

RAPPORT SCIENTIFIQUE DE L'EXPÉDITION BELGE A LA  
GRANDE BARRIÈRE D'AUSTRALIE EN 1967. SÉDIMENTOLOGIE I :  
NOIRCISSEMENT PAR PYRITISATION DES TESTS  
DE GRANDS FORAMINIFÈRES BENTHIQUES ACTUELS (\*)

par L. MARCHAND (\*\*)

(4 fig. et 1 planche dans le texte)

RÉSUMÉ

Ce travail tend à circonscrire et à définir les phases les plus initiales de la fossilisation par pyritisation des tests de deux grands foraminifères benthiques provenant du sud de la Grande Barrière australienne.

ABSTRACT

This work tends to approach and define the earliest phases of fossilisation by pyritisation of the tests of two large benthic foraminifera coming from the south end of the Great Barrier Reef-Australia.

INTRODUCTION

La pyritisation des squelettes calcaires d'Invertébrés marins concerne certainement un des aspects importants et une phase particulière de la diagenèse affectant les restes de ces organismes. On rencontre en effet des tests pyritisés fréquemment dans la nature ancienne et récente.

Cependant peu d'études ont été menées en vue de définir le processus de pyritisation d'une coquille de gastéropode ou d'un test de foraminifère.

Cette note a pour objet de définir la manière dont intervient la pyritisation de tests de foraminifères ainsi que les différentes étapes de ce phénomène.

MATÉRIAUX

Les tests étudiés ont été récoltés dans des sédiments récents en provenance du sud de la grande barrière australienne (fig. 1).

Ces sédiments présentent un aspect tacheté induit par la présence de débris squelettiques noircis : ce sont les « black and brown speckled foraminiferal sands » décrits par MATKLEM (1967).

(\*) Communication présentée le 3 décembre 1974, manuscrit déposé le 2 décembre 1975.

(\*\*) Boursier I.R.S.I.A., Service de Paléontologie animale, Université de Liège, 7, place du XX Août, Liège, B-4000 Belgique.

Le noircissement est consécutif à un gain en sulfure de fer cristallisant principalement sous forme de pyrite; il affecte principalement certains types d'organismes parmi lesquels deux grands foraminifères benthiques : *Marginopora* et *Alveolinella* abondamment représentés.

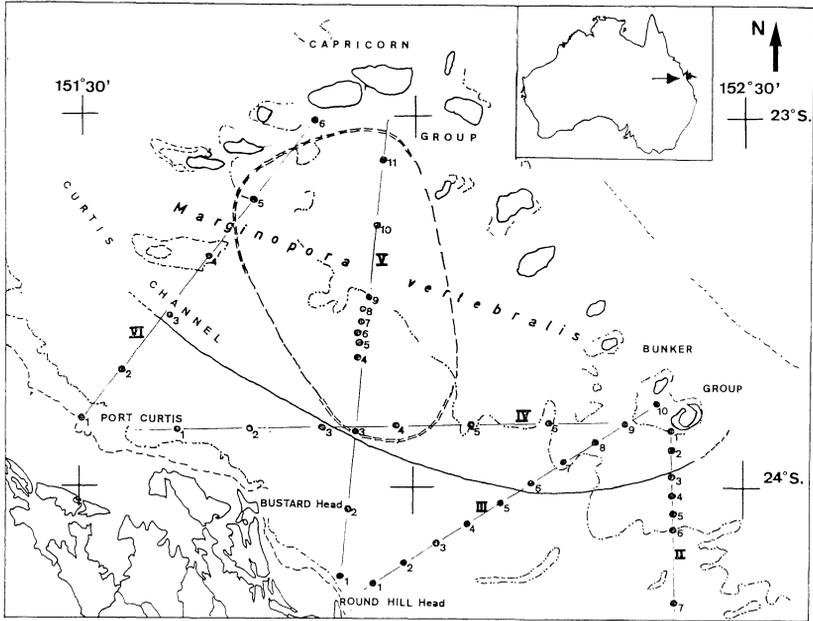


Fig. 1. — Carte de la région envisagée. La distribution générale des tests d'*Alveolinella* et de *Marginopora* est délimitée par le trait plein; celle des formes noircies, par le trait interrompu double (plus ou moins au centre de la figure).

#### ANALYSES CHIMIQUES

Dans les sédiments « poivre et sel » étudiés, les tests de ces deux foraminifères, *Marginopora* et *Alveolinella*, se présentent sous différentes couleurs aisément reconnaissables au microscope binoculaire. Quatre classes colorimétriques sont distinguées :

- la première est constituée de tests de teinte blanche à rose, caractérisant des formes fraîches ou faiblement diagénétisées;
- la deuxième est représentée par des tests de couleur noire témoignant d'une diagénèse importante;
- la troisième classe, celle des tests gris, se caractérise par des formes présentant, nous le verrons, une diagénèse intermédiaire se plaçant entre celle des tests blancs et celle des tests noirs;
- la dernière classe a pu être séparée parmi les tests d'*Alveolinella*; elle est constituée par des formes de couleur brune à brun-noir. Nous verrons aussi que ces formes correspondent à des tests noirs légèrement réoxydés en surface.

