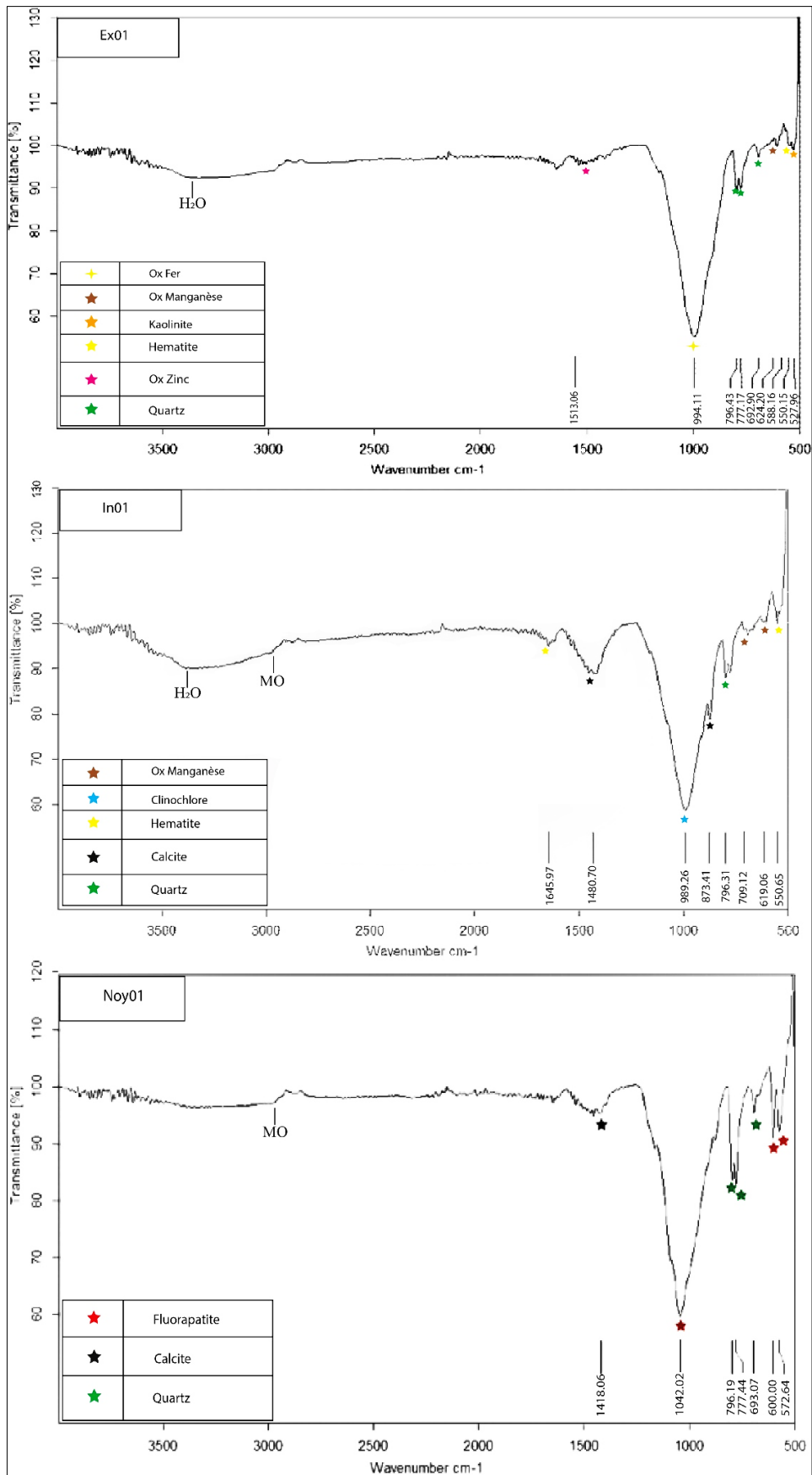


Fig. 21 : Spectres IRTF du premier nodule (N01) des échantillons Ex01, In01 et Noy01.

2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) du deuxième nodule (N02) :

Le spectre IRTF de la partie externe du nodule N02 (Ex02) (**Fig. 22**), montre la présence des bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements fonctionnels du quartz, de la kaolinite, de l'hématite et des oxydes de fer, en très bon accord avec l'analyse par diffraction de rayons X. Il montre aussi la présence des bandes de vibrations attribuées à l'oxyde de zinc probablement en moyenne quantité, à l'hématite et à la goethite, à de l'eau physisorbée et à de l'eau de structure ainsi que des empreintes caractéristiques du titane et de strontium.

Le spectre IRTF de la partie interne du nodule N02 (In02) montre la présence des bandes de vibrations caractéristiques des groupements fonctionnels des oxydes de manganèse et de zinc, de l'hématite, de la goethite, de la calcite et du quartz, et la présence aussi des empreintes du titane et du thalium et aussi de la todorokite et de l'argile sous forme de kaolinite, confirmant les analyses par DRX. Il montre aussi la présence de la matière organique et de l'eau de structure. La bande de vibration de cette dernière centrée vers 3400 cm^{-1} est plus intense que celle de la partie externe liée fort probablement à une quantité plus importante.

Enfin, comme observé par DRX, le spectre du noyau du nodule N02 (Noy02) montre la présence des bandes de vibrations de la todorokite, de l'oxyde de manganèse, de la calcite et du quartz. Par ailleurs, la matière organique présente une bande de vibration bien marquée alors que l'eau de structure est par contre presque quasi absente.

