

*inclusions rich in CO<sub>2</sub> (Bournac, Massif Central and Camperio, Tessin). Quantitative analyses for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S were obtained. An isotopic analysis (<sup>13</sup>C) of CO<sub>2</sub> from Camperio has been attempted.*

*The solid phases of small size contained in three fluid inclusions were determined: calcite in Bitsch quartz (Valais), nahcolite in Bancroft quartz (Ontario), and hematite in a dolomite from Rabbit Lake (Saskatchewan). The sensitivity of the instrument and its limits for mineralogical purposes are discussed.*

Neuf inclusions fluides ont été analysées de manière non destructive à la fois par microthermométrie et par spectroscopie Raman à l'aide de la microsonde Mole.

Les phases solides de petite taille contenues dans trois inclusions fluides ont été déterminées : calcite dans un quartz de Bitsch (Valais), nahcolite dans un quartz de Bancroft (Ontario) et hématite dans une dolomite de Rabbit Lake (Saskatchewan). La sensibilité de l'appareil et les limites de son utilisation en minéralogie sont discutées.

L'effort a porté principalement sur la phase gazeuse dans quatre inclusions riches en hydrocarbures (Remuzat, Drôme; Lastourville, Gabon; Vermutfluh, Berne et Val d'Illeiez, Valais) et dans deux inclusions riches en CO<sub>2</sub> (Bournac, Massif Central et Camperio, Tessin). Des analyses quantitatives pour CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S sont données. L'analyse isotopique (<sup>13</sup>C) du CO<sub>2</sub> de Camperio a été tentée.

L'article complet a été publié dans le *Bulletin de Minéralogie*, 1979, 102, (n° 5/6), 600.

## Applications de la microsonde moléculaire à laser Mole en micropaléontologie : étude du test des foraminifères

par M.-T. Venec-Peyre \* et H. Jaeschke-Boyer \*\*

(\* Institut de Paléontologie, Muséum National d'Histoire Naturelle, L.A. n° 12 C.N.R.S., E.P.H.E., 8, rue Buffon, Paris 75005 et  
\*\* Laboratoire d'applications, ISA Jobin-Yvon, 16, rue du Canal, Longjumeau, France)

### *Applications of the microprobe Mole in the study of foraminifera*

*Foraminifera are unicellular animals whose protoplasm is protected by a shell usually mineral in nature. The size of individual specimens varies from a few hundred microns to a few millimeters, and the thickness of the shell rarely exceeds several tens of microns. Those dimensions make it difficult to study these organisms, requiring the use of advanced technology. Because of its performance, the laser molecular microprobe, Mole has found an application in micropaleontology. Its powers of resolution and the possibility of quick, in situ, analysis have enabled the mineralogical characterization of the different layers contained in the shells of two species, one « calcitic » the other « aragonitic », thereby raising some doubt concerning the mineralogical nature of these two species. The use of the Mole has also allowed the solution of a problem concerning the classification of Foraminifera by*

*revealing the calcitic nature of one species attributed to an aragonitic family; for this type of study the method has proved invaluable because it does not destroy the sample, which is very important, if not indispensable, when rare or reference specimens are being examined. The examination of the sample requires neither the use of a vacuum nor special preparation of the specimen thereby avoiding a tedious, detailed job when such small and fragile organisms are to be handled. Knowing that the present number of species of Foraminifera both living and fossilised is over 21,000, that have been in existence since the Primary era and that the shell is susceptible to modification during diagenesis through geological periods, one can easily imagine the interest generated in the use of the Mole in micropaleontology.*

En raison de ses performances la microsonde moléculaire à laser Mole s'est révélée un outil précieux adapté à l'étude du test des Foraminifères. Avant de donner les principaux résultats obtenus, il me semble judicieux de présenter ce groupe zoologique et de donner quelques renseignements qui aideront à la compréhension de l'exposé.

b) chez les espèces pluriloculaires elle peut être :

- non-lamellaire et se fait par juxtaposition de loges successives ;
- lamellaire: lors de l'adjonction d'une nouvelle loge, du carbonate de calcium est sécrété sur les loges préexistantes ; il en résulte un épaissement progressif de la paroi de la dernière loge vers la première loge, et l'aspect lamellaire du test (Pl. 1, Figure 1).

Les Foraminifères sont des organismes unicellulaires dont le protoplasme est protégé par une coquille appelée test. Ce test est composé de une ou plusieurs loges dont l'arrangement varie selon les espèces. Ces loges communiquent entre elles par une ouverture ou foramen. La composition du test est également fonction des espèces : les plus primitifs sont constitués d'une membrane flexible et transparente, mais le plus souvent le test s'enrichit en matières minérales qui peuvent être, soit empruntées au milieu (micas, magnétite, spicules d'éponges, etc...) et soudées par un ciment élaboré par l'animal, soit sécrétées par le protoplasme (dans ce cas il est le plus généralement calcaire, quelquefois siliceux). La croissance s'effectue suivant plusieurs modalités :

Les individus entiers mesurent de quelques dizaines de microns à quelques centimètres et l'épaisseur de la paroi des loges varie de quelques microns à quelques centaines de microns. Ces dimensions en font un matériel difficile à étudier. La microsonde moléculaire à laser Mole a permis de résoudre quelques problèmes concernant le test de ces organismes. Les résultats obtenus apportent des éléments nouveaux dans trois des grands axes de recherche sur l'étude de ces Protistes : la systématique, la biominéralisation et l'écologie.

### 1. Application de la microsonde Mole en systématique

Comme tous les groupes animaux et végétaux, les Foraminifères sont répartis suivant des critères bien définis, dans une classification dont



Figure 1. Paroi du test d'*Ammonia beccarii*.  
L'aspect lamellaire est mis en évidence par une légère attaque au glutaraldéhyde.



Figures 2, 3. *Rosalina posidonicola* (Colom) : Face dorsale et face ombilicale.



Figure 4. *Ammonia beccarii* (Linne).



Figure 5. *Hoeglundina elegans* (d'Orbigny).

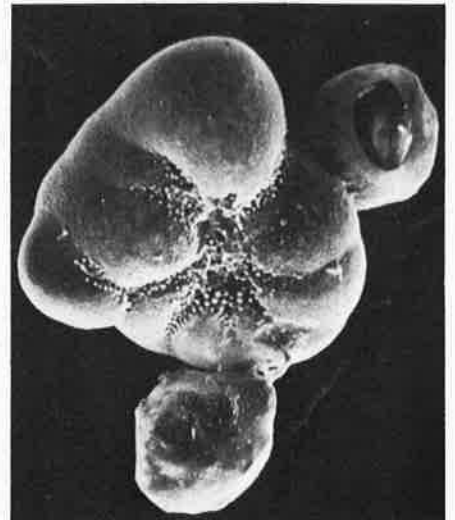


Figure 6. *Protoelphidium paraliium* présentant l'avant dernière loge de taille réduite et une calcification additionnelle au niveau de l'avant-avant dernière loge.

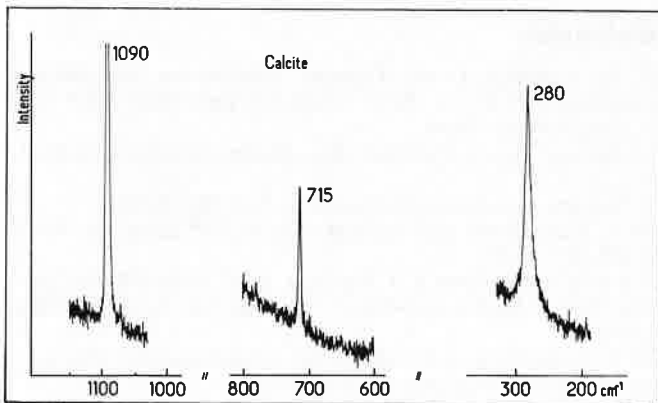


Figure 7. Spectre Raman de la calcite.

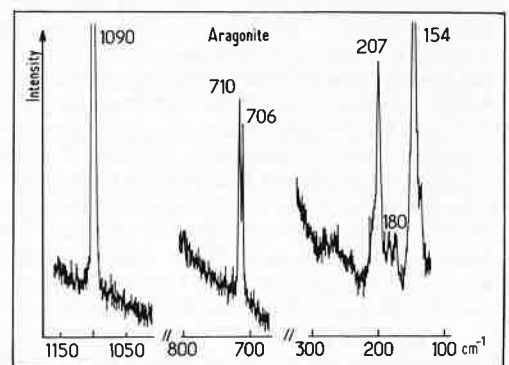


Figure 8. Spectre Raman de l'aragonite.

(Figures 1, 2, 3, 4, 6 : clichés réalisés par S. Laroche au microscope électronique à balayage. Figure 5 : cliché réalisé au microscope photonique par D. Serrette.)

les principaux degrés sont du plus simple au plus élevé : l'espèce, le genre, la famille, la super-famille, le sous-ordre et l'ordre. La classification de ces Protistes, la plus usitée à l'heure actuelle, est celle de Loeblich et Tappan (1964) (1). Ces auteurs reconnaissent dans l'Ordre des Foraminifères :

- 5 sous-ordres définies en fonction de la composition du test (membraneux, agglutinés, calcaire microgranulaire, calcaire imperforé et calcaire perforé);
- 17 super-familles définies en fonction de la microstructure et de la variété minéralogique du carbonate de calcium;
- 95 familles définies, comme les genres et les espèces qui les composent, sur les critères morphologiques du test.

En 1942, Colom (2) découvre une nouvelle espèce sur les feuilles de Posidonies dans la baie de Majorque et il la baptise *Discorbis posidonicola*. En 1974 (3), il redécrit la même espèce sous le nom de *Conorboides posidonicola*. Or, tout comme Loeblich et Tappan, Colom classe le genre *Conorboides* dans l'unique super-famille regroupant les Foraminifères à test aragonitique : la super-famille des Robertinacea, tandis qu'il rapporte le genre *Discorbis* à la super-famille des Discorbacea dont tous les représentants ont un test calcitique. Ce changement dans l'attribution générique de cette espèce sans information sur la nature minéralogique du test nous a paru suspect et nous a incitées à étudier sa composition minéralogique.

Les spectres réalisés avec la microsonde moléculaire à laser Mole sur différents specimens ont révélé la nature calcitique de cette espèce et remis en question son attribution générique (4). Le nom de *Discorbis* n'a pu être retenu après l'observation détaillée de la face ombilicale. Cette espèce vit fixée par cette face, qui, une fois détachée de son support est rarement intacte, c'est pourquoi Colom n'avait donné que peu de précisions sur ses caractères. Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage sur des faces ombilicales entières permettent de rapporter l'espèce de Colom au genre *Rosalina* d'Orbigny, 1826 (Pl. 1, Figures 2 et 3).

Comme le précise Loeblich et Tappan bien des genres et des espèces sont encore insuffisamment étudiés et de ce fait leur position taxinomique est sujette à révision. Avec la microscopie électronique à balayage d'énormes progrès ont été réalisés et bien des erreurs rectifiées sur le plan morphologique. La microanalyse par spectrométrie Raman, en ne détruisant pas les échantillons, sera très précieuse dans l'étude des types ou des topotypes qui sont les individus de référence et ne doivent être ni détruits, ni endommagés. Elle sera également particulièrement utile dans l'étude des espèces rares comme le sont bien des espèces considérées comme aragonitiques et qui n'ont jamais fait l'objet d'analyse minéralogique.

## 2. Application de la microsonde Mole dans l'étude de la biominéralisation

La microanalyse par émission ionique secondaire a mis en évidence une hétérogénéité dans la composition chimique de la paroi de deux espèces calcaires : *Ammonia beccarii* (Linne) (Pl. 1, Figure 4) et *Hoeglundina elegans* (d'Orbigny) (Pl. 1, Figure 5) reconnues sur la base d'analyse par diffraction des rayons X, la première calcitique, la seconde aragonitique. Cette hétérogénéité se traduit par une alternance de zones plus ou moins émissives en strontium, sodium et magnésium dont l'agencement respecte le schéma de croissance lamellaire. La similitude des clichés de répartition du strontium chez les deux espèces, le fait que l'aragonite tolère plus facilement que la calcite la présence de strontium, la comparaison avec les résultats obtenus par la même méthode sur d'autres organismes (5), laissent penser qu'il pouvait y avoir chez ces deux espèces une alternance de lamelles calcitiques et de lamelles aragonitiques dans la paroi (6, 7). L'étude par diffraction des rayons X réalisée sur des broyats de tests d'*Ammonia beccarii* a effectivement décelé la présence de calcite et d'aragonite ; cependant une telle étude laisse subsister un doute dans la mesure où l'on peut toujours craindre une contamination par des éléments étrangers présents dans la lumière des loges. La microsonde Mole, en effectuant une analyse ponctuelle, *in situ*, des lamelles