Des analyses chimiques du contenu en fer des tests de ces différentes classes colorimétriques mettent en évidence une relation entre la couleur des tests et leur contenu en fer.

Les dosages ont été réalisés par voie colorimétrique (à l'acide sulfosalicylique et à l'orthophénant roline) sur plusieurs échantillonnages de tests appartenant aux quatre classes mentionnées ci-dessus. Les dosages ont été effectués séparément pour les tests de *Marginopora* et ceux d'*Alveolinella*.

Les résultats de ces analyses ont été portés sur un graphique (fig. 2). Celui-ci montre une augmentation progressive et régulière du contenu en fer en fonction du degré de noircissement, c'est-à-dire en fonction du temps.

Les quatre classes colorimétriques sont donc réelles et correctement disposées les unes par rapport aux autres; de plus, elles correspondent, chacune, à un degré de diagenèse relativement précis.

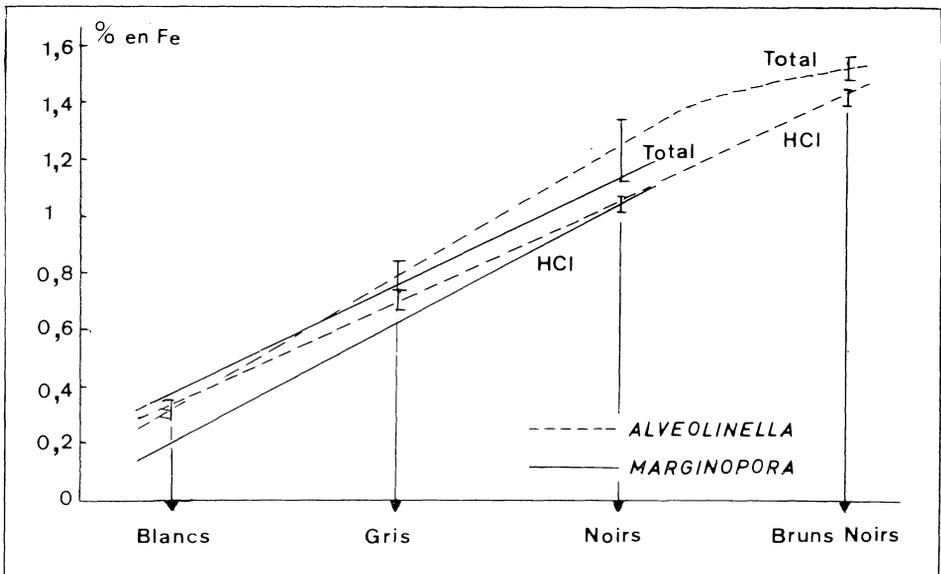


Fig. 2. — Résultats des analyses du contenu en fer des tests d'*Alveolinella* et de *Marginopora*.

#### OBSERVATIONS

L'observation, en lame mince, des tests de ces deux foraminifères révèle rapidement la structure très différente des tests blancs ou frais et des tests noirs fortement diagenésés.

Considérons tout d'abord les *Marginopora*. Leurs tests frais sont constitués de fibres de calcite magnésienne extrêmement fines disposées de façon très compacte; la structure est donc très dense (photographies Ia et Ib).

En revanche, les parois des tests noirs sont véritablement criblées de taches ou de mouchetures opaques en lumière transmise. En section polies, de telles mouchetures se révèlent constituées de pyrite. Ce minéral s'est donc substitué aux fibres de calcite magnésienne des parois du test de *Marginopora* (photographies Ic & Id).

Comment ces fibres ont-elles été localement remplacées par de la pyrite?

C'est en considérant les tests gris, étape intermédiaire entre la classe des blancs et celle des noirs, que nous pouvons obtenir la réponse au problème posé.

Un élément nouveau, rarement rencontré, peut être observé au microscope électronique à balayage pour les tests des foraminifères gris en voie de diagenèse. Il correspond au développement de petits trous s'allongeant suivant la microstructure fibreuse des parois de *Marginopora* (photographies Ie & If; IIa & IIb). Ces trous, dénommés ici micropoches de dissolution, résultent probablement de l'action de bactéries. Celles-ci se nourrissent de matière organique intercrystalline et produisent des substances capables de déclencher la dissolution (biochimique) de quelques fibres.