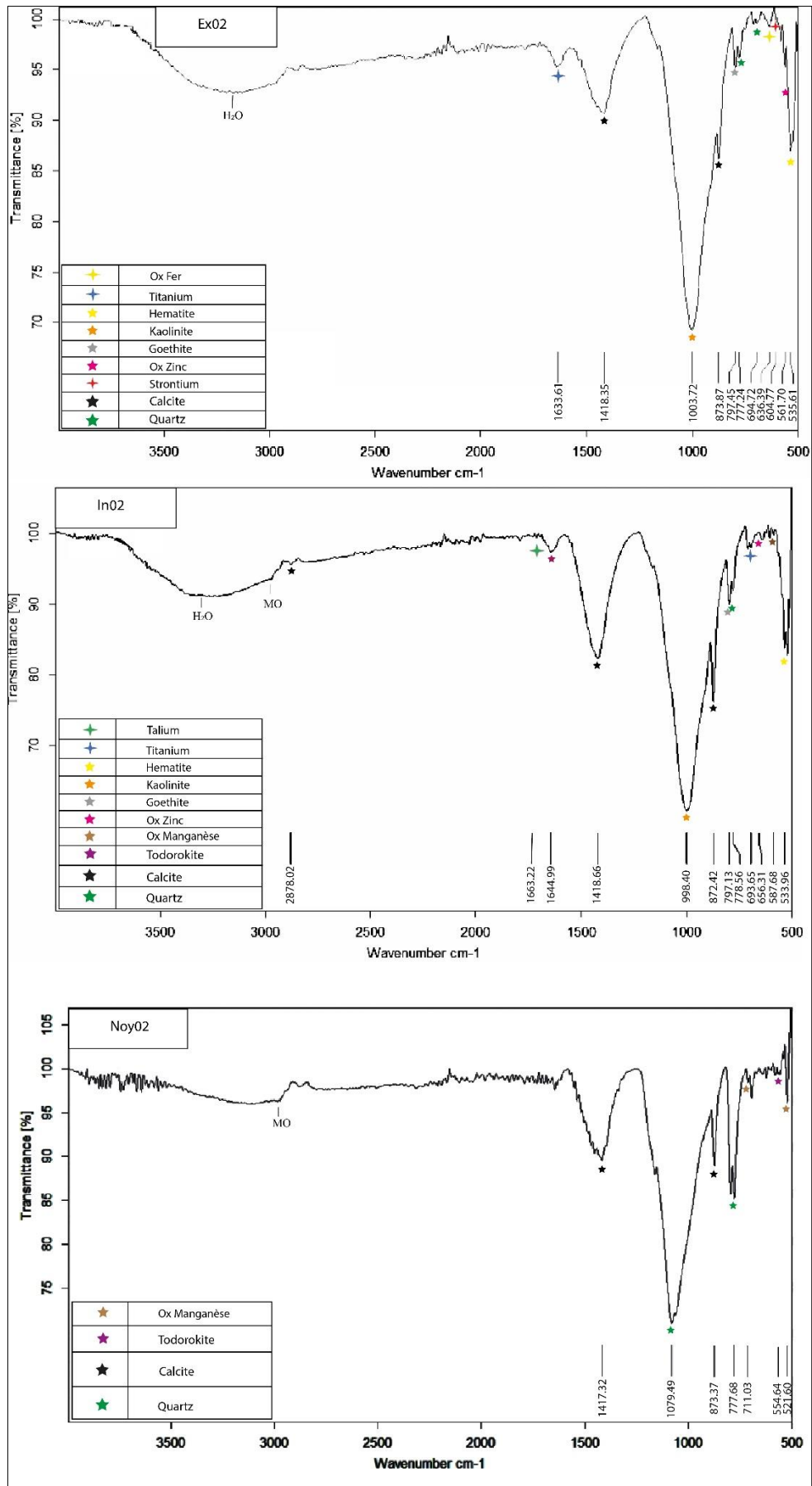


Fig. 22 : Spectres IRTF du deuxième nodule (N02) des échantillons Ex02, In02 et Noy02.

3. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IRTF) du troisième nodule (N03) :

Le spectre IRTF de la partie externe du nodule N03 (Ex03) (**Fig. 23**) montre la présence des bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements fonctionnels du quartz, de la kaolinite, de l'hématite et une bande de vibration très intense attribuée à l'oxyde de fer, en très bon accord avec l'analyse par diffraction de rayons X. Il montre aussi la présence des bandes de vibrations dues à l'oxyde de manganèse, de la todorokite et de la fluorapatite mais avec une faible valeur.

L'eau de structure est marquée par une bande vers 3336 cm^{-1} . Le spectre IRTF de la partie interne du nodule N03 (In03) montre la présence des bandes de vibration attribuées à l'oxyde de manganèse, au quartz et aussi à de l'argile sous forme de kaolinite confirmant les analyses par DRX. Il montre aussi la présence de la matière organique. La bande de vibration de cette dernière centrée vers 3120 cm^{-1} est plus intense que celle de la partie externe en relation fort probablement à une quantité plus importante. L'eau de structure est quasi absente dans la partie interne de ce nodule.

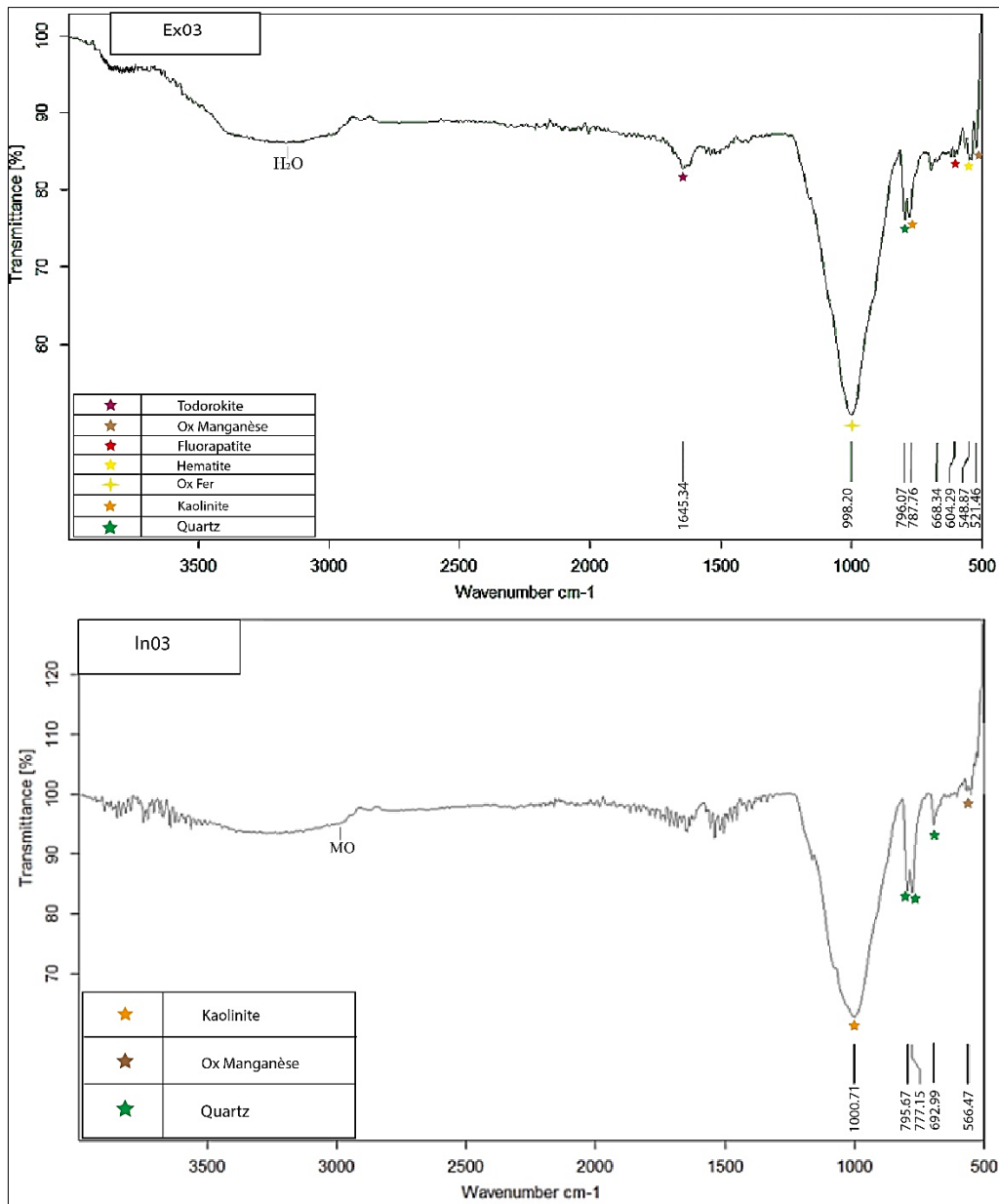


Fig. 23 : Spectres IRTF du troisième nodule (N03) des échantillons Ex03, In03.

