LES ACCUMULATIONS FERRUGINEUSES DANS ET SOUS LES TOURBIÈRES. GISEMENT, COMPOSITION, FORMATION

PAR

J. M. VAN BEMMELEN

avec la collaboration de C. HOITSEMA et E. A. KLOBBIE.

Sommaire: I. Introduction, p. 19. — II. Composition des formations. A. Carbonate ferreux amorphe et cristallin, p. 22. B. Limonite sans spath ferreux, p. 28. C. Vivianite, p. 30. D. Composition générale des accumulations ferriques dans les tourbières, p. 41. E. Eau de source de l'Ederveen, p. 45. — III. Réactions chimiques en jeu dans la formation, p. 47. — IV. Accumulations de fer dans les tourbières marécageuses sous la tourbière haute de la Drenthe. A. Position de la tourbière, p. 54; B. Structure, p. 57. C. Couche de derri, p. 58. D. Position, distribution et composition des poches de spath ferreux, p. 62. E. Explication de la formation des poches, p. 65. — V. Accumulations de fer dans les tourbières de marais du Mecklenbourg d'après GAERTNER, p. 70. — VI. Accumulations de fer *sous* les tourbières ou les prairies tourbeuses dans le diluvium des Pays-Bas, p. 76. A. Minerai des marais avec spath ferreux cristallin, p. 78. B. Minerai des marais sans spath ferreux, p. 86. — VII. Résumé, p. 88. — Appendice, p. 90.

I. INTRODUCTION.

En 1895 j'ai publié un travail sur un carbonate ferreux amorphe, trouvé dans un marais tourbeux en compagnie de vivianite [1]). J'avais,

---

[1]) *Verhandel. d. Kon. Akad. van Wetensch.*, 1e sectie, T. 3, p. 3. — *Arch. Néerl.*, 1e série, T. 30, p. 25.

en 1891, observé et étudié la présence et le gisement de ce carbonate lors d'une excursion dans les tourbières hautes de la province de Drenthe; spécialement dans la partie de cette grande surface marécageuse que l'on désigne sous le nom d'„Emmer Compascuum" [1]), et que M. le professeur MOLENGRAAFF m'avait indiquée. A ma connaissance, ce minéral pouvait avoir été antérieurement observé, mais non encore décrit en détail [2]).

Il s'agissait ici d'un cas d'accumulation de fer (carbonate et phosphate), qui s'était produite dans une tourbière dans des conditions déterminées. J'ai déjà fait remarquer, dans un travail précédent [3]), combien il importe de poursuivre les phénomènes d'accumulation dans la nature jusque dans leurs moindres particularités. Aussi me semblait-il désirable de continuer ces recherches et de les étendre aussi aux accumulations *au-dessous* d'une couche marécageuse, où M. G. REINDERS a découvert depuis un carbonate ferreux cristallin. Je suis bien persuadé que l'explication des phénomènes est encore très incomplète; mais il importe d'autant plus de rassembler de nouveaux matériaux de recherches.

M. HOITSEMA a bien voulu, sur ma prière, visiter de nouveau et à diverses reprises l'Emmer Compascuum: il a rassemblé un grand nombre d'observations et d'opinions nouvelles, propres à éclaircir la formation des concrétions; il a également analysé quelques nouveaux échantillons. M. KLOBBIE a examiné au microscope tous les échantillons existants, les a analysés en partie, et procédé ensuite à toutes les expériences à faire au microscope. Renvoyant à mon travail précédent, je rapporterai ci-dessous ce que m'a appris l'étude ultérieure de ce sujet. J'ai fait usage à cet effet:

1°. Du travail de M. A. GAERTNER, paru en 1897, sur une for-

---

[1]) Voir la carte, p. 53.

[2]) Ceci est confirmé par M. GAERTNER, qui écrit en 1897: „Für das Vorhandensein des Karbonats von Eisenoxydul in Torfmooren habe auch ich nur sehr unbestimmte Andeutungen bei WIEGMANN, SENFFT, u. s. w. finden können." STAPFF, qui écrivait en 1876: „Ueber die Entstehung der Seeerze", ne l'a pas connu davantage. Seul RAMANN, comme je l'ai remarqué ultérieurement, mentionne la présence de ce minerai dans les tourbières de l'Allemagne de Nord.

[3]) Voir le tome précédent des *Arch. Néerl.*, pp. 237 ssv.

mation analogue dans les tourbières basses du Mecklenbourg [1]);

2°. Du travail de M. G. REINDERS, paru en 1896, sur la composition et le mode de formation du fer de marais sous une couche de tourbe à Ederveen [2]). M. G. REINDERS m'a envoyé des échantillons nouvellement extraits de ce minerai pour l'étude ultérieure.

On peut admettre que l'oxyde de fer qui se rencontre dans les terrains diluviaux sous forme de limonite, provient des roches d'où sont issues par décomposition physique et chimique les couches argileuses, sableuses et caillouteuses des diluviums néerlandais et nord-allemand. Cette limonite (*ijzeroer* néerl, *Eisenocker*, all.) a été soumise à de multiples déplacements, accumulations et dispersions, et cela continue encore toujours.

Les éléments de la limonite subissent une dispersion quand, sous l'influence de la formation de l'humus, elle est réduite à l'état de bicarbonate ferreux et de ce qu'on appelle humate ferreux; puis dissoute dans les eaux du sol et emportée. Ils s'accumulent: 1° où les eaux se rassemblent, et la combinaison ferreuse est oxydée, soit par l'oxygène de l'air, soit d'autre manière, et devient insoluble; 2° où par suite de diverses actions physiques et chimiques, du carbonate, du phosphate et du silicate ferreux se déposent des eaux d'infiltration.

Les conditions dans lesquelles s'opèrent ces dépôts de fer, ainsi que leur composition, sont très différentes. On ne les a toutefois pas suffisamment distinguées jusqu'ici, de sorte que, ainsi que M. REINDERS l'a déjà démontré [3]), il règne encore fort peu de clarté sur ce domaine.

Je signale ici les cas suivants:

Quand les eaux du sol se déversent dans un lac, il s'y forme les concrétions dites „Seeerz''. Aux endroits où dans les ruisseaux ferrugineux ou dans les plaines inondées par des ruisseaux se déposent de

---

[1]) A. GAERTNER. Inaug. Diss.: Ueber Vivianit und Eisenspat in mecklenburgischen Mooren. Güstrow, 1897.

[2]) G. REINDERS. Het voorkomen van gekristalliseerd ferrokarbonaat in moerasijzererts en eene bijdrage tot de kennis en het ontstaan van dit erts in den Nederlandschen bodem. *Verhand. d. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 2e sektie) [V], 1896, Dl. 5, pp. 1—40.

[3]) Les communications et les opinions des divers auteurs sur ces formations (BISCHOFF, STAPFF, WALLERIUS, HAUSMANN, DAUBRÉE, SJÖGREN, etc.) sont passablement embrouillées et déconcertantes, quand on voudrait les mettre d'accord. Voir la revue critique de M. REINDERS, donnée dans son travail, pp. 15—32.

l'argile, du limon ou du sable, se dépose aussi dans la vase une grande quantité d'oxyde ferrique. Cet oxyde peut, sous l'influence de l'humification des restes végétaux, être transporté dans une couche plus profonde. Je ne considérerai plus ces cas particuliers, et me bornerai à ceux où les dépôts de fer ont eu lieu *dans* une tourbière et au-*dessous*.

Avant que ces formations soient considérées dans leur ensemble (position, gisement, mode de formation, etc.), je commencerai par communiquer la composition des diverses concrétions ferrugineuses (spath ferreux, vivianite, limonite) et des eaux du sol, puis je donnerai un aperçu général de nos connaissances sur les réactions chimiques, en jeu dans ces formations.

II. Composition des formations de spath ferreux, oxyde de fer, et vivianite dans les couches tourbeuses et au-dessous.

A. *Carbonate ferreux.*

a). *Carbonate ferreux amorphe.* Dans la tourbière herbeuse (all. Rasenmoor) sous la tourbière haute, dans l'Emmer Compascuum [1]), se rencontrent des concrétions d'une matière de couleur blanche, nommée par les ouvriers des tourbières „*witte klien*" (= matière tourbeuse blanche). Le fer y est complètement contenu sous forme de carbonate ferreux. Dès que cette matière est mise en contact avec l'air, elle prend en très peu de temps une teinte rouge vif. Le carbonate ferreux amorphe colloïde se transforme en oxyde ferrique également amorphe et colloïde. D'après mes recherches antérieures [2]), il se compose de:

86—90 % $FeCO_3$
3—6 % $CaCO_3$
7—8 % de fibres végétales;

---

[1]) Dans ce qui suit je désignerai pour abréger l'Emmer Compascuum par E. C.
[2]) Voir les analyses de la substance fraîche (*Arch. Néerl.* T. 30, p. 28).

avec une faible quantité d'acide phosphorique (0,2 %), d'acide sulfurique, de magnésie et d'alcalis (< 1,0 %).

Les nouvelles recherches ont appris qu'après l'oxydation deux teintes apparaissent, une teinte brun jaunâtre et une autre brun rougeâtre, et que cette substance renferme encore un peu d'anhydride carbonique, combiné à du *FeO*. Or, M. REINDERS a trouvé et j'ai pu confirmer que le carbonate ferreux cristallin ne s'oxyde pas à l'air: ce qui démontre que dans ces concrétions il doit y avoir outre du spath ferreux amorphe un peu de carbonate ferreux cristallin. Les analyses donnèrent pour la composition de la substance primitive, non encore oxydée:

Tableau I.

	(HOITSEMA) A. Brun jaunâtre après l'oxydation.	(HOITSEMA) B. Brun rougeâtre après l'oxydation.
$FeCO_3$ cristallin.....	5,9[5]	3,7
$FeCO_3$ amorphe.....	84,3[5]	90,5
$CaCO_3$.....	1,3	1,6[5]
fibres végétales.....	8,6	4,1[5]
	100,0°	100,0°

Ce tableau ne donne pas la quantité d'eau dans le substance avant et après l'oxydation attendu que cela n'a pas d'importance [1]).

Les analyses précédentes ne permettent pas encore d'en déduire une explication de la différence de couleur. Le carbonate brun rouge est toutefois un peu plus riche en oxyde ferrique que le carbonate brun

[1]) Dans sa position originale la „witte klien" dans les concrétions est très humide. Même quand ce carbonate ferreux est séché à l'abri de l'air, sa teneur en eau, comme il est amorphe, est indéterminée, et dépend de la température et du degré d'humidité de la phase gazeuse. Après l'oxydation, il en est de même de l'oxyde ferrique amorphe; la teneur en eau trouvée correspond à 4—3 mol. H_2O sur 1 mol. Fe_2O_3, c'est-à-dire une quantité semblable à celle que retient l'hydrogel précipité d'une solution ferrique au moyen d'ammoniaque, quand cet hydrogel a été séché à l'air.

jaunâtre La substance devenant rouge brun après oxydation se rencontre en plus grande quantité que la substance prenant une teinte brun jaunâtre. Cependant de nombreuses concrétions offraient les deux teintes, et toujours la teinte brun jaunâtre dans la portion supérieure. La ligne de séparation était horizontale dans le sens du plus grand développement des concrétions (voir plus bas p. 62). Il est curieux que les petites taches et les veinules entre les formations cristallines de vivianite et spath ferreux montraient toujours la teinte brun jaunâtre [1]).

b). *Carbonate ferreux cristallin* (*spath ferreux*). Cette substance a été rencontrée d'abord en faible quantité en présence du carbonate ferreux

---

[1]) Il s'en faut de beaucoup que les causes des diverses teintes de combinaisons chimiques, qui *semblent* d'ailleurs identiques, ainsi que celles de HgO (OSTWALD, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 18, p. 159), HgI_2, etc. soient élucidées. Ces causes sont de nature différentes. Elles dépendent autant de différences dans la structure particulaire (p. ex. la densité) que des constituants accidentels. C'est ainsi que l'oxyde ferrique colloïde change de teinte, suivant que sa densité augmente soit par l'action du temps, par le séjour sous l'eau, les hautes températures, etc. et perd son pouvoir s'absorption pour l'eau (voir mon travail dans le *Zeitschr. f. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 204). Quand il a été fortement et longuement calciné, et est devenu complètement insoluble dans les acides, l'oxyde a pris une teinte presque noire, et n'absorbe absolument plus d'eau.

Quand il n'a pas été précipité d'une solution ferrique par l'ammoniaque, mais préparé suivant la méthode de PHILIPPS (ou bien celle de MUCK, TOMMASI), il a une teinte jaune. J'ai démontré que cette modification retient plus fortement l'eau absorbée, entre la température ordinaire et environ 200°, que le colloïde brun-rougeâtre.

Quand l'oxyde ferrique est combiné à d'autres substances soit par voie d'absorption soit par voie chimique, la couleur change.

M. SPRING a montré récemment, que les diverses teintes des grès et schistes doivent être attribuées:

La teinte rouge, à de l'oxyde ferrique non combiné.

La teinte jaune, à de l'oxyde ferrique mélangé ou combiné à SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO.

La teinte verte à un silicate ferrique et ferreux.

Quand on précipite l'oxyde ferrique en même temps que Al_2O_3, MgO, ZnO d'une solution aqueuse, il prend une teinte jaunâtre. Ces gels retiennent plus énergiquement l'eau que le gel du Fe_2O_3 seul, ainsi que l'ont montré les expériences de M. SPRING (caléfaction avec des solutions d'un chlorure alcalin à 180°).

M. SPRING ne dit rien de la modification jaune du colloïde.

amorphe, mais aussi séparément en certains points de la couche de derri de la tourbière de l'Emmer Compascuum sous forme de petites veines et taches. Le carbonate cristallin n'a presque jamais été rencontré sans être mélangé de vivianite, et est également accompagné d'un peu de carbonate ferreux amorphe, qui devient brun jaunâtre après oxydation. Il est de teinte blanc sale, mais il faut tenir compte de ce qu'il renferme $^1/_4$ de restes fibreux végétaux.

Le carbonate ferreux cristallin se reconnaît: 1°. à ce qu'il ne s'oxyde pas à l'air, mais se conserve des années durant; 2°. à ce qu'il ne fait pas effervescence avec les acides faibles dilués, mais seulement après caléfaction, ou avec les acides concentrés [1]).

Au microscope, le carbonate ne se reconnaît qu'à ce qu'il donne des phénomènes de polarisation. Les cristaux sont trop petits, pour qu'on puisse distinguer la forme cristalline et les faces. Entre nicols croisés, on voit une quantité de petits points brillants, qui s'éteignent quand on tourne les nicols [2]).

L'analyse donna (sur la matière anhydre):

(HOITSEMA)

61,8	carbonate ferreux cristallin,
12,3	„ „ amorphe,
0,6	$CaCO_3$,
24,7	fibres végétales,
0,6	matière insoluble.
100,0.	

La substance se compose donc en majeure partie de spath ferreux

[1]) Ceci ce rapporte naturellement à la substance sèche, où donc la petite quantité de carbonate amorphe s'est transformée déjà par oxydation en oxyde ferrique.

[2]) On voit au microscope des portions blanches, jaunâtres et verdâtres. Les portions blanches sont des fibres végétales. Les portions inorganiques et organiques sont difficiles à séparer. M. KLOBBIE à réussi, au moyen d'alcool, à chasser une certaine quantité des petits points brillants à la lumière polarisée (spath ferreux), vers les bords de la goutte sur le porte-objet. Beaucoup de ces particules se trouvaient donc rassemblées, et ceci démontrait que le phénomène ne pouvait être attribué à la faible teneur (0,5—1 %) en $CaCO_3$.

cristallin, formé entre des fibres végétales, sans que cependant le carbonate amorphe fasse défaut.

C'est dans les formations de fer de marais d'Ederveen [1]) que le spath ferreux cristallin a été d'abord découvert et décrit par M. REINDERS. La substance s'est formée dans le sable diluvial sous un sol d'humus recouvert d'herbes. On ne l'y trouve donc pas mélangée de fibres végétales, mais de grains de sable.

Les analyses suivantes éclaircissent la composition du fer des marais:

Tableau II.

	III	I	II[2]	IV[2]
Analyse de	REINDERS	KLOBBIE	JÄGER	KETTNER
$FeCO_3$ cristallin	20,7[7]	37,7[0]	30,6	6,1[2]
Fe_2O_3 amorphe	10,5[6]	2,4[9]	8,0	36,4[3]
$MnCO_3$ cristallin	4,0[4]	0,6[7]	—	2,9[1]
$CaCO_3$ „	2,2[7]	4,4[6]	4,0	4,1[0]
$MgCO_3$ „	0,1[7]	0,1[0]	—	0,2[1]
$Fe_3(PO_4)_2$ „	4,3[0]	—	2,9	5,4[7]
$Fe_2(PO_4)_2$ „	—	1,7[5]	—	1,7[6]
$CaSO_4$ „	0,0[7]	—	—	—
Al_2O_3 „	0,9[3]	0,2[1]	—	0,6
KCl „	0,0[3]	trace	—	trace
$NaCl$ „	0,2[3]	„	—	„
SiO_2 „ (sol.)	49,3	0,8[2]	49,1	6,3
Sable		50,0[2]		19,3
Matière organique	1,5[7]	0,3	1,8	1,2
Eau chassée à 100°	3,6[8]	0,9[5]	3,3	12,1
Eau chas. au rouge	2,0[6]	1,1[2]		4,0
	100	100[6]		100[5]

L'analyse I se rapporte à une portion très riche en sable, qui renfermait le plus de carbonate et le moins d'oxyde de fer. Cette portion est

[1]) Dans ce qui suit je désignerai, pour abréger, Ederveen par E. V.

[2]) Les analyses II et IV ont été faites, sous ma direction par MM. les candidats en chimie F. M. JÄGER et C. H. KETTNER.

plus dure et de teinte plus claire que les autres portions. L'analyse IV se rapporte à la portion la plus foncée et la plus molle du fer des marais, qui est plus pauvre en sable et en carbonate ferreux, mais plus riche en oxyde. L'analyse III décèle des propriétés intermédiaires (anal. de M. REINDERS [1]), ainsi que l'analyse II, tant pour la dureté et la teinte que pour la composition. Les parties les plus riches en sable renferment le plus de carbonate ferreux cristallin; celles qui sont pauvres en sable renferment plus de carbonate amorphe, transformé en oxyde. Il s'y ajoute du carbonate de manganèse, de calcium, et une trace de carbonate de magnésium, ainsi que du phosphate de fer. Certaines portions des concrétions se composent presque exclusivement de spath ferreux mélangé d'un peu de vivianite. Je décrirai ci-dessous en détail la structure de ces formations.

Le carbonate ferreux cristallin a également ici une structure microcristalline, de manière que seuls les petits points brillants à la lumière polarisée peuvent être reconnus (voir ci-dessus p. 25) [2]). Il a les mêmes propriétés chimiques que le carbonate ferreux de la couche de derri de l'Emmer Compascuum.

Il est encore douteux si le phosphate ferreux est partiellement présent sous forme d'oxyde [3]). L'oxyde ferrique présent dans le minéral sec n'a pas été porté en compte, dans les analyses précédentes, comme $FeCO_3$ amorphe; mais cependant il en a probablement été ainsi, aussi longtemps que la couche était imbibée d'eau et isolée de l'air. Quand les fragments (analysés) furent extraits du sol, en été, le niveau des eaux était bas, et inférieur à celui de la couche du minerai du marais. Il est curieux que IV renfermait 6 % de SiO_2 soluble [4]), et seulement 1,6 d'Al_2O_3 soluble. On doit donc admettre que cet acide silicique est combiné par absorption, dans le complexe amorphe,

---

[1]) Cette analyse se rapporte à un échantillon moyen; car M. REINDERS remarque qu'il l'a constitué aux dépens des portions plus claires et plus foncées qui se rencontrent dans la partie plus dure du minéral.

[2]) M. KLOBBIE n'a pu réussir à observer les fragments cristallins jaunâtres, biréfringents, dont M. REINDERS fait mention (p. 11 de son travail).

[3]) J'ai mentionné, dans les analyses I et II, une certaine quantité de phosphate ferrique, d'après les calculs d'équivalence; cependant les dosages d'oxyde ferreux ne sont pas suffisamment exacts, pour mettre ce point hors de doute.

[4]) Voir l'appendice pour la manière de doser l'acide silicique soluble.

à l'oxyde ferrique. La teneur en eau dans les quatre analyses: 2,0[7], 3,3, 5,7[4], 16,1, concorde approximativement avec la teneur en oxyde ferrique amorphe et en vivianite [1]), quand on admet pour l'oxyde ferrique $3^1/_2$ mol. environ d'eau d'absorption.

B. *Limonite sans spath ferreux.*

Le minerai des marais d'E.V. renferme dans ses diverses parties plus ou moins de spath ferreux cristallin en présence d'oxyde ferrique; mais il arrive bien plus fréquemment que l'on rencontre dans le diluvium des Pays-Bas, sous les prairies tourbeuses, une limonite (ijzeroer, Eisenooker), renfermant seulement de l'oxyde ferrique. Quelques analyses isolées, bien que peu exactes, en ont été faites antérieurement [2]).

---

[1]) Cela résulte du calcul suivant, dans lequel j'ai fait entrer en compte pour la vivianite 8 mol. d'eau d'hydratation, et pour l'oxyde ferrique amorphe, 3 ou 4 mol. d'eau d'absorption:

	Mol. H_2O			H_2O %		
	Trouvé	Calculé pour 3 H_2O	Calculé pour 4 H_2O	Trouvé	Calculé pour 3 H_2O	Calculé pour 4 H_2O
I	11[5]	8[6]	10[2]	2	1,5[6]	1,8[4]
II	18[3]	21[4]	26[4]	3,3	3,8	4,7
III	32	29[4]	36	5,7	5,3	6,5
IV	89	84	107	16,1	15,2	19,3

On remarquera que le dosage de l'eau ne peut être considéré que comme approché (voir l'appendice), et que la teneur en eau de l'oxyde ferrique amorphe séché à l'air oscille entre $\pm 4^5$ et ± 2 mol., suivant que l'humidité atmosphérique descend, ou que l'oxyde perd par le temps et le séjour sous l'eau de son pouvoir d'absorption. (Voir p. ex. l'isotherme de l'oxyde ferrique colloïde à 15°. *Zeitschr. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 201—203).

[2]) Ces analyses ont été rassemblées en 1860 par G. J. MULDER dans sa „Scheikunde der bouwbare aarde" (traduction allemande: „Die Chemie der Ackerkrume") T. 2, p. 263. Une limonite provenant d'un champ à Loo (commune

Tableau III.

	Limonite (ijzeroer)	
	I de Tubbergen	II. de la prairie de Stroe
Analyse de	v. Bemmelen	Reinders
Argile	0	9,4[5]
Sable	24,7[5]	20,2[0]
Mat. org.	± 1	3,1
Fe_2O_3	51,3[1]	39,0[3]
FeO	0,0	0,0
CaO	0,4[5]	0,4[5]
MgO	0,0[5]	0,0[8]
MnO	0,2[0]	n. d.
Alcalis	0,1[5]	K_2O 0,0[9] Na_2O 0,0[5]
P_2O_5	2,6[8]	0,1[6]
SiO_2 soluble	2,9[7]	n. d.
Al_2O_3	0,9[4]	9,8[0]
Eau chassée à 110°	8,1	10,2[9]
Eau chassée au rouge	7,6[2]	7,1
	100,2[2]	99,8

n. d. = non dosé.

---

d'Apeldoorn), et une autre de Barneveld (province de Gueldre), analysées par l'assistant de Mulder, donnèrent:

Eau	5,1	13,3
Fe_2O_3	31,2	49
P_2O_5	0,9	0,25
MnO	0,2	4
CaO	0,6	0,01
Alcalis	1	trace
Ac. silic. soluble	5,3	26
Sable	52	
Mat. organ.	5	8

Les autres analyses encore plus anciennes d'„ijzeroer" de différentes localités Vorden, Hees, Apeldoorn, Ommen, Ockenbroek, ont moins de valeur. Elles montrent simplement que la teneur en oxyde ferrique s'élève à 60—80 %.

M. REINDERS me procura, pour en faire l'analyse, un échantillon fraîchement mis au jour de cette limonite, provenant de Tubbergen (province d'Overijssel). Il a lui-même en 1896 analysé un échantillon de la prairie nommée Stroe à Apeldoorn (province de Gueldre) [1]) (voir le tableau III).

L'oxyde ferrique était déposé dans le cas I entre des grains de sable fin, dans le cas II dans du sable limoneux.

L'eau doit, dans l'échantillon I, être presque complètement absorbée par de l'oxyde ferrique, car le rapport moléculaire est

$$1\ Fe_2O_3 : 2{,}9\ H_2O$$

et après dessiccation à l'air à 100°

$$1\ Fe_2O_3 : 1{,}3\ H_2O.$$

J'ai trouvé ce dernier rapport aussi chez l'oxyde ferrique amorphe précipité [2]). Au contraire le rapport 1 : 2,7 mol. est peu élevé, et correspond à un oxyde ferrique précipité colloïde, qui a déjà perdu en grande partie son pouvoir d'absorption pour l'eau [3]).

Il en est probablement de même de II; car, malgré que le rapport soit 1 Fe_2O_3 : H_2O, une partie de cette eau revient à la quantité d'environ 20 % d'argile. Cette argile se laisse décomposer pour une notable partie par l'acide chlorhydrique, car ce dernier dissout environ 10 % d'alumine.

C. *Vivianite.*

L'E. C. présente en deux endroits des accumulations de vivianite bleuissant à l'air, parmi des fibres végétales; ces accumulations se ren-

---

[1]) G. REINDERS. De samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde oerbanken in de Nederlandsche heidegronden (*Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch.* Amsterdam, 1889, p. 41.

[2]) *Zeitschr. prakt. Chem.*, Bd. 46, 1892, p. 500 et *Arch. Néerl.*, T. 29, p. 416. Après avoir chauffé à 100° à l'air pendant une heure.

[3]) Voir la note, p. 28. De l'oxyde ferrique précipité, colloïde, qui fraîchement préparé, renfermait 5 mol. H_2O, ne renfermait plus, après avoir subi la dessiccation à l'air, et un long séjour subséquent sous l'eau, que 1,5 mol. environ (v. BEMMELEN, *Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. 20, 1899, pp. 201—203).

contrent aux extrémités des nids (voir plus bas p. 64). La „witte klien" est également parsemée de taches et de veinules blanc grisâtre, bleues, brun jaunâtre, qui consistent essentiellement en vivianite. J'ai observé en outre des veines blanches, qui en se desséchant deviennent brunes ou jaunes, et renferment du phosphate ferrique.

Dans l'E. C. le minerai des marais offre des endroits où la vivianite se rencontre, comme une poudre bleue sans forme cristalline accusée, ou bien sous forme de cristaux, ou enfin en petites masses ayant la forme d'une excroissance ou d'une branche ramifiée [1]).

Nous pouvons distinguer:

a) la substance, blanche primitivement dans la tourbière, devenant bientôt bleu clair à l'air (dans l'E. C. et l'E. V.);

b) la substance qui ne bleuit pas, mais prend à l'état sec une teinte jaune grisâtre à brun grisâtre (dans l'E. C.);

c^1) les accumulations cristallines à reflet bleu (dans l'E. V.);

c^2) les cristaux, déposés dans de petites excavations, qui ne montrent pas de reflet bleu, mais un reflet métallique (dans l'E. V.).

d) les petites masses verruqueuses ou rameuses des petites excavations (dans l'E. V.).

a) *Vivianite blanche, devenant bleue à l'air*, dans l'E. C. et l'E. V. Cette substance n'est pas réellement amorphe [2]). Vue au microscope, elle se présente partiellement sous forme d'une poudre extrêmement ténue, en partie aussi comme des fragments agglomérés, sans fibres (ils se dissolvent en effet complètement dans les acides dilués). Une petite quantité de débris organiques s'y trouve mélangée. La poudre fine présente dans l'eau le mouvement brownien; elle est bleue à la lumière incidente; les fragments sont bleu foncé (ou noirs). A la lumière transmise, la poudre a une teinte blanc sale. A la lumière parallèlement polarisée, la teinte bleue des plus grosses particules est plus intense, et la substance montre donc le phénomène du dichroïsme. Suivant qu'on les examine à un plus fort grossissement, un plus grand nombre de

---

[1]) Voir la description détaillée du paragraphe VI, p. 76.

[2]) GAERTNER aussi décrit encore la vivianite des tourbières mecklembourgeoises comme une „variété terreuse" (p. 56 de son mémoire), et croit ne l'avoir rencontrée à l'état cristallin que dans les géodes de spath ferrique.

particules montrent ce dichroïsme [1]). Entre nicols croisés, on remarque beaucoup de points brillants, qui s'éteignent quand on fait tourner la table du microscope.

On est donc en droit de considérer la poudre bleue, même la plus fine, comme cristalline, malgré que dans l'E. C. ce n'est que par exception que l'on peut reconnaître une face cristalline ou une arête; dans l'E. C. cela était plus souvent le cas, et certaines parties laissaient reconnaître des agrégats; le dichroïsme et l'extinction droite étaient très nettes.

b). *Substance non bleuissante.* Cette substance ne polarise pas la lumière et est donc amorphe. D'après l'analyse chimique du tableau IV II (p. 39) elle est principalement formée de phosphate ferrique mélangé de fibres végétales. Les quelques portions de substance bleue qui y sont entremêlées montrent au contraire les phénomènes de polarisation décrits ci-dessus. J'ai donc constaté ici l'existence d'un phosphate ferrique amorphe.

c. Cristaux. Les agglomérations cristallines citées ci-dessus, à reflet bleu (c^1) dans l'E. V., se composent de vivianite et sont donc semblables à la substance *a*. Seulement les cristaux offrent de plus grandes dimensions.

Quand on observe les cristaux à la lumière polarisée du côté de l'orthopinacoïde, de manière à voir la structure lamellaire, ils présentent une teinte plus ou moins bleue et l'extinction droite. La couleur bleue se remarque non seulement aux côtés, où les lamelles sont juxtaposées, mais encore çà et là dans les lamelles, sous forme de stries confluentes. Observés au contraire par la clinopinacoïde (on sait que les cristaux se clivent suivant $\infty P \infty$), les cristaux sont incolores et présentent l'extinction oblique. Ils présentent donc le dichroïsme, tel qu'il est connu dans la vivianite.

---

[1]) Chez les particules les plus ténues le dichroïsme ne s'observe pas, même quand on suspend les mouvements browniens par une trace d'alcool ou d'acide chlorhydrique. Elles sont trop petites.

Les cristaux c^2, qui se rencontrent soit isolément soit sous forme de petites agrégats en éventail (fig. 1) dans les cavités du minerai des ma-

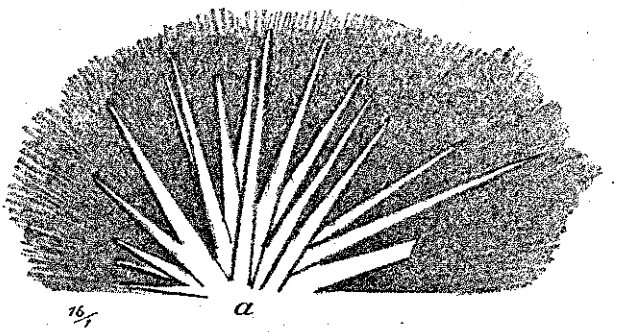


Fig. 1.

rais d'E. V., doivent à la réflexion par les faces cristallines un certain éclat métallique. Ils sont transparents comme le verre, non dichroïques en apparence, présentent l'extinction oblique (28—30°) et ne donnent qu'à un fort grossissement une bonne figure des axes. Ils ne diffèrent cependant pas des cristaux c^1, ainsi que le pensait M. Reinders [1]). S'ils paraissent incolores et absolument dépourvus de dichroïsme, cela tient simplement à ce qu'à l'observation directe ils reposent sur leur face clinopinacoïde; quand on les fait tourner autour de l'axe le plus long, ils présentent l'extinction droite. Cependant ils n'offrent que *par endroits* la couleur bleue. Il y en a qui ne montrent presque pas d'endroits bleus et qui, d'après une étude microchimique rigoureuse, ne renferment que P_2O_5 et FeO.

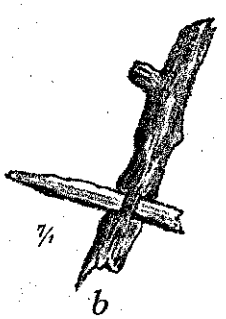


Fig. 2.

d.) Petits corps en forme de branche ou d'excroissance dans les petites cavités du minerai des marais d'E. V. Cette formation est très remarquable. La description détaillée de son mode d'apparition dans ces cavités sera donnée à la p. 82. Une de ces petites branches est représentée dans la fig. 2, une excroissance dans la fig. 3. Ces corps se composent de carbonate ferreux et de phosphate ferreux cristallins, avec

[1]) Voir la p. 13 de son mémoire. