

Minéralisation en greigite de débris végétaux d'une vase récente (Grote Geul),

par JACQUES JEDWAB,
Laboratoires de Géochimie
de l'Université Libre de Bruxelles.

RÉSUMÉ. — Des vases récentes contiennent des quantités notables d'un sulfure de fer magnétique ayant la structure de la greigite. Ce sulfure se présente en remplissages de cavités cellulaires de végétaux vasculaires ainsi qu'en concrétions. Des détails cytologiques ont été conservés au cours de la minéralisation. La sulfuration des matières organiques semble passer par une étape d'hydroxyde de fer.

ABSTRACT. — Recent muds contain noticeable amounts of a magnetic iron sulphide with a greigite structure. This sulphide is found as cell-fillings of vascular plants and as concretions. Cytologic features have been preserved during mineralization. Sulphurization of organic matter seems to proceed through a stage of iron hydroxyde.

INTRODUCTION.

Les sulfures de fer magnétiques ont trouvé dans les dernières années un regain d'intérêt alimenté par plusieurs courants; citons parmi les travaux les plus importants :

WEIL (1955), LEPP (1957), YAMAGUSHI et KATSURAI (1960), BERNER (1964) et UDA (1965) sur la synthèse abiogène de sulfures de fer cubiques, hexagonaux et quadratiques, dont certains sont magnétiques;

FREKE et TATE (1961) et HALLBERG (1965) sur la nature des sulfures déposés par l'activité de *Desulfovibrio*;

POLUSHKINA et SIDORENKO (1963) sur la détermination de la structure cristalline et la composition chimique de la melnikovite;

SKINNER, ERD et GRIMALDI (1964) sur la découverte et la définition d'une thiospinelle Fe_3S_4 dans un sédiment tertiaire de Californie.

Tous ces travaux montrent à tout le moins la complexité et la multiplicité des voies qui mènent à la formation des divers sulfures de fer. Les mécanismes possibles sont soit entièrement inorganiques, soit organiques (réactions de sulfures organiques sans intervention

d'organismes vivants), soit biogènes (réactions biochimiques avec intervention d'organismes vivants, par exemple de bactéries). La synthèse d'un sulfure déterminé par réaction entièrement inorganique et aseptique n'est évidemment pas une preuve de l'absence de réactions biogènes.

Nous avons récemment abordé l'étude minéralogique et géochimique des sulfures que l'on trouve en quantités relativement importantes dans les vases du Grote Geul.

Des essais préliminaires nous avaient permis de déceler, à côté de la pyrite classique dans ce type de gisement (en pyritosphères et en cristaux euhédres microscopiques), une fraction sulfurée fortement magnétique. L'examen microscopique et diffractométrique ayant montré de façon non équivoque qu'il ne pouvait s'agir de pyrrhotine, nous nous sommes efforcé d'identifier ce minéral.

Nous relatons ici les observations qui nous ont permis d'arriver à une diagnose; quelques phénomènes assez curieux de la minéralisation seront décrits. Nous laisserons pour plus tard les intéressants problèmes de minéralogie génétique et de géochimie que soulève la présence de ce sulfure dans des vases récentes.

REMERCIEMENTS.

Nous devons à l'intérêt soutenu de notre collègue A. STERLING, Directeur du Laboratoire de Recherches hydrauliques (Borgerhout), d'avoir pu disposer de quantités importantes d'échantillons de vase. De précieux échantillons de référence nous ont été aimablement fournis par A. M. FREKE (Harwell) et J. WIAME (Bruxelles). L'aide si efficace de la microsonde nous a été apportée par nos collègues W. DE KEYSER, P. WOLLAST et N. VAN GEEN-PEERS. Nous devons également de fructueux échanges de vues à D. RICKARD (Londres), B. J. SKINNER (Washington), R. WEIL (Strasbourg), J. GONI et C. LÉVY (Orléans), P. RASMONT-VAN GANSEN et F. STOCKMANS (Bruxelles). Que toutes ces personnes trouvent ici nos plus vifs remerciements.

PROVENANCE ET ÂGE DES ÉCHANTILLONS.

Les échantillons étudiés proviennent du Laboratoire de Recherches hydrauliques de Borgerhout (Ministère des Travaux publics — Ponts et Chaussées). Ce laboratoire a effectué des sondages et dragages dans l'ancien bras de l'Escaut appelé Grote Geul, à l'occasion des travaux d'extension du port d'Anvers.