III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE A RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX)

Les analyses (EDX) ont permis de déterminer les pourcentages des éléments chimiques dans les trois échantillons, qui ont montré une richesse en Fe-Si-Mn-Al, et la présence d'autres éléments chimiques tels que C-Mg-Na (**Tabl. 2**).

Élément (%) / Echantillon	Fe	Mn	Si	O	Al	C	Mg	Ca	Na
EchN01	27,04	15,96	14,82	30,12	4,93	3,58	1,20	0,97	0,33
EchN02	38,25	5,73	10,29	32,09	6,09	/	1,23	5,94	0,38
EchN03	45,86	9,02	4,84	22,81	3,33	2,10	0,40	11,65	0,00

Tabl. 2 : Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des nodules entiers.

IV. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DES RAYONS X (FRX)

Les analyses FRX ont permis de déterminer les pourcentages massiques des différents éléments contenus dans les nodules (**Tabl.3**), et ont montré clairement une richesse en Fe, Mn, Si, Al et Ca, les classant comme des nodules Fer-manganèse riche en silicium et aluminium. Elles ont aussi montré la présence d'autres métaux et des terres rares qui sont inclus dans la formation de ces nodules tels que Co, Ni, Ti, Zn, Cu, Pb, As, Rb, Tl et Sr qui sont bien marquées et montrent des valeurs variables dans chaque partie de ces nodules. Les éléments tels que Fe, Mn, Al, K, Co montre une diminution de la partie extérieure jusqu'au noyau, en outre le quartz et le calcium montre des valeurs élevées en passant de la partie intérieure au noyau. La présence de phosphate dans le premier nodule confirme l'analyse en DRX, qui montre la présence de fluorapatite associées à des valeurs importantes en terre rares tels que (Y, Sc).

Élément (%) / Echantillon	Fe	Mn	Si	Al	Ca	K	Co	P	Ti	Cl	S	Sr	Cu	Pb	Y	Zn	As	Sc	Rb	Ni	Tl	Bi	Zr	Hf	Ta
Ex01	32,51	13,47	7,57	8,21	1,30	0,73	0,17	/	0,30	0,29	0,19	0,19	0,05	0,03	/	0,05	/	/	0,01	0,02	/	/	0,02	0,01	0,01
In01	22,16	0,93	17,63	5,84	8,17	0,02	/	2,60	0,07	0,20	0,05	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,04	0,01	0,01	0,03	0,01	/	/	/	/
Noy01	13,60	4,60	19,93	3,71	11,58	0,02	/	3,34	0,05	0,11	0,11	0,09	0,11	0,09	0,07	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	/	/	/
Ex02	32,43	16,04	7,08	7,14	1,96	0,48	0,11	/	0,23	0,08	/	0,26	0,05	/	0,01	0,04	0,02	/	0,01	0,02	/	/	0,01	/	/
In02	31,99	03,74	10,61	6,56	9,36	0,18	/	/	0,13	0,02	0,04	0,06	0,13	0,14	/	0,07	0,08	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	/	/	/
Noy02	13,99	23,54	12,27	3,75	10,58	0,23	/	/	0,06	/	/	0,26	0,05	0,13	0,01	0,07	0,02	0,02	/	0,01	/	/	/	/	/
Ex03	31,32	17,64	6,78	7,61	0,76	0,75	0,21	/	0,32	0,19	0,02	0,12	0,06	0,02	0,01	0,03	0,04	/	0,01	0,02	/	/	0,01	/	0,01
In03	27,23	05,88	15,35	8,45	2,30	0,23	/	/	0,10	0,14	0,25	0,04	0,05	0,01	/	0,06	0,02	/	/	0,03	/	/	/	/	/

Tabl. 3 : Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) de chaque partie des nodules étudiées.

V. CONCLUSION DE L'ENSEMBLES DES ANALYSES

L'analyse par spectroscopie FTIR nous a permis de déceler la présence dans les nodules étudiés, en plus des minéraux cristallins détectés par diffraction de rayons X, la présence de la matière organique, de l'eau de structure et les empreintes de plusieurs métaux tels que le zinc, le thalium, le titane et le strontium. Les analyses FRX et EDX ont permis quant à elles de déterminer les quantités des différents éléments chimiques contenus dans les nodules. Elles ont aussi permis de confirmer et de quantifier la présence d'autres métaux tels que le cuivre, le plomb, etc. (**Tabl.3**) et des terres rares telles que l'Yttrium et le scandium.

Les analyses chimiques montrent que ces nodules sont des nodules de Fe-Mn et non pas des nodules de calcaires griottes comme décrits dans la littérature ancienne de la formation de "Marhouma". Ces analyses confortées par les études données dans la littérature permettront sans doute de comprendre le mécanisme de formation et la genèse de ces nodules.

VI. INTERPRETATION GEOLOGIQUE

Les analyses physico-chimiques des nodules de la Formation de Marhouma ont montrés que la croûtes externes des trois nodules étudiés sont formées principalement : i) d'un oxyde hydroxyde mixte de fer - manganèse de formule chimique $(Fe_{0.67}, Mn_{0.33})OOH$ où les cations Fe et Mn sont tous les deux à l'état d'oxydation +III, ii) de la kaolinite, du quartz, de l'hématite et de la todorokite en différentes proportions.

La partie interne des nodules est constituée essentiellement de calcite, quartz et de clinocllore ferrique ou de kaolinite et parfois de la fluorapatite. Elle contient aussi de l'hématite et de la todorokite. Le noyau est formé principalement de quartz et de calcite ou du quartz et de la fluorapatite. Il contient aussi de la todorokite et parfois aussi de la goethite.

La présence d'un composé minéral tel que l'oxyde-hydroxyde mixte de fer - manganèse $(Fe_{III}, Mn_{III})OOH$ dans lequel le manganèse est dans son état oxydation +III instable n'a à notre connaissance été que rarement observé dans la littérature. En effet, la plupart des études effectuées sur les nodules marins font état de la présence du manganèse dans son état d'oxydation (IV), le plus stable sous forme de todorokite, birnessite et vernadite. Ce qui laisse supposer que les nodules Fe-Mn de Marhouma sont soit en cours de formation (jeunes nodules) soit que l'enfouissement de ces nodules n'est pas été profond (de quelques mètres à quelques centaines de mètres de la surface

du milieu marin). La présence de la calcite parfois en très fortes proportions confirme cette dernière hypothèse.