successives a permis de lever le doute. De nombreux spectres ont été réalisés sur des cassures, des sections polies intactes et attaquées à l'EDTA (pour faire apparaître les lamelles). Tous les spectres réalisés sur *Ammonia beccarii* (Pl. 1, Figure 7) présentent les caractéristiques de la calcite, tandis qu'effectués sur *Hoeglundina elegans* ils correspondent à l'aragonite (Pl. 1, Figure 8). En éliminant l'hypothèse d'une alternance de phases minérales dans le test de ces deux espèces, ce travail a permis de conclure que les zonations visibles sur les clichés ioniques correspondaient à une alternance de lamelles calcitiques à teneur variable en strontium chez *Ammonia beccarii*, et à une alternance de lamelles aragonitiques à teneur variable en strontium chez *Hoeglundina elegans*. Si les relations ultrastructure-chimie avaient été mises en évidence grâce à l'utilisation du microscope électronique à balayage et du microanalyseur ionique, la microsonde Mole permet désormais d'établir les relations minéralogie-ultrastructure-chimie dans les biominéralisations.

## 3. Applications de la microsonde Mole en écologie

Le troisième exemple d'application de la microsonde Mole à l'étude de ces organismes concerne quelques cas pathologiques en relation avec de mauvaises conditions de vie. Une très grande proportion d'individus appartenant à l'espèce *Protoelphidium paraliu* (Tintant), vivant à l'embouchure de la rivière de Morlaix présente actuellement un certain nombre d'anomalies : un ralentissement de croissance se traduisant par la présence d'une loge de taille inférieure à la normale, des calcifications additionnelles (Pl. 1, Figure 6), des défauts de calcification de la paroi. Ces cas pathologiques semblent être en relation avec la pollution provoquée par l'échouage du super-pétrolier Amoco Cadiz, en mars 1978, sur les côtes de Bretagne (9). Dans ce cas, il s'agissait de savoir si les produits de sécrétion avaient subi ou non une modification minéralogique, l'étude nécessitait donc une méthode d'analyse ponctuelle réalisée *in situ*. Bien qu'étant considérée comme calcitique, cette espèce n'avait, à ma connaissance, fait l'objet d'aucune analyse minéralogique. Tous les spectres réalisés à la microsonde Mole sont caractéristiques de la calcite. Ce travail a donc précisé la nature calcitique du test de *Protoelphidium paraliu* et montré que les mauvaises conditions de vie ne semblaient pas avoir modifié la nature du carbonate de calcium sécrété.

\* \*

Ces trois exemples montrent l'intérêt que peut présenter la microsonde à laser Mole en micropaléontologie. La possibilité d'analyser des zones très ponctuelles, *in situ*, sans destruction de l'échantillon et de travailler à l'air libre sans préparation spéciale de l'échantillon (évitant ainsi un travail fastidieux) font de la microsonde Mole un outil précieux pour l'étude de biominéralisations de taille microscopique. Si l'on sait que le nombre d'espèces de Foraminifères actuels et fossiles dépasse 21 000, que les Foraminifères existent depuis l'ère Primaire, et que le test est susceptible de se modifier par diagenèse au cours des âges, on découvre tout un champ d'application pour la microsonde Mole.

## Bibliographie

- (1) A. R. Loeblich et H. Tappan, *Treatise on Invertebrate Paleontology Part C*, v. 1; R. C. Moore ed., Geol. Soc. Amer. and Univ. Kansas Press (1964).
- (2) G. Colom, *Not. y Resumen. Inst. Espan. Oceanogr.*, 1942, **2**, n° 108, 1.
- (3) G. Colom, *Investigacion y Pesquera*, 1974, **38**, (I), 245.
- (4) M. T. Venec-Peyre et H. Jaeschke-Boyer, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1979, **288**, (D), p. 819.
- (5) J. P. Cuif et R. Lefevre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1974, **278**, (D), 2263.
- (6) R. Lefevre et M. T. Venec-Peyre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1977, **285**, (D), p. 23.
- (7) M. T. Venec-Peyre et R. Lefevre, *Int. Conf. Secondary ions mass spectr. and ion microprobes*, Munster (1977).
- (8) M. T. Venec-Peyre et H. Jaeschke-Boyer, *C.R. Acad. Soc., Paris*, 1979, **287**, (D), 607.
- (9) M. T. Venec-Peyre (à paraître).