Ces échantillons (n° 53FS203 et 53FS12) provenaient de prélèvements effectués à environ 3 m de profondeur dans le lit du chenal envasé. Le point de prélèvement se situe à près de 1.500 m à l'Ouest d'Oorderen.

Les sédiments étudiés, qui présentaient à l'état mouillé une couleur noire et une odeur fétide, ont un âge de quelques centaines d'années au maximum, puisque l'on sait que le Polder d'Oorderen communiquait encore librement avec l'Escaut en 1722 (STERLING, s.d.). Des fragments de végétaux ligneux et herbacés non carbonisés, ainsi que des particules d'origine industrielle (fer métallique et scories) attestent encore le caractère relativement récent du sédiment.

EXTRACTION DE LA FRACTION MAGNÉTIQUE.

L'existence de particules magnétiques ayant été décelée par immersion d'un aimant permanent dans une suspension aqueuse de vase, nous avons extrait une fraction enrichie en constituants magnétiques sans chercher à atteindre une séparation quantitative dans ces travaux d'orientation.

Un examen microscopique nous avait démontré que ces particules magnétiques étaient principalement constituées de fragments de plantes dont les cavités cellulaires étaient minéralisées, et que les fractions denses séparées au bromoforme ne contenaient que très peu de magnétique. En conséquence, la séparation a porté surtout sur la fraction végétale très légère.

La suite d'opérations ci-après a été adoptée après essais :

- suspension et dispersion de la vase mouillée dans de l'eau distillée et filtrée;
- tamisage de la suspension à 20-40-250 mesh.;
- reprise de la fraction 40-250 dans un ballon avec beaucoup d'eau;
- séparation de la fraction légère par plusieurs cycles d'agitation, sédimentation, décantation;
- filtration de la fraction légère, séchage à l'air et à température ordinaire;
- extraction de la fraction magnétique à l'aimant permanent;
- lames et sections polies des fractions magnétiques et non magnétiques.

Les essais de concentration des minéraux lourds à partir de fragments végétaux rebroyés ont été décevants.

Dans les préparations microscopiques on trouve assez bien de particules magnétiques denses, comme la magnétite et le fer métallique, malgré la décantation répétée de la fraction végétale. On peut supposer qu'il s'agit là d'un phénomène d'entraînement magnétique.

OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES.

L'observation en microscopie de réflexion sous immersion d'huile des concentrés de décantation montre une abondance des fragments végétaux vasculaires. Nous n'avons pas tenté de déterminer ces fragments, ce que l'on pourra faire beaucoup plus aisément en partant de l'étude de la flore actuelle.

En plus des fragments végétaux, on peut également reconnaître des diatomées et des carapaces de petits crustacés, des minéraux (magnétite, hématite, limonite, vivianite, glauconie) et des produits industriels (fer plus ou moins oxydé et scories).

S'il est difficile de donner un nom de genre ou d'espèce aux fragments végétaux très divisés, on peut par contre y reconnaître facilement divers types de tissus (liège, parenchymes, stomates) soit par leur morphologie bien préservée, soit par leur remplissage minéral.

Les parois cellulaires sont généralement très opacifiées, mais l'observation en réflexion permet assez facilement de les résoudre.

La différence entre les fractions magnétique et non magnétique des concentrés de décantation réside principalement dans l'existence dans la première d'un minéral très réflecteur assez abondant. Dans la fraction non magnétique on ne trouve comme minéralisation que de la pyrite framboïdale.

Le minéral réflecteur, que nous appellerons déjà greigite, se présente sous deux formes principales : remplissages cellulaires et concrétions irrégulières.

A. — REMPLISSAGES CELLULAIRES.

Ce mode d'existence est évidemment très variable, puisqu'il est induit par une morphologie végétale très diverse au départ. Nous avons notamment observé :

— de petites granulations isolées, elliptiques ou circulaires, concentrées le long des parois des cellules, tout comme des plastes dans une cellule à grandes vacuoles. Les dimensions et nombres correspondent assez bien à ce que l'on observe dans des cellules vivantes (photos 1 et 4);

— des dépôts contre les parois des cellules, passant à des remplissages caverneux, circonvolués, spécialement abondants dans les grandes cellules (photo 2). Le caractère polycristallin y est bien visible;