D'après (Koschinsky & Halbach, 1995), la formation des composés de type hydroxyde d'oxyde mixte (Fe, Mn)OOH est assujettie à des conditions réunissant un milieu riche en oxygène où en espèces oxydantes qui conduisent à l'oxydation des espèces réduites Fe(II) et Mn(II) solubles en milieu aqueux en ions Fe(III) et Mn(III), respectivement. Ces ions oxydés peuvent ensuite réagir avec les ions hydroxydes, OH⁻, du milieu aqueux environnant et forment ainsi une solution colloïdale qui facilite la précipitation des composés hydroxyde d'oxyde mixte Fe-Mn ((Fe, Mn)OOH). Dans les environnements marins, la formation des composés (Fe, Mn)OOH peut se produire selon trois processus géochimiques : précipitation hydrogénétiq ue, par précipitation hydrothermales (Cronan, 1975 ; Calvert & Price, 1977 ; Cronan *et al.*, 1982) ou par un processus diagénétiq ue (Koschinsky & Halbach, 1995 ; Wegorzewski & Kuhn, 2014 ; Kuhn *et al.*, 2017a).

Selon Halbach *et al.* (1981), les nodules de Fe-Mn sont classés en différents types en fonction de leur rapport Mn/Fe et de leurs teneurs en Ni²⁺ et Cu²⁺.

Les dépôts de minéraux de Fe et Mn formés dans les grandes hauteurs topographiques marine se forment généralement par des processus hydrogénétiq ues et ont le Fe et Mn comme principaux oxydes et se caractérisent par des rapports Mn/Fe <3 ainsi que par de faibles teneurs en Ni (0,46 ± 0,24 % poids) et en Cu (0,30 ± 0,16 % poids), mais par des concentrations élevées en Co (0,30 ± 0,12 % en poids) (Hein *et al.*, 1992) et en terres rares REE (800 ppm) (Halbach *et al.*, 1988 ; Wegorzewski & Kuhn, 2014 ; Kuhn *et al.*, 2017a). Ils sont caractérisés par un taux de croissance très faible.

Par contre, les dépôts hydrothermaux se font dans les zones à fort flux de chaleur telles que les dorsales médio-océaniques (250-5440m), les bassins d'arrière-arc (50-3900 m), les failles inactives et les volcans de point chaud (638-1260 m) (Shterenberg *et al.*, 1990 ;Hein *et al.*, 1996; Eckhardt *et al.*, 1997 ; Glasby, 2006.). Ils sont caractérisés par un taux de croissance plus rapide et un rapport Mn/Fe très élevé de 10 à 4670 (Usui *et al.*, 1989 ; Glasby, 2006), et par des valeurs faibles en Co (Sujith & Gonsalves, 2021).

Par ailleurs, les nodules formés par le processus diagénétiq ue ou bien suboxique-dia génétiq ue ont des rapports Mn/Fe très élevées de 5 à 800, des quantités de Ni et Cu très élevés

atteignant jusqu'à 4 % en poids, et aussi par de faibles concentrations en Co ($0,08 \pm 0,08$ % en poids) et en terres rares (< 600 ppm) (Koschinsky & Halbach, 1995 ; Wegorzewski & Kuhn, 2014 ; Kuhn *et al.*, 2017a).

Les nodules prélevés de la Formation de Marhouma se caractérisent par des rapports Mn/Fe faibles (0,27, 0,55, 0,40 pour les nodules N01, N02 et N03, respectivement), par de faibles teneurs en Ni (0,01 - 0,03 % poids) et Cu (0,05 - 0,13 % poids) et par des concentrations élevées en Co (0,11 - 0,21 % en poids) et en REE (jusqu'à 1200 ppm). Ce qui laisse fort probablement supposer que ces nodules aient été formés via un processus de précipitation hydrogénétiq. Par ailleurs comme le montre le tableaux (**Tabl.2**), ces nodules ont montré une richesse en éléments tels que Na-K-Ca-Mg-Co et contiennent une quantité substantielle de minéraux aluminosilicates et de matériels détritiques terrigènes tels que SiO₂ (entre 5 et 15,18 %) et Al₂O₃ (entre 5,82 et 8,03 %) et aussi Sc et Ta (100 à 200 ppm), qui indiqueraient que ces nodules ne seraient pas principalement contrôlée par la précipitation hydrogénétiq seule, mais également pouvant incorporer en même temps des composants aluminosilicates des sédiments (Guan *et al.*, 2017).

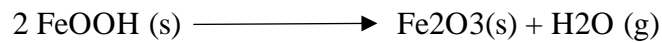
Ainsi, la précipitation Fe-Mn s'est faite dans une mer marginale (Guan *et al.*, 2017), et est influencée par les apports sédimentaires terrigènes soutenue par les fortes concentrations de Pb (entre 200 et 1400 ppm) et de Sr (entre 400 et 2600 ppm). L'ensemble de ces résultats montrent que les gisements de ces nodules de Mn marins étudiés sont de nature sédimentaire (Bonati *et al.*, 1972). Leurs compositions chimiques très particulières ressemblent à celles des groupes hydrogénétiq (Mn, Co, Ni), détritique (Al, Si) et biogène (Ba, Zn, Cu, Ca, P) et peuvent ainsi être classés en type mixte, ayant des proportions des trois type de groupes (Wen *et al.*, 1997 ; Koschinsky & Hein, 2003).

A l'intérieure du premier nodule dans le noyau (N01) on a constaté la présence de la fluorapatite carbonatée (FAC), le plus courant minéral de phosphate océanique, qui se forme par le remplacement de la calcite et à travers sa précipitation dans l'espace vide des croûtes de Fe-Mn et des dépôts de carbonate des monts sous-marins (Hein *et al.*, 1993 ; Wang *et al.*, 2007 ; Hein *et al.*, 2016a). Des études récentes comparant les nodules de Fe-Mn phosphatés et non phosphatés qui ont montré que les croûtes phosphatées avaient des teneurs en REY (Rare Earth elements and Yttrium), plus élevées en raison de la présence de (FAC) (Baturin *et al.*, 2007) et cela a été confirmé à travers l'analyse chimique qui a montré une proportion importante de terre rare dans le

premier nodule qui passent de la partie intérieure vers le noyau formé par Yttrium et Scandium (1800ppm).

Le deuxième noyau (N02) contient de la goethite et la todorokite dans sa partie intérieure et dans le noyau, ce qui laisse supposer qu'il s'est formé probablement à partir d'un fragment d'un ancien nodule. En effet, la goethite et la todorokite sont généralement observées dans la partie extérieure des différents nodules étudiés.

La présence de l'hématite dans les nodules étudiés indique que ces derniers sont passés par une phase de déshydratation (Sabarudin, 2013) due à la transformation de l'oxyde hydroxyde de fer FeOOH en hématite α -Fe₂O₃.