Les micropoches de dissolution, étant très rarement rencontrées, sont donc des phases de transition et, dans notre cas, extrêmement fugitives. En effet, ces micropoches semblent être très rapidement le siège de la précipitation de sulfures de fer qui moulent parfaitement ces cavités en s'allongeant suivant la microstructure des parois (photographies Ic & Id).

Les micropoches de dissolution prennent naissance et s'installent tout d'abord au contact de deux loges successives (fig. 3), c'est-à-dire là où la structure est la moins dense (photographies IIc). Par la suite elles pénètrent à l'intérieur des parois par leur milieu (fig. 3) et finissent par atteindre l'entièreté des parois considérées.

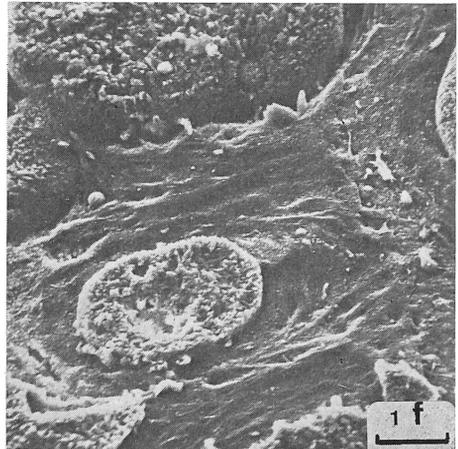
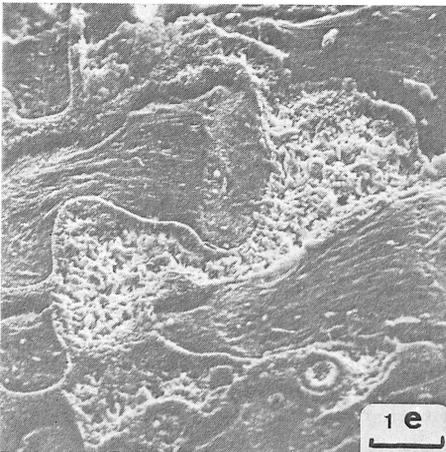
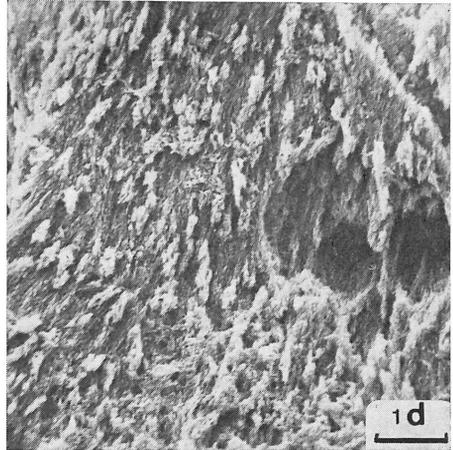
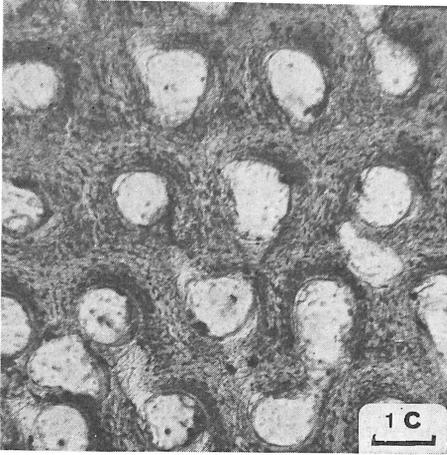
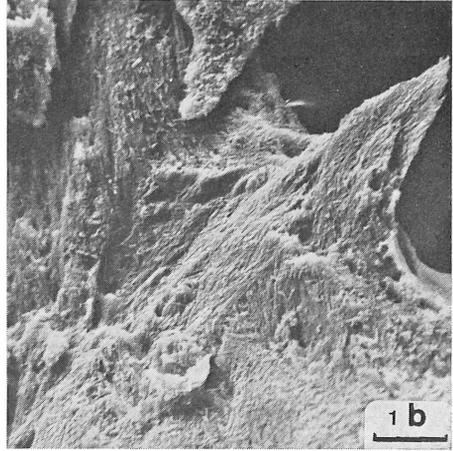
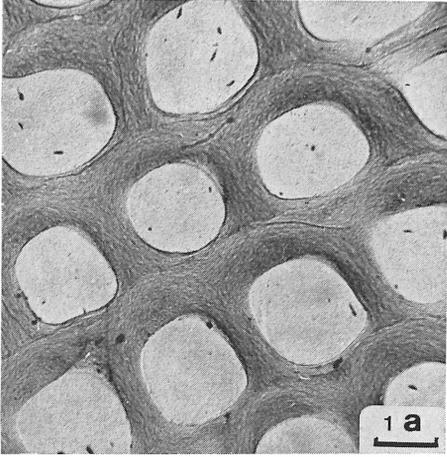
Ainsi donc, contrairement à ce que rapporte MAIKLEM (1967), aucune variation importante de la densité des mouchetures ne se marque au fur et à mesure que l'on traverse un mur.