— des remplissages complets, apparemment monocristallins, de cellules (photo 3). Dans certains cas, on a l'impression de reconnaître des détails intra-cellulaires, comme des vacuoles et des noyaux, mais ceci n'est évidemment qu'une hypothèse (photo 9). On peut déduire de la photo 1, qui montre un groupe de cellules, dont une avec un gros « noyau » de sulfure, en plus des plastes, que la minéralisation s'est produite en plusieurs stades. Il ne serait donc pas impensable que des dépôts plus précoces, cytologiquement déterminés, gardent une certaine individualité, même après minéralisation complète de la cavité cellulaire;

— des minéralisations des parois cellulaires elles-mêmes. Ce phénomène est très rare, et concerne dans la plupart des cas des tissus à cellules sclérifiées, ou des vaisseaux spiralés ou annelés (photos 5 et 6).

Les cellules dépourvues de minéralisations sulfurées visibles au microscope sont remplies de matières assez difficiles à définir, présentant à la fois des propriétés de matière carbonée et d'hydroxyde de fer. Suivant les indications de la microsonde (photos 14, *a*, *b* et *c*), ces fragments végétaux sont fortement imprégnés de fer avec une concentration plus forte à l'intérieur des cellules.

Une autre observation intéressante concerne les cellules de liège que l'on rencontre fréquemment dans les préparations. La photo 7 montre plusieurs couches de telles cellules, entièrement dépourvues de sulfures. Ces derniers apparaissent, par contre, dans les couches plus profondes (partie droite de la photo), qui correspondent à des cellules vivantes, comme on sait. Cette distribution des sulfures, coïncidant avec des constituants cellulaires actifs, confirmerait l'induction de la formation de sulfure par des composants biochimiques déterminés (cystine et cystéine ?) (WEIL, 1955).

B. — CONCRÉTIONS.

En plus des fragments végétaux, les concentrés magnétiques contiennent une forte proportion de concrétions zonées dépourvues d'enveloppe végétale, bien que sous certains aspects elles rappellent les remplissages cellulaires circonvoqués (photo 2 à droite) cités plus haut. Les formes sont irrégulières, bourgeonnantes, avec un cœur fréquemment caverneux. Le bord extérieur est très réflecteur et présente les caractères optiques de la greigite (photos 11 et 12). Le pouvoir réflecteur diminue progressivement vers l'intérieur, qui a les caractères optiques d'un hydroxyde de fer mal cristallisé [association également observée par POLUSHKINA et SIDORENKO (*op. cit.*)].

Nous verrons plus loin la signification que l'on peut donner à ces concrétions.

Des grains de glauconie avec une opacification périphérique correspondant à un développement de la greigite diminuant de l'extérieur vers l'intérieur ont également été rencontrés (photo 10). Le même phénomène a été observé sur de la vivianite.

C. — PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DURETÉ.

Couleur : blanc crémeux, avec une touche de bleu. La pyrite paraît franchement jaune en comparaison.

Pléochroïsme de réflexion : imperceptible.

Anisotropie de réflexion : très nette, dans l'huile et à sec (observation en contradiction avec celles de SKINNER et al. et POLUSHKINA et al.). Le caractère microcristallin du minéral apparaît très bien entre nicols croisés, surtout dans les variétés concrétionnées. Les couleurs de polarisations vont du blanc crème au bleu-gris.

Pouvoir réflecteur : difficilement mesurable en raison de la ténuité des particules élémentaires et du caractère généralement caverneux. Les chiffres que nous donnons n'ont donc qu'une valeur indicative :

P.R. en lumière blanche, objectif à sec : de 22 à 55 %.

P.R. le plus fréquent dans les variétés les plus compactes : 45 % (valeurs trouvées par POLUSHKINA et SIDORENKO : variétés compactes : 47-50 %; variétés caverneuses : 29-37 %).

Dureté Vickers : remarquons ici encore que la dureté que nous donnons n'a qu'une valeur indicative, puisque les grains de greigite

les plus compacts sont les plus petits et que les grosses concrétions sont mêlées d'hydroxyde de fer :

$$HV_{1.5 \text{ gr}} = 35 \text{ à } 63 \text{ kg/mm}^2.$$

D. — OBSERVATIONS À LA MICROSONDE.

La microsonde électronique installée à l'Institut de Chimie industrielle de l'U.L.B. a permis de faire quelques observations qui nous semblent fondamentales pour l'orientation des recherches futures :

1° *Composition qualitative du sulfure réflecteur* : la présence abondante du fer et du soufre a été démontrée sans équivoque. Un dosage précis de ces éléments n'a pas été fait. Aucun autre élément n'y est présent en quantités aussi importantes.

2° *Minéralisation des fragments végétaux dépourvus de sulfure visibles au microscope* : la présence de fer abondant et le caractère très subordonné du soufre ont été observés (photo 14, a, b, c). Il semble bien qu'il se produit une ferruginisation précoce et intense de tous les fragments, qui n'en deviennent pas pour autant ferromagnétiques : en effet, tous les fragments magnétiques contiennent de la greigite (en quantités très variables comme nous l'avons vu plus haut).

3° *Nature des concrétions à bordure très réfléchissante* : un enregistrement des variations du fer et du soufre dans une de ces concrétions (photos 13, a, b, c, d) a montré que la bordure extérieure est bien formée de sulfure de fer, comme le laissait déjà prévoir l'observation microscopique. Le centre plus caverneux correspond à un appauvrissement en soufre, sans qu'il y ait cependant disparition totale. Il est également à remarquer que la concentration en fer reste assez constante dans toute la concrétion, qui compris dans le cœur, qui présente l'aspect d'un hydroxyde.

On peut conclure de ces observations que la précipitation de la greigite n'est pas immédiate, et qu'elle semble demander un support initial, soit organique (plastiques ou leurs résidus), soit inorganique (cellules ferruginisées, glauconie), soit plus vraisemblablement organo-métallique. De plus, dans le cas des concrétions, on peut observer un dégradé de la sulfuration vers l'intérieur, ce qui renforce encore le modèle d'un remplacement progressif, sans constituer une preuve décisive.

DIFFRACTOMÉTRIE DU SULFURE MAGNÉTIQUE.

Des concentrations de sulfure pur ont été repérées au microscope, sous les deux formes de concrétions et des remplissages cellulaires. Des poudres de ces concentrations ont été prélevées sous la loupe binoculaire après fraisage, et des diagrammes de diffraction sur film en ont été faits.

Conditions expérimentales :

Caméra Debye-Scherrer de 57,4 mm.

Anticathode de fer, filtre de manganèse.

Excitation : 32 KV, 10 mA.

Poses : de 1 à 3 heures.

Film : Ilford X-Ray Industrial G.

Tous les diagrammes obtenus suivant la technique décrite ci-dessus ont donné un petit nombre de raies diffuses, mais très constantes en position et en rapports d'intensité. Toutes ces raies correspondent à des raies intenses des matériaux de LEPP, SKINNER-ERD-GRIMALDI, POLUSHKINA-SIDORENKO (*op. cit.*).

TABLEAU I.

Raies de diffraction X mesurées sur le sulfure du Grote Geul et sur des matériaux de comparaison (raies principales).

Grote Geul moyenne de 3 mesures)		Melnikovite synthétique de LEPP		Melnikovites naturelles de POLUSHKINA et SIDORENKO		Greigite de SKINNER, ERD et GRIMALDI	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
2,98	10	2,96	9	2,97	10	2,980	100
2,47	7	2,46	9	2,47	8	2,470	54,8
1,90	2	1,92 β	3	1,922	4	1,901	28,6
—	—	1,89	4	1,900	7	—	—
1,745	7	1,739	10	1,743	10	1,746	76,8
1,007	5	1,007	6	1,007	10	1,0080	30,9

Le tableau ci-joint reprend les données de ces auteurs ainsi que celles que nous avons obtenues sur le matériel du Grote Geul. On peut voir que la correspondance est très satisfaisante et que l'on peut identifier le minéral bon réflecteur des remplissages cellulaires et des concrétions avec la greigite.

Nous avons essayé à plusieurs reprises d'obtenir des enregistrements de poudres au diffractomètre, mais sans grand succès.

RADIOACTIVITÉ.

Le concentré végétal présente une radioactivité très notable. Il ne nous est pas encore possible de dire si cette activité est liée à la fraction organique ou la greigite. Cette question sera étudiée par la suite.

LA NATURE DES SULFURES DE FER MAGNÉTIQUES DES VASES.