La transformation de FeOOH en Fe₂O₃ dans les nodules étudiés se produit par un processus diagénétique qui implique la perte d'eau de la structure (intégré dans la structure interne des nodules et qui est détecté par l'analyse (IRTF)), FeOOH durant la diagenèse précoce et s'accompagnait d'une diminution de la porosité (Yumimoto *et al.*, 2019). Cette perte d'eau conduit à la formation d'hématite (Fe₂O₃) ou de goethite (FeOOH·H₂O), cette transformation peut se produire sous les conditions oxiques ou anoxiques.

La todorokite est considérée comme un marqueur de diagenèse suboxique (Cronan, 1975). Les nodules de Mn enfouis dans les sédiments suboxiques sont soumis à des processus diagénétiques qui affectent non seulement la composition chimique des nodules mais aussi des sédiments environnants (Heller *et al.*, 2018), leur minéralogie, où avec la présence de Ni²⁺, Cu²⁺ et Co favorisent la transformation de Mn en tectomanganates (todorokite) et peut rester dans la structure en plus grande quantité lors de cette transformation (Usui, 1979).

Les nodules enfouis (14–16 cm) sont composés de todorokite défectueuse (Bodeï *et al.*, 2007), mais l'enrichissement de ce type de d'oxyde de manganèse est présent comme phase principale dans les nodules enfoui profondément dans les sédiments (> 530 cm) (Bodeï *et al.*, 2007 ; Heller *et al.*, 2018), cela peut indiquer que les nodules ont passées par une phase diagénétique qui a permis la transformation de Mn en todorokite (**Fig. 24**).

L'analyse de l'argile, qui enveloppe les nodules de fer-manganèse, a montré une richesse en quartz, calcite et aussi kaolinite et clinocllore ferrique (en faibles teneurs) qui indiquent une incorporation à l'intérieure des nodules au moment de la diagenèse dû à la porosité très élevé de ces derniers.

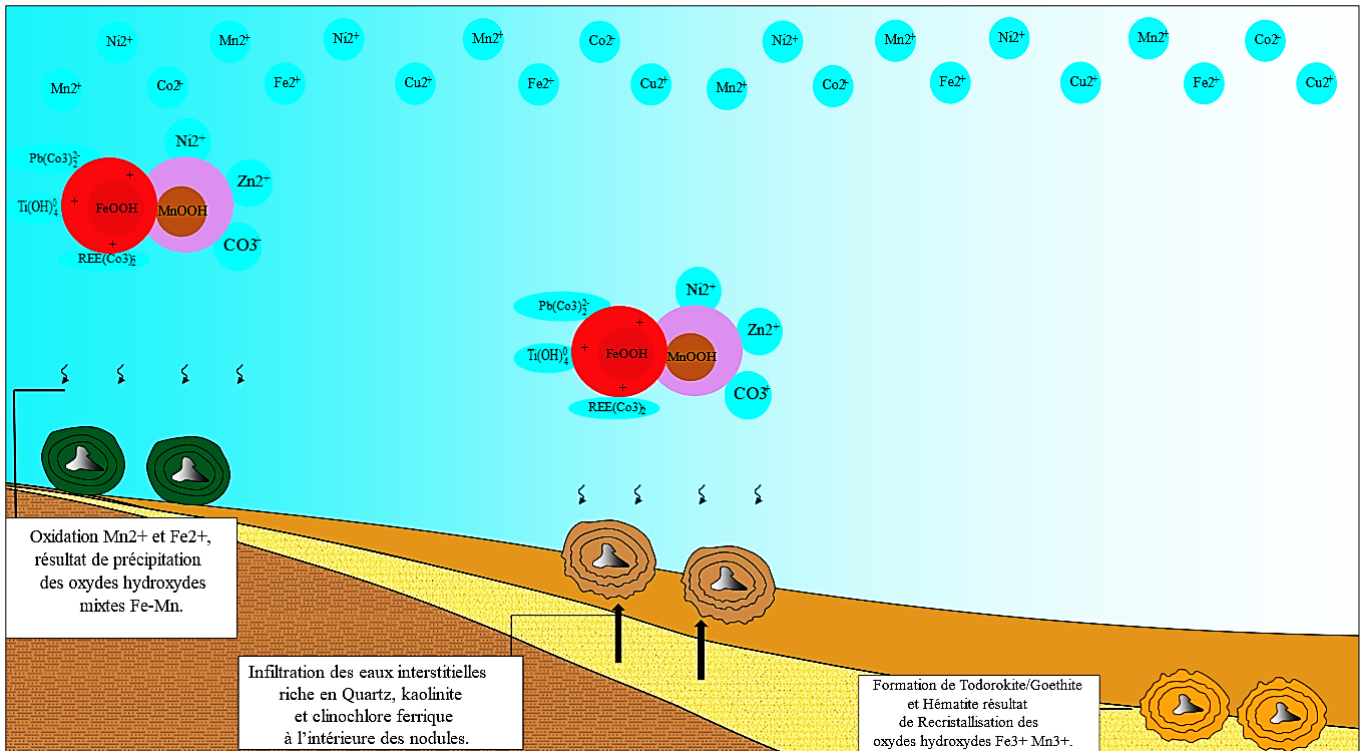


Fig. 24 : Modèle de formation des nodules.

VII. INTERET ECONOMIQUE

L'intérêt économique de la découverte de nodules de ferromanganèse dans cette région réside dans l'estimation du pourcentage de ces nodules dans une combe d'argile sur un carré choisi au hasard de deux mètres (02 m) de côté. L'estimation des réserves de ces précieuses ressources minérales est essentielle pour évaluer leur potentiel économique. Une méthode couramment utilisée repose sur l'analyse visuelle du pourcentage de nodules présents dans l'argile. Lors de l'exploration de la combe d'argile de deux mètres d'épaisseur, une découverte majeure a été faite, révélant un pourcentage visuel de nodules de ferromanganèse d'environ 7%. Les pourcentages des croûtes n'a pas été estimé. Cette observation démontre une concentration significative de nodules, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour leur exploitation économique dans cette région.

Cette découverte revêt donc un intérêt économique important en termes de valeur potentielle et d'opportunités pour le développement économique régional.

La comparaison des valeurs des nodules de ferromanganèse découverts dans cette région avec celles observées dans d'autres régions du monde met en relief un potentiel minier, constituent pour le moment un indice significatif avec des concentrations élevées (**Tabl. 4**).

Cet indice doit être étudié par des méthodes poussées (Géologie, géochimie, géostatistique) afin de i) confirmer l'intérêt minier et ii) d'évaluer les potentialités éventuelles.

Une fois confirmée, elle ouvre la voie à des opportunités de développement économique, notamment en termes de création d'emplois, de revenus générés par l'exploitation minière, et de contribution à l'économie régionale et nationale.