---

#### PLANCHE I

- Photographie a : Lame mince pratiquée dans un spécimen frais de *Marginopora*. Lumière naturelle; échelle : 35 microns.
- Photographie b : Vue d'une parois de *Marginopora* au microscope électronique à Balayage (S.E.M.). Noter la disposition serrée et compacte des fibres de calcite magnésienne composant les tests. Échelle : 11 microns.
- Photographie c : Lame mince taillée dans un test noirci de *Marginopora*. Les sulfures de fer apparaissant opaque en lumière transmise ont pris la place des fibres de calcite. Comparez avec Ia. Échelle : 40 microns.
- Photographie d : Mouchetures de sulfure de fer observées chez *Marginopora* et mises en évidence par une légère attaque à l'acide formique 0,5 %. Notez l'orientation des mouchetures dans la microstructure de la parois ici observée. S.E.M. Échelle : 6 microns.
- Photographie e : Vue de micropoches de dissolution dans un test de *Marginopora* en voie de diagenèse. Remarquez leur orientation dans la microstructure du test. S.E.M. Échelle : 30 microns.
- Photographie f : Vue identique. S.E.M. Échelle : 15 microns.

PLANCHE I



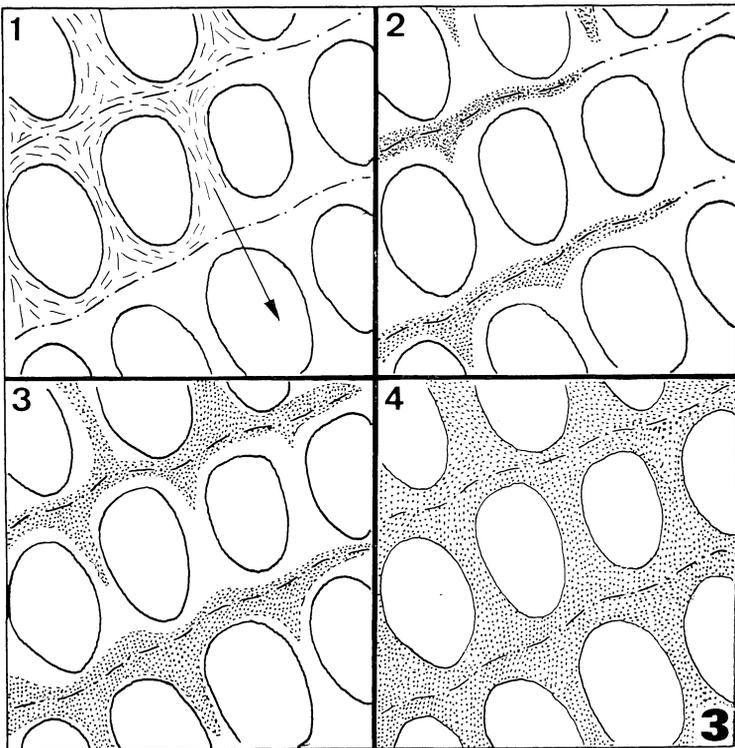


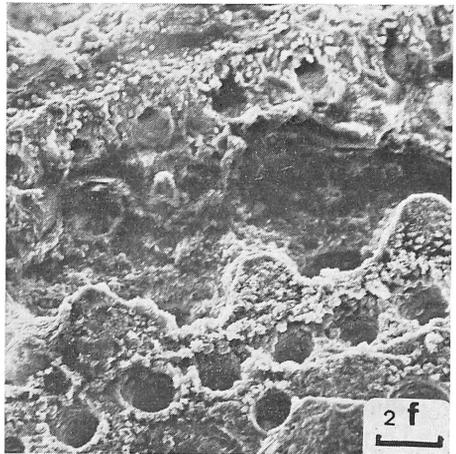
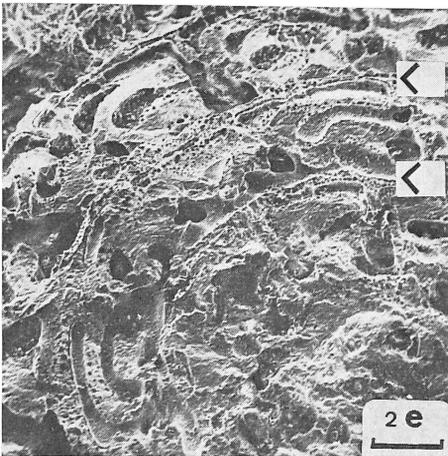
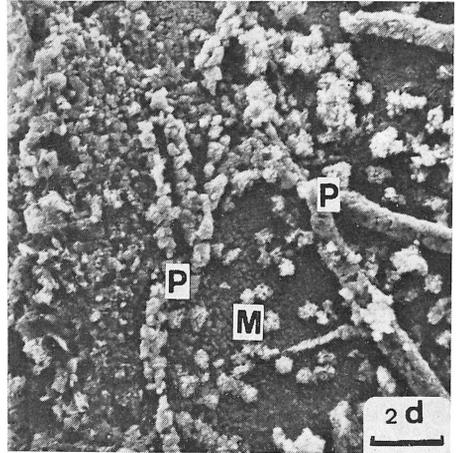
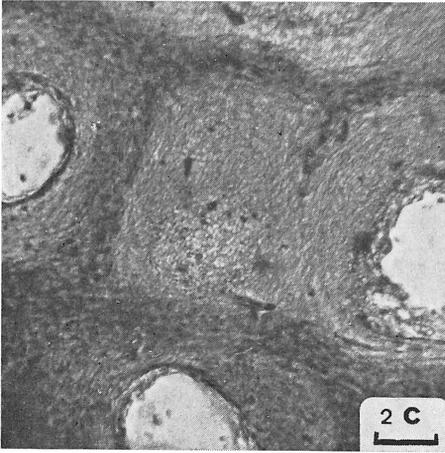
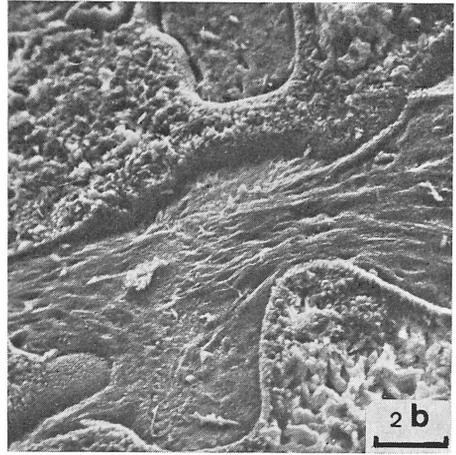
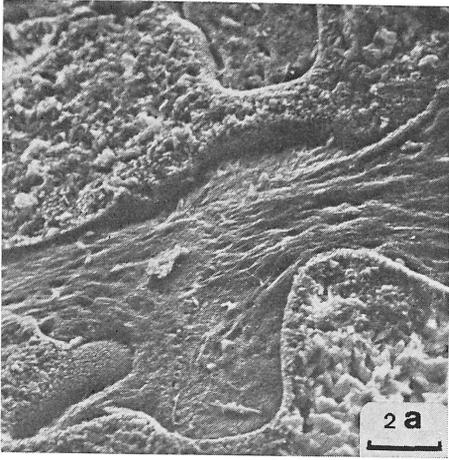
Fig. 3. — Schéma montrant la propagation de l'installation des micropoches de dissolution.

1. Coupe parallèle au plan d'enroulement pratiquée dans un spécimen frais de *Marginopora*. La direction des fibres est schématisée par les petits traits, celle du proloculus par la flèche, le plan de jonction entre deux loges successive est schématisé par le trait interrompu.