A la suite de la découverte et de la définition de la greigite beaucoup d'observations anciennes pourront être réévaluées, car il semble que les multiples contradictions et obscurités que l'on peut trouver dans les écrits antérieurs provenaient de ce que l'on étudiait des mélanges de plusieurs sulfures et d'hydroxydes, ou de sulfures différents.

C'était probablement le cas de la « Melnikovite » de Doss (1912) que la Commission des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'Association Minéralogique Internationale a décidé d'abandonner au profit de la greigite (SKINNER et al., *op. cit.*).

Plusieurs problèmes minéralogiques liés à cette nouvelle définition demandent une revision, à savoir celui de la melnikovite-pyrite et celui de l'hydrotroïlite.

Ce n'est pas l'endroit de traiter de ces problèmes, car pour le moment on ne pourrait faire état que d'hypothèses. Rappelons cependant que la présence d'hydrotroïlite avait été supposée par VAN STRAATEN (1954) dans des sédiments marins récents des Pays-Bas, probablement assez similaires à ceux que nous avons étudiés ici, et par BAAS BECKING (1956) qui avait expressément recherché (sans le trouver) un composé Fe_3S_4 dans des vases d'estuaire des Pays-Bas également. Par contre, il avait découvert dans un lac de la Nouvelle-Galles du Sud un sulfure magnétique très divisé, donnant une couleur bleu sombre à ses suspensions, et auquel il attribuait la formule $Fe_3S_2O_2$.

Il semble également qu'à la suite des observations décrites dans le présent travail, les relations hydroxydes sulfures de fer devront être examinées plus à fond (cf. aussi BERNER, 1964) : dans ce domaine, les affinités cristallogéniques entre oxy- et thiospinelles constituent une base de départ très riche de perspectives.

Le problème qui émerge parmi tous les autres est évidemment celui de la disparition de la greigite des formations anciennes au profit de la pyrrhotine et de la pyrite-marcassite. Mais nous manquons visiblement des données indispensables pour traiter cette question, comme par exemple : les rapports quantitatifs des divers sulfures dans les sédiments actuels, les processus qui donnent naissance aux différentes espèces minérales, les domaines de stabilité physico-chimiques de celles-ci. Il faut aussi reconnaître que la greigite est un minéral que l'on ne trouve qu'en le cherchant et qu'elle est peut-être très fréquente (sans être abondante) dans les sédiments carbonés anciens.

CONCLUSION.

Le sédiment carboné du Grote Geul, qui ne représente certainement pas une rareté, contient un sulfure de fer magnétique dont le spectre de diffraction très caractéristique correspond à celui de la greigite récemment définie.

Ce sulfure se présente ici sous deux faciès différents : en remplissage de cellules végétales et en concrétions. Le dépôt de la greigite s'est produit en respectant parfaitement la morphologie cellulaire extérieure, et peut-être certains détails intracellulaires. Sa formation ne semble pas primaire, en ce sens qu'elle se produit surtout à des endroits où il existe déjà une importante concentration de fer (cf. VAN STRAATEN, 1954). La pyrite rencontrée dans le même sédiment présente des caractéristiques morphologiques très différentes de celles de la greigite, et l'on n'a pas observé d'associations de ces deux minéraux qui permettraient d'établir une relation génétique entre eux.

La preuve de l'existence de la greigite dans des sédiments actuels ou subactuels, et une meilleure connaissance de ses propriétés diagnostiques, nous permettront de rechercher ce minéral, probablement très fréquent, dans les roches anciennes, et d'aborder sous un angle neuf les questions de la géochimie des sulfures et des éléments rares qui leur sont associés.

NOTE AJOUTÉE EN COURS D'IMPRESSION.

Le travail de E. NAUMANN (1918), connu comme un des classiques des formations de pyrite framboïdale, contient une remarquable figuration des phénomènes de sulfuration de débris végétaux, entièrement comparable du point de vue morphoscopique aux observations présentées ici. Elle nous avait échappé au moment de la présentation, et il est indispensable de rendre justice ici à notre précurseur.

La microscopie de transparence utilisée par NAUMANN ne lui avait pas permis de distinguer FeS_2 et FeS , bien que ce dernier composé ait pu être caractérisé par voie chimique. Il serait du plus haut intérêt de reprendre l'étude des matériaux suédois de NAUMANN par les techniques de la diffraction X et de la microscopie de réflexion.

NAUMANN, E., 1918, Ueber das Auftreten der verschiedenen Eisenverbindungen in den limnischen Ablagerungen. Mit besonderer Berücksichtigung des limnischen Vorkommens des Pyrits. (*Sver. Geol. Unders. Årsb.* 12, n° 6, 47 p.).

BIBLIOGRAPHIE.

- BAAS BECKING, L. G. M., 1956, Biological processes in the estuarine environment. VI : The state of the iron in the estuarine mud iron sulphides. (*Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetenschappen*, B 59, pp. 181-189.)
- BERNER, R. A., 1964, Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. (*J. Geol.*, 72, pp. 293-306.)
- DOSS, B., 1912, Ueber die Natur und Zusammensetzung des miocänen Tonen der Gouvernements Samara auftretenden Schwefeleisens. (*N. Jahrb. Min. BB.*, Abt. A., 33, pp. 662-713.)
- FREKE, A. M. and TATE, D., 1961, The formation of magnetic iron sulphide by bacterial reduction of iron solutions. (*J. bioch. and microb. techn. and Eng.*, 3, pp. 29-39.)
- HALLBERG, R., 1965, Notes on biosynthesis of pyrite. (*Acta univ. Stockh. contrib. in geol.*, 13, pp. 35-37.)
- LEPP, H., 1957, The synthesis and probable geologic significance of melnikovite. (*Econ. Geol.*, 52, pp. 528-535.)
- POLUSHKINA, A. P. et SIDORENKO, G. A., 1963, (en russe). Melnikovite as a mineral species. (*Zap. vs. min. obsh.*, 92, pp. 547-554.)
- SKINNER, B. J., ERD, R. C. and GRIMALDI, F. S., 1964, Greigite, the thiospinel of iron; a new mineral. (*Am. Min.*, 49, pp. 543-556.)

- STERLING, A., s.d., Oude Geulen in de polders ten Noorden van Antwerpen. (*Min. des Trav. Pub., Lab. de Rech. hydr., Borgerhout.*)
- UDA, M., 1965, On the synthesis of greigite. (*Am. Min.*, 50, pp. 1487-1489.)
- VAN STRAATEN, L. M. J. U., 1954, Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands. (*Leidse geol. Med.*, 19, pp. 1-110.)
- WEIL, R., 1955, Reproduction expérimentale des sulfures métalliques des sédiments biogènes. (*LXXX^e Congrès Soc. Savantes*, pp. 117-125.)
- YAMAGUCHI, S. und KATSURAI, T., 1960, Zur Bildung des ferromagnetischen Fe_3S_4 . (*Koll. Z.*, 170, pp. 147 et 148.)

PLANCHE I

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE I.

Les photographies représentent des fragments végétaux et minéraux enrobés dans du polystyrène transparent, puis polis. Microscopie de réflexion, immersion d'huile. Lumière naturelle. Filtre vert.

1. Cellules végétales. On peut y reconnaître les membranes cellulaires, des plastes, peut-être un noyau (en haut et à gauche) et des vacuoles. En blanc : greigite. ($\times 700$)

2. Cellules végétales. Pas de constituants cytologiques reconnaissables. Remplissage microcristallin caverneux. Quelques membranes cellulaires sont encore reconnaissable. ($\times 315$)

3. Cellules végétales à remplissages homogène. ($\times 660$)

4. Cellules végétales. La grande cellule centrale permet de reconnaître des vacuoles (en noir) et des plastes (?) sulfurés (en blanc). ($\times 700$)

5. Cellules végétales à parois épaisses greigitisées. Les cellules gardent une individualité, ce qui permet de supposer qu'une membrane a persisté tout au long de la minéralisation. ($\times 380$)

6. Vaisseaux annelés ou spiralés, greigitisés. ($\times 850$)

7. Cellules de liège. A gauche, cellules aplaties sans sulfure, similaires aux tissus morts de protection. A droite, cellules irrégulières avec greigite en blanc ($\times 750$)

8. Remplissage de greigite microcristalline, dessinant les contours d'un stomate. ($\times 1.000$)

9. Cellules végétales. Éclairage supplémentaire en lumière transmise qui dessine le contour. Remplissage dense de greigite. La cellule centrale montre un détail circulaire similaire à un noyau. ($\times 620$)

10. Grain de glauconie partiellement envahi de greigite. En haut à gauche : greigite (en blanc) de densité décroissant vers l'intérieur. ($\times 333$)

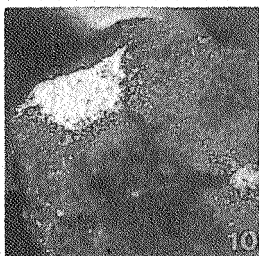
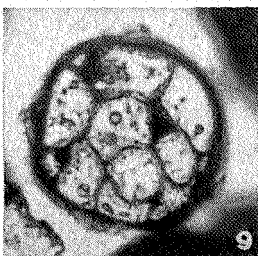
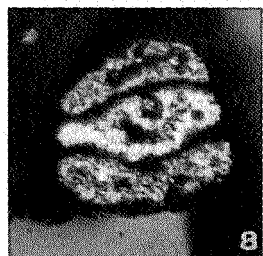
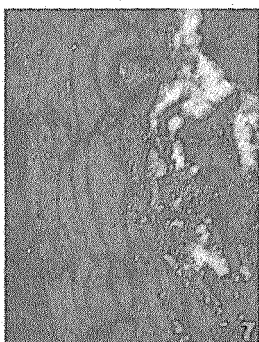
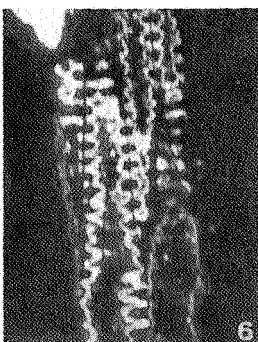
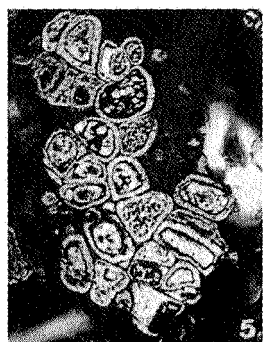
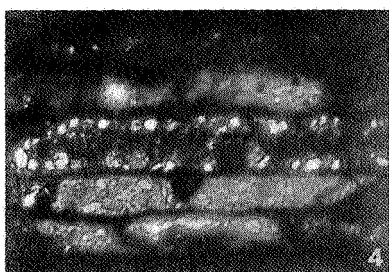
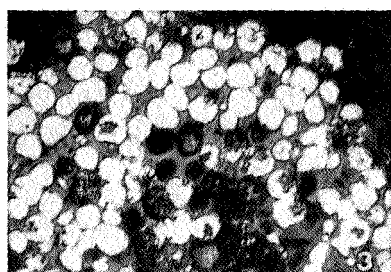
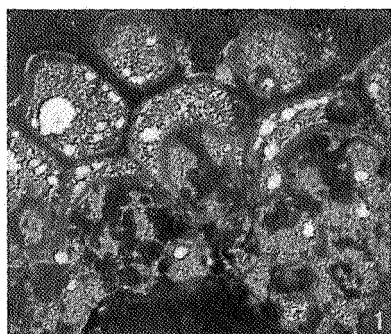


PLANCHE II

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE II.

11. Concrétion ferrugineuse circonvoluée à bordure régulière de greigite. Au centre, en grisé, greigite moins dense. En noir, hydroxyde de fer. ($\times 333$)

12. Concrétion ferrugineuse à zonage irrégulier de greigite de densité décroissant vers le centre. En noir, cavités. ($\times 333$)

13. Distribution du fer et du soufre à la microsonde :

a) image électronique. En haut, à gauche, groupe de cellules végétales comme en 3. En bas, à droite, concrétion ferrugineuse avec bord de greigite comme en 12. (L'observation à sec augmente évidemment les reliefs, en regard des photos précédentes.) A-B : ligne de balayage; ($\times 750$)

b et *d*) distributions respectives du fer et du soufre : on remarque immédiatement (*b*) que le fer a une distribution homogène et que le soufre (*d*) présente une plus faible concentration centrale. ($\times 750$)

c) enregistrement des variations du Fe et du S suivant la ligne A-B. On remarquera ici encore la distribution relativement constante du fer et l'enrichissement du soufre en bordure. ($\times 850$)

14. Fragment végétal sans sulfures visibles :

a) image électronique; ($\times 850$)

b) distribution du fer; ($\times 850$)

c) distribution du soufre. Comparer les densités photographiques de 13 *d* et 14 *c*. Malgré l'absence de soufre visible, le soufre est « déjà » présent mais en quantités très faibles, comparé au fer. ($\times 850$)