Element (units)	CCZ	CIOB	Peru Basin	Cook Islands– Penrhyn Basin	Marhouma
Iron/manganese ratio	0.22	0.21	0.25	0.96	2.39
Manganese (wt%)	28.4	24.4	34.2	16.9	10.73
Iron (wt%)	6.16	7.14	6.12	16.20	25.65
Nickel (wt%)	1.30	1.10	1.30	0.377	0.02
Copper (wt%)	1.070	1.040	0.599	0.231	0.06
Titanium (wt%)	0.320	0.420	0.160	1.280	0.15
Cobalt (wt%)	0.210	0.111	0.048	0.375	0.16
Zinc (ppm)	/	/	/	/	550
Strontium (wt%)	/	/	/	/	0.13
Lead (ppm)	/	/	/	/	680
Zirconium (ppm)	307	752	325	555	140
Yttrium (ppm)	96	108	69	141	360
Arsenic (ppm)	67	150	65	150	371

Tabl. 4 : Composition moyenne des nodules polymétalliques dans cinq champs de nodules.



Conclusion Générale

La coupe étudiée de Marhouma fait partie du mont d'Ougarta situé au pied ouest du grand Erg occidental, dans la wilaya de Béchar, et attribuée au Famennien-VI du Dévonien supérieur de la Saoura.

L'étude géochimique détaillée des nodules calcaires noirâtres collecté de la coupe de Marhouma ainsi que l'argile entourant ces derniers, en utilisant des méthodes de caractérisation avancées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX), et la microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), ont permis de déterminer leurs natures exactes. En effet, les résultats montrent que :

- Les nodules de couleurs noir étudiées sont des nodules de fer-manganèse formés par des substrats et des noyaux variables.
- Ces nodules présentent une croûte externe formée principalement par l'oxyde hydroxyde mixte Fe-Mn où les deux métaux sont à l'état d'oxydation +III. Ils contiennent aussi des valeurs importantes en todorokite, hématite et goethite et une grande quantité de minéraux détritiques terrigènes, suggérant une forte influence terrigène.
- Ces nodules contiennent aussi des valeurs variables en terres rares tels que Yttrium et le Scandium et des valeurs importantes en métaux rares et métaux lourds tels que le nickel, cobalt, cuivre, titane, strontium et le plomb.

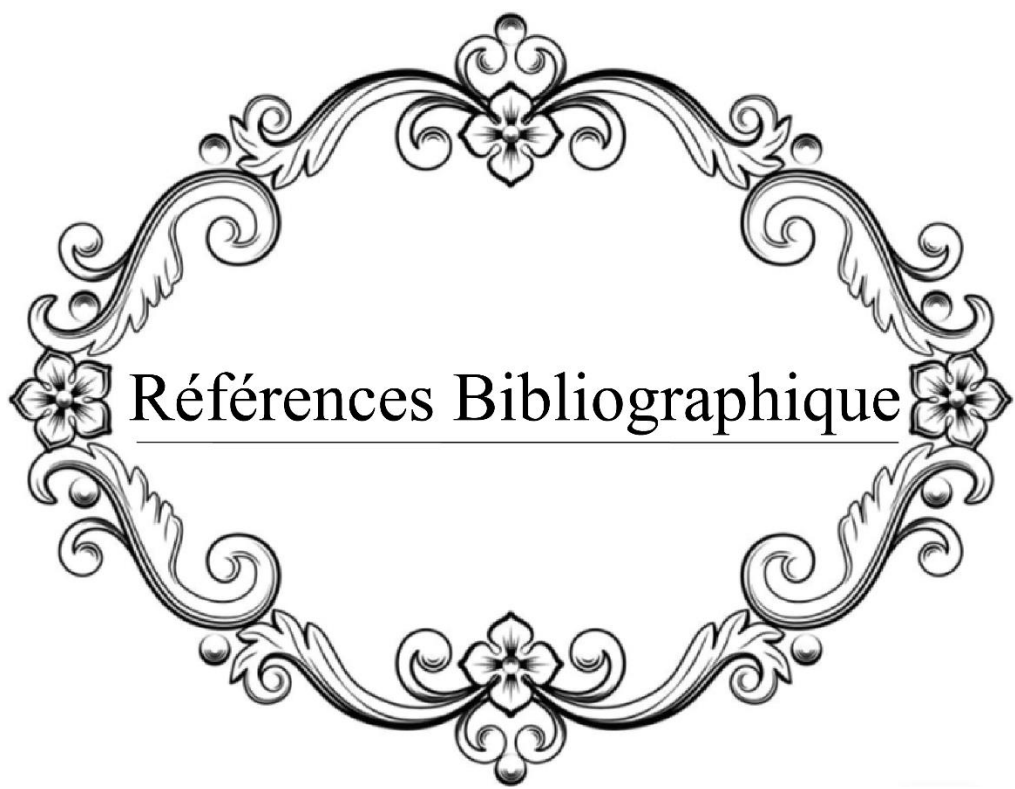
La minéralogie et la géochimie, des éléments majeurs tels que Fe, Mn, Co, Pb, Ni, Cu, Sr et les valeurs associées au modèle enregistré de REE, et en comparant avec des modèles actuels, ont permis d'indiquer que ces nodules sont principalement formés à travers une précipitation hydrogénétiq ue, et ils peuvent ainsi être classés d'après la littérature dans le groupe hydrogénétiq ue / détritique/ biogène.

La présence des apports des eaux interstitielles des sédiments environnants traduit un épisode (court) diagénétiq ue, qui a causé des transformations minéralogiques, détectés à travers les analyses chimiques.

En conclusion, l'étude de la coupe de Marhouma a permis de mieux comprendre la nature et le mode de formation des nodules de fer-manganèse présents dans la région. L'utilisation de

méthodes modernes de caractérisation a permis d'obtenir des informations précises et précieuses sur la composition chimique et la morphologie de ces nodules.

Sur le plan économique, cette étude peut avoir des implications importantes pour l'industrie minière. Les nodules de fer-manganèse sont une source potentielle de minéraux précieux tels que le manganèse, le cobalt et le nickel. La connaissance précise de leur composition et de leur mode de formation peut aider à identifier les zones les plus riches en minéraux et à développer des méthodes d'extraction plus efficaces. De plus, l'influence importante des apports terrigènes et de la diagenèse sur la formation de ces nodules peut également avoir des implications pour l'exploration minière dans d'autres secteurs géologiques similaires.

A decorative, symmetrical floral border in black and white. It features intricate scrollwork, acanthus leaves, and four stylized flowers positioned at the top, bottom, left, and right. The text "Références Bibliographique" is centered within the border, underlined.

Références Bibliographique

Abbache A., Ouali Mehadji A., Crônier C., Fellah A., Allaire N., Monnet C., (2019). Le dévonien supérieur du Sahara nord-occidental (Algérie) : faciès, environnements et signification géodynamique des calcaires griottes, *Carnets de géologie*, 19. Available at : <https://doi.org/10.4267/2042/70192>.

Allaire N., Monner C., Abbache A., Cornier C., (2016). Upper Famennian ammonoids from the Ougarta Basin (Saoura Valley, Algeria).- The 60th Palaeontological Association Annual Meeting, Lyon, France, p. 55.

Aumento F., Loncarevic B.D., (1969). Annotated record of the detailed examination of Mn deposits observed near the Median Rift Valley of the Atlantic Ocean. *PANGAEA* at : <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.870721>.