2. Début de l'invasion du test par les bactéries qui amènent l'installation des micropoches de dissolution; celles-ci pénètrent par le plan de jonction entre les loges successives.
3. Stade plus avancé du noircissement; les mouchetures affectent le milieu des parois.
4. Le noircissement est à ce stade terminé; les mouchetures se répartissent de façon homogène dans tout le test.

## PLANCHE II

- Photographies a et b : Couple stéréoscopique permettant l'observation des micropoches de dissolution observées chez *Marginopora*. S.E.M. Échelle : 15 microns.
- Photographie c : Lame pratiquée dans un test de *Marginopora* en voie de diagenèse. A noter la manière dont progresse le noircissement; se référer également à la figure 3. Lumière naturelle. Échelle : 20 microns.
- Photographie d : Observation de mouchetures (M) et de perforations (P) dans lesquelles ont cristallisé des sulfures de fer. Mise en évidence par une légère attaque à l'acide formique. S.E.M. Échelle : 8 microns.
- Photographie e : Test d'*Alveolinella* en voie de diagenèse. Observation de micropoches de dissolution se disposant, dans les premiers stades, au contact des tours de loges successifs (flèches). S.E.M. Échelle : 80 microns.
- Photographie f : Vue de mouchetures de sulfures de fer chez *Alveolinella*; comparez avec II<sup>e</sup>. S.E.M. Échelle : 25 microns.

PLANCHE II



## REMARQUES

Il faut noter que l'installation des micropoches de dissolution et, par conséquent, des mouchetures de sulfures de fer et du noircissement ne sont pas synchrones dans l'entière du test.

De plus, si le noircissement de ces formes est principalement dû aux mouchetures observées dans les murs des tests, des grains de pyrite sont aussi présents dans les logettes et dans les perforations. Dans ce cas, la pyrite est entourée d'une micrite de cimentation intragranulaire (photographie II d).

Les mêmes observations sont réalisées sur les tests du foraminifère *Alveolinella*. Frais, ceux-ci présentent une structure également très compacte composée de microcristaux de calcite magnésienne.

Le phénomène de noircissement débute également avec le développement de micropoches de dissolution au contact de tours de loges successifs (photographies II e & II f). Le comblement de ces premières micropoches de dissolution par des sulfures de fer donne aux tests un aspect « zébré » très caractéristique pour les *Alveolinella* en voie de noircissement (fig. 4).

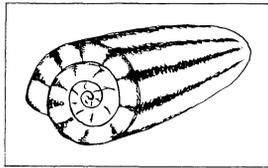


Fig. 4. — Schéma montrant le « zébrage » d'un test d'*Alveolinella* en voie de diagenèse.

Par la suite, les mouchetures s'étendent à la totalité des parois du test en y déterminant un noircissement complet.

La pyrite, sulfure de fer principalement rencontré, est également présente dans la micrite cimentant les logettes des tests ainsi que dans les perforations.

## DISCUSSION

*Fer et soufre.*

Sont à discuter l'origine du fer et du soufre, ainsi que la façon dont ces éléments sont introduits dans les squelettes envisagés.

Selon VAN STRAATEN (1954) la teneur en fer de l'eau de mer étant très faible (moins de  $10^{-9}$  gr./tonne d'eau de mer), la plus grande partie du fer rencontré dans le sédiment est apporté par les rivières sous forme de minéraux ferrifères ou de colloïdes. L'importance du transport et de la concentration du fer dans les sédiments par les minéraux argileux a été montrée par CARROLL (1958).

A côté de minéraux ou de formes détritiques, le fer peut encore se combiner avec la matière organique (BASS BECKING & MOORE, 1959).

Ces observations sont en accord avec les observations de BROWN (1966) et de MAIKLEM (1967) qui constatent que les sédiments « poivre et sel » sont associés à des dépôts organoclastiques auxquels se mêle un pourcentage, faible mais significatif, de sédiments terrigènes responsables de l'apport de fer.

Le passage du fer à l'intérieur du test des foraminifères pose cependant un

problème difficile à résoudre. Il peut y pénétrer en solution à l'état ferreux alors que celui-ci repose en milieu réducteur; ou encore y être entraîné par des débris organiques ou minéraux qui contaminent toujours les cavités ouvertes des tests.

Il peut d'autre part aussi y être introduit *in vivo*. On sait en effet que certains foraminifères sont capables d'assimiler dans leur métabolisme le fer présent dans le milieu ambiant. FAURE FREMIET (1911) l'a, par exemple, mis en évidence au niveau des mitochondries. D'autre part, l'étude de coupes pratiquées dans des spécimens frais de *Planorbulina mediterraneensis* et de *Rotalia beccarii* a permis à LE CALVEZ (1951) d'observer le début de la précipitation des sulfures de fer dans le protoplasme des protozoaires; l'apparition des cristaux semblait dans ce cas être accompagnée d'une invasion de la cellule par des bactéries; mais LE CALVEZ n'a cependant pas pu situer exactement les phénomènes l'un par rapport à l'autre.

Le soufre, quant à lui, pourrait provenir de la désintégration chimique ou bactériologique de matières organiques de l'organisme lui-même. De nombreux mucilages libérés par le foraminifère ainsi que par les organismes perforants renferment des mucopolysaccharides, c'est-à-dire des composés riches en radicaux sulfatés. La transformation et la destruction de ceux-ci par les bactéries ont été étudiées par STARKEY (1963). Cet auteur a notamment montré que ces composés pourraient libérer le soufre à l'état élémentaire ou combiné. D'autre part la réduction des sulfates de l'eau de mer par les bactéries sulforéductrices fournit une autre source de soufre très importante.

Le fer et le soufre, ainsi introduits dans le test *in vivo* (activement) et/ou *post mortem* (passivement), deviennent disponibles pour les réactions futures qui nous intéressent.

#### *Milieu réducteur.*

Dans le cas étudié ici, l'environnement réducteur nécessaire à la précipitation des sulfures de fer est obtenu par voie bactériologique. En effet, en se nourrissant de la matière organique intrasquelettique, des populations de bactéries déclenchent une forte consommation d'oxygène et par là l'installation progressive d'un milieu réducteur propice aux réactions entre le fer et le soufre (ZOBELL, 1946).

Je ne dispose pas, à ce jour, de données suffisantes pour décider de manière sûre si ce milieu réducteur, qui se développe à l'intérieur des tests, est oui ou non lié ou en équilibre avec les conditions rédox environnantes. On pourrait d'abord penser que son installation est facilitée par le passage des tests de foraminifères morts dans la tranche sédimentaire réductrice. En effet, étudiant l'évolution du potentiel rédox au cours de l'enfouissement d'un sédiment, VAN STRAATEN (1954) a pu observer, dans les Dutch Wadden, l'individualisation de trois zones distinctes; chacune est caractérisée par une minéralisation spécifique reflétant un environnement global de plus en plus réducteur à mesure que l'on s'enfonce sous l'interface sédimentaire.

D'un autre côté, de nombreux auteurs (BROWN, 1966; MAIKLEM, 1967) ont de plus en plus tendance à considérer que ce n'est pas l'environnement sédimentaire global qui importe mais bien le microenvironnement localisé au sein même des squelettes. Ces derniers sont, en effet, caractérisés par la présence de multiples (micro) cavités primaires et/ou secondaires sans communication directe avec l'extérieur. *Marginopora* et *Alveolinella*, par exemple, étant deux foraminifères à architecture très complexe, sont éventuellement susceptibles d'engendrer et de maintenir un microenvironnement réducteur à l'intérieur des tests, même si ceux-ci baignent en milieu oxydant.

De ce fait on peut penser que certaines phases conduisant au noircissement peuvent débiter à même le fond marin où règnent des conditions oxydantes.

Toutefois, il faut admettre que les tests en voie de noircissement doivent, à un moment donné, séjourner dans un milieu caractérisé par des conditions réductrices. En effet, la précipitation des sulfures amenant le noircissement des tests ne peut se passer sans un gain de fer, étant donné que les tests frais en contiennent beaucoup trop peu pour permettre le noircissement complet (voir figure 2); il faut donc concevoir un passage du fer des sédiments vers les tests. Ce transfert ne peut se réaliser qu'en solution et par conséquent en zone réductrice là où le fer est soluble sous sa forme réduite.

### *Pyrite.*

La solution du problème des réactions chimiques ou biochimiques aboutissant à l'individualisation de sulfures de fer fait face à des difficultés techniques importantes. Il est, d'une part, impossible d'étudier l'évolution des paramètres chimiques au sein du micromilieu caractérisant l'intérieur des tests; d'autre part, la petite taille des grains de sulfure de fer rend leur étude et leur concentration mécanique très difficile; par conséquent, il ne nous a pas été possible d'identifier les différentes phases minérales sous lesquelles se présentent ces sulfures, encore moins l'ordre dans lequel elles apparaissent. Il nous apparaît que des sulfures amorphes aboutissent à de la pyrite cristallisée.

Des essais en laboratoire ont permis à RICKARD (1969) de proposer un schéma d'interrelation entre le fer ferreux et divers sulfures. Ce schéma montre que, si des réactions purement minérales peuvent immédiatement donner de la pyrite à partir de solutions de fer, les réactions biogéniques passent, quant à elles, par un stade de mackinawite. BERNER (1970) a également obtenu de la mackinawite, de la greigite et du FeS non cristallin en laboratoire. Mais, étant donné l'instabilité thermodynamique de ces composés vis-à-vis de la pyrite et de la pyrrhotite, on ne les rencontre pas dans la nature; ces composés ne sont donc que des phases transitoires et fugitives.

## ÉVOLUTION ULTÉRIEURE DU NOIRCISSEMENT

Étant donné que les deux foraminifères présentent une architecture susceptible de protéger un environnement interne particulier, nous pensons que le noircissement des tests, phénomène essentiellement bactérien, peut dans une certaine mesure avoir lieu sur le fond marin même. D'autant plus que les mouchetures de sulfure de fer se développent à l'intérieur même des parois des tests. Ces sulfures ne sont donc jamais, ou presque, en contact avec le milieu interne qui est celui des logettes, ou avec le milieu externe qui est celui du sédiment.

Cependant, on conçoit aisément que ces grains noircis reposant sur le fond marin soient soumis à l'érosion mécanique et/ou chimique, ces phénomènes d'érosion étant tous deux superficiels. Certaines mouchetures de sulfures peuvent, de cette façon, être mises en contact avec le milieu extérieur. Si ce milieu est oxydant, les mouchetures les plus superficielles, mises à nu par l'érosion, vont s'oxyder et se transformer en limonite alors que les mouchetures situées plus profondément dans les parois du test gardent leur état sulfuré. C'est bien ce que l'on remarque en cassant un test de la classe des brun-noir : le plus souvent la couleur noire est gardée au centre et la partie oxydée brune n'est que très superficielle.

On peut admettre que ce phénomène de noircissement ou de pyritisation se poursuivant pendant un laps de temps suffisamment long, puisse conduire à la pyritisation totale des tests. Ceci dépendra évidemment de la microstructure du squelette envisagé et de son contenu en matière organique disponible et en position intercrystalline, de même que de la disponibilité en fer dans le sédiment.

Si l'élément fer n'est pas disponible dans le sédiment, on peut admettre que les micropoches de dissolution se développent toutefois en présence des bactéries adéquates. Dans ce cas, les micropoches de dissolution, au même titre que les logettes, pourront être comblées par un carbonate secondaire. Ceci se passant à l'échelle microscopique, il faudrait être prudent quant à l'interprétation des structures observées; dans le cas proposé ici on ne peut pas parler de recristallisation.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le noircissement des tests de *Marginopora* et d'*Alveolinella* est dû à un gain plus ou moins important de sulfure de fer cristallisant *in fine* sous la forme de pyrite. Différentes étapes conduisent à ce changement de couleur; elles sont les mêmes dans chacun des organismes et peuvent être résumées comme il suit :

- A leur mort, les tests sont rapidement envahis par une concentration de bactéries qui, en se nourrissant de la matière organique disponible *in situ*, provoque l'installation d'un milieu réducteur protégé par l'architecture et la structure mêmes des tests. D'autre part, ces bactéries pénètrent les parois des foraminifères, tout d'abord au contact de loges successives, ensuite vers l'intérieur des murs. Par sécrétion de produits capables de dissoudre le carbonate de calcium, ces bactéries déterminent la dissolution biochimique des parois du foraminifère et l'installation de micropoches de dissolution;
- le fer et le soufre disponibles précipitent dans ces micromilieus confinés en même temps que dans les logettes et les perforations;
- les sulfures de fer qui semblent précipiter d'abord sous une forme amorphe ou peu cristalline se réorganisent par la suite en pyrite.

Certains caractères du noircissement des tests observés suggèrent que le mécanisme du phénomène puisse se dérouler à même le fond marin.

La succession des différentes phases, le plus souvent fugitives, du phénomène de noircissement suggère également que celui-ci prend place très rapidement à l'échelle géologique.

Il serait très intéressant, voire important, de suivre la diagenèse de formes semblables mais prélevées dans des sédiments dépourvus de fer.

#### REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude envers Monsieur C. MONTY, chef de travaux, qui a prélevé les sédiments et m'a introduit au problème du noircissement, ainsi qu'à Monsieur le Professeur G. UBAGHS qui a bien voulu revoir mon manuscrit.

J'ai retiré le plus grand bénéfice des discussions que j'ai eues avec T. ALEXANDERSON (Uppsala), L. S. LAND (Austin) et R. WOLLAST (Bruxelles); je les en remercie.

Je remercie également Monsieur R. GILLON pour les analyses chimiques et Madame M. MASSON pour les photographies.

C'est grâce à la bourse que m'a accordé l'I.R.S.I.A. ainsi qu'à l'aide de la convention 10215 du F.R.F.C. que j'ai pu réaliser ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- BAAS BECKING, L. G. M. & MOORE, D., 1959. — The relation between iron and organic matter in sediments. *Jour. Sed. Petrology*, **29**, pp. 454-458.
- BERNER, R. A., 1970. — Sedimentary pyrite formation. *Am. Jour. Science*, N° 268-269, pp. 1-23.
- BROWN, P. R., 1966. — Pyritisation in some molluscan shells. *Jour. Sed. Petrology*, **36**, pp. 1149-1152.
- CARROL, D., 1958. — Role of clay minerals in the transportation of iron. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **14**, pp. 1-28.
- LE CALVEZ, 1951. — Dérèglement du métabolisme ferrugineux chez les foraminifères. *Vie et Milieu, Labo Arago Bull.*, **2**, pp. 335-337.
- MAIKLEM, W. R., 1967. — Black and brown speckled foraminiferal sands from the southern part of the Great Barrier Reef. *Jour. Sed. Petrology*, **37**, pp. 1023-1030.
- RICKARD, D. T., 1969. — The microbiological formation of iron sulfides. *Stockholm Contr. in Geology*, **10**, pp. 49-66.
- STARKEY, R. L., 1963. — Microbial transformations of some organic sulfur compounds. In : *Principles and Applications in Aquatic Microbiology*; Ed. H. Heukelekian & N. C. Dondero; John Wiley & Sons, Inc., pp. 405-427.
- VAN STRAATEN, L. M. J. V., 1955. — Composition and structure of recent marine sediments in the Netherlands; Ch. V : Iron compounds. *Leidse Geol. Med.*, **19**, pp. 38-46.
- ZOBELL, C. E., 1946. — Marine microbiology. Waltham Mass., U.S.A., Chronica Botanica Company, p. 240.