Baturin G.N., Yushina I.G., (2007). Rare earth elements in phosphate–ferromanganese crusts on Pacific seamounts. *Lithol. Min. Resour.* 42 (2), 101– 117.

Bendella M., Ouali-Mehadji A., (2014). Depositional environment and Ichnology (Nereites ichnofacies) of the Late Devonian Sahara region (SW Algeria).- *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 8, p. 5303-5316.

Bertrand J.C., Bonin P., Gregori G., Caumette P., Guyoneaud R., Gattuso J.P., Le Roux X., Poly F., Matheron R., (2015). Biogeochemical Cycles, *Environmental Microbiology: Fundamentals and Applications: Microbial Ecology*, pp. 511-617, 49 fig., 7 tabl.

Bodeï S., Manceau A., Geoffroy N., Baronnet A., Buatier M., (2007). Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments. *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 71, 5698–5716.

Bonatti E., Kraemer T., Rydell H., (1972). Classification and genesis of submarine ferromanganese deposits. In: Horn, D.R. (Ed.), *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, NSF, Washington D.C, pp. 149–166.

Böthe M., Wegorzewski A. V., Müller C., Simon F., Kuhn T., Schippers A. (2015). Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7692–7700.

Calvert S.E., Piper D.Z., (1984). Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES site A, Northern Equatorial Pacific: multiple diagenetic metal sources in the deep sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1913–1928.

Calvert S.E., Price N.B., (1977). Chemical and mineralogical data on manganese nodules and associated sediment from the Pacific Ocean. *PANGAEA*. <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.861295>.

Chikhaoui M., (1974). Les ignimbrites et les roches basiques du Précambrien supérieur des Monts d'Ougarta (Saoura)., Thèse Doct. 3ème Cycle, Fac. Sci., Alger, vol. t 1, 114 p., 13 fig., 11 tabl. t2, 22 pl.

Collomb P., Donzeau M., (1974). Relation entre kink-bands décamétriques et fractures du socle dans l'Hercynien des monts d'Ougarta (Sahara occidental, Algérie). *Tectonophysics*, 24, 213-242.

Compagnies Pétrolières., (1964). Essai de nomenclature lithostratigraphique du CambroOrdovicien saharien, *Mém. Soc. Géol. Fr*, pp. 1–54.

Conrad, T., Hein, J.R., Paytan, A., Clague, D.A., (2017). Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment. *Ore Geol. Rev.* 87, 25–40.

Cronan D.S., (1975). Manganese nodules and other Fe-Mn oxide deposits from the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 80, 3831–3837.

Chester R., Jickells T., (2012) Marine geochemistry, 3rd ed. Wiley-Blackwell, Oxford, 411 p.

Donzeau M., (1971)a. Etude structurale dans le Paléozoïque des monts d'Ougarta (Sahara occidental algérien). *Doct. 3ème cycle. Fac. Sci. Orsay, Univ. Paris Sud.*

Donzeau M., (1974). L'Arc Anti-Atlas-Ougarta (Sahara nord-occidental, Algérie-Maroc), *C. R. Acad. Sci., Ser. II*, 278, 417 – 420.

Eckhardt J.D., Glasby G.P., Puchelt H., Berner Z., (1997). Hydrothermal manganese crusts from Enareta and Palinuro seamounts in the Tyrrhenian Sea. *Mar. Georesour. Geotechnol.* 15, 175–209.

Ewing M., A. G. Lonardi., (1971). Sediment transport and distribution in the Argentine basin, 4, Bathymetry of the continental margin, Argentine basin and related provinces, *Phys. Chem. Earth*, 8, 81-121.

Fabre J., (1976). Introduction à la géologie du Sahara algérien et des régions voisines, SNED, Alger, 422p.

Fabre J., (2005). Géologie du Sahara occidental et central. Musée royal de l'Afrique centrale – Belgique. 573p.

Glasby G.P., (2006). Manganese: Predominant role of nodules and crusts, In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 371–427.

Glasby, G. P., (1988). Marine minerals in the Pacific. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 24, 11–64.

Godwin C.M., Zehnpfennig J.R. and Learman D.R., (2020). Biotic and Abiotic Mechanisms of Manganese (II) Oxidation in Lake Erie, *Frontiers in Environmental Science*, 8. Available at: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00057>.

Galoway F., Bender M., (1982). Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep-sea suboxic sediments. *Limnol Oceanogr* 27:624–638.

Guan Y., Sun X.M., Jiang X.D., Sa R.N., Zhou L., Huang Y., Liu Y.T., Li X.J., Lu R.F., Wang C., (2017). The effect of Fe–Mn minerals and seawater interface and enrichment mechanism of ore-forming elements of polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Acta Oceanol. Sin.* 36 (6), 34–46.

Halbach P., Puteanus D., (1988). The Manganese Nodule Belt of the Pacific, Geochemical trends of different genetic types of nodules and crusts, von Stackelberg U, pp. 61–69.

Halbach P., Scherhag C., Hebisch U., Marchig V., (1981). Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Miner. Depos.* 16, 59–84.

Halbach P., Schwarz-Schampera U., Marbler H., (2008). Platinum and some other trace metals in ferromanganese crusts- geochemical models to explain contradictions. In: *Marine Minerals: Technological Solutions and Environmental Challenges*, University of Mississippi, Oxford, USA, pp. 1–6.

Heller C., Kuhn T., Versteegh G. J. M., Wegorzewski A. V., Kasten S., (2018). The geochemical behavior of metals during alteration of manganese nodules buried in deep-sea sediments. *Deep Sea Res. Part I: Ocean.*

Hein J.R., Gibbs A.E., Clague D.A., Torresan M., (1996). Hydrothermal mineralization along submarine rift zones. Hawaii. *Mar. Georesour. Geotechnol.* 14, 177–203.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, C.R., Wood, R., (2016b). Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. *Minerals* 88, 1–22.

Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A., (2013). Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparisons with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* 51, 1–14.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, C.R., Wood, R., (2016b). Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. *Minerals* 88, 1–22.

Hein J.R., Schulz M.S., Gein L.M., (1992). Central Pacific cobalt rich Fe-Mn crusts: historical perspective and regional variability. In: Keating, B.H., Bolton, B.R. (Eds.), *Geology and Offshore Mineral Resources of the Central Pacific Basin*, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources. Springer, New York, pp. 261–283.

Hein J. R. and Koschinsky A., (2014). Deep-Ocean Ferromanganese Crust and Nodules. In *Earth Systems and Environmental Sciences, Treatise on Geochemistry* (eds. H. Holland and K. Turekian), 2nd Edition,. Elsevier, Amsterdam, pp. 273–291.

Hein, J.R., Schulz, M.S., Gein, L.M., (1993). Central Pacific cobalt rich Fe-Mn crusts: historical perspective and regional variability. In: Keating, B.H., Bolton, B.R. (Eds.), *Geology and Offshore Mineral Resources of the Central Pacific Basin*, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources. Springer, New York, pp. 261–283.

Hervouet Y., Duee G., (1996). Analyse morphostructurale par imagerie satellite et coupes structurales modélisées des monts d'Ougarta (Sahara Occidental, Algérie) une chaîne hercynienne chevauchante à plis passifs., *Mem. Serv. Geol. Algérie*, (8), pp. 127–173.

Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Bollinger C., (2017). A New Discrimination Scheme for Oceanic Ferromanganese Deposits using High Field Strength and Rare Earth Elements. *Ore Geol. Rev.* 87, 3–15.

Juniper S., Tebo B., (1995). Microbe-metal interactions and mineral deposition at hydrothermal vents. In: Karl, D.M (Ed.), *The microbiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*, CRC Press, New York, pp. 219–253.

Koschinsky A., Halbach P., (1995). Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 59, pp. 5113–5132.

Koschinsky A., Hein J.R., (2017) Marine Ferromanganese Encrustations: Archives of Changing Oceans, *Elements*, 13(3), pp. 177–182. Available at: <https://doi.org/10.2113/gselements.13.3.177>.

Klinkhammer G., Heggie D., Graham D., (1982) Metal diagenesis in oxic marine sediments, *Earth Planet sci. Lett* , 61, pp. 211–219.

Koschinsky, A., Hein, J., Schmidt, K., Alexander, B., Bau, M., (2010b). Rare and valuable metals for High-Tech applications in marine ferromanganese nodules and crusts: relationships to genetic endmembers. Toward the sustainable development of marine minerals: geological, technological and economic aspects, UMI 2010, Gelendzhik, Russia.

Koschinsky, A., Hein, J.R., (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Mar. Geol.* 198, 331–351.

Kuhn T., Wegorzewski A., Rühlemann C., Vink A., (2017a). Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules. In: Sharma, R. (Ed.), *Deep-Sea Mining*. Springer, Cham, pp. 23–63.

Legrand P., (1962). Nouvelles connaissances acquises sur la limite des systèmes silurien et dévonien au Sahara septentrional, Sys. Silur. Dévon. Greuze, Bonn 1960, pp. 151–159.

Legrand Ph., (1974). Essai sur la paléogéographie de l'Ordovicien au Sahara algérien. Notes et mémoires, CFP n° 16, p 9-24.

Menchikoff N., Alimen H., Le Maitre D., Petter G. Pouyeto A. (1952). Les chaînes d'Ougarta et de la Saoura. 19ème cong. Géol. Intern., Alger 1952, Mongr. Région, 1ère Série, Algérie, n° 15.

Mottequin B., Malti F.Z., Benyoucef M., Crônier C., Samar L., Randon C. & Brice D., (2015).- Famennian rhynchonellides (Brachiopoda) from deep-water facies of the Ougarta Basin (Saoura Valley, Algeria).- Geological Magazine, vol. 152, p. 1009-1024.

Murray J., Renard A.F., (1891). Deep-sea deposits (based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger in the years 1872 to 1876). *Report on the scientific results of the voyage of H.M.S.*

Murton B.J., Baker E.T., Sands C.M., German C.R., (2006). Detection of an unusually large hydrothermal event plume above the slow-spreading Carlsberg Ridge: NW Indian Ocean. Geophys. Res. Lett. 33, 1–5.

Ouali Mehadji A., Serge E., Patrick R., Larbi M., (2004). Caractéristiques et signification d'un niveau coquillier majeur à brachiopodes, marqueur événementiel dans l'évolution dévonienne de la Saoura (Sahara du Nord-Ouest, Algérie) Characteristics and significance of brachiopod major shell beds, an event in the Devonian evolution of the Saoua (northwestern Sahara, Algeria)., C. R. Geoscience 336 (2004) 1283–1292, pp. 1283–1292.

Ouali Mehadji Aek., Bendella, M., Atif Kh., Belkacemi K., Abbache Aek., (2012). estimation de l'épaisseur réelle et des environnements des dépôts d'âge faménnien (Dévonien supérieur) de la région de Marhouma (Saoura, Sahara nord occidental, Algérie). Bull. de service géologique national. Vol. 23, n° 1, pp. 3, 6 fig., 4 pl.

Ouali Mehadji A., Elmi S., Rachebœuf P. & Mekahli L., (2004). Caractéristiques et signification d'un niveau coquillier majeur à brachiopodes, marqueur événementiel dans l'évolution dévonienne de la Saoura (Sahara du Nord-Ouest, Algérie). Comptes rendus Géoscience, 336 (14), 1283-1292.

Pelleter E., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Labanieh S., Josso P., Langlade J., (2017). Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). Ore Geol. Rev. 87, 126–146.

Sabarudin A., (2013). Synthesis of Hematite Pigments ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by Thermal Transformations of FeOOH . J.PureApp.Chem.Res.,2(1),27-3.

Shterenberg L.E., Aleksandrova V.A., Gablina I.F., Lelikov E.P., Sivtsov A.V., Stepanetx M.I.,(1990). Composition and structure of manganese crusts from the Sea of Japan. Geol. Pac. Ocean. 5, 232–237.

Stumm W, Morgan JJ., (1981). Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd edn. Wiley, New York, p 780.

Sujith, P.P., Khedekar, V.D., Girish, A.P., Loka Bharathi, P.A., (2021). Immobilization of nickel by bacterial isolates from the Indian Ridge System and the chemical nature of the accumulated metal. Geomicrobiol. J. 27, 424–434.

Takematsu, N., Sato, Y., Okabe, S., (1989). Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts. *Mar. Chem.* 26, 41–56.

Usui A., (1979). Minerals, metal contents, and mechanism of formation of manganese nodules from the central Pacific basin (GH76-1 and GH77-1 Areas). *Mar. Geol. Oceanogr. Pac. Manganese nodule Prov.* 651–679.

Usui, A., Mellin, T.A., Nohara, M., Yuasa, M., (1989). Structural stability of marine 10Å manganates from the Ogasawara (Bonin) Arc: implication for low-temperature hydrothermal activity. *Mar. Geol.* 86, 41–56.

Usui, A., Someya, M., (1997). Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. *Geol. Soc. London Spl. Pub.* 119, 177–198.

Verlaan P.A., Cronan D.S., (2021). Origin and variability of resource-grade marine ferromanganese nodules and crusts in the Pacific Ocean: A review of biogeochemical and physical controls, *Geochemistry*, 82(1), p. 125741.

Wegorzewski A.V., Kuhn T., (2014). The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean., *Mar.Geol.*, 357, pp. 123–138.

Wen, X., DeCarlo, E.H., Li, Y.H., (1997). Inter element relationship in Fe-Mn crusts from the central Pacific Ocean: Their implications for crust genesis. *Mar. Geol.* 136, 277–297.

Yeo I.A., Howarth S.A., Spearman J., Cooper A., Crossouard N., Taylor J., Turnbull M., Murton B.J., (2019). Distribution of and hydrographic controls on ferromanganese crusts: Tropic Seamount. Atlantic. Ore Geol. Rev. 114. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103131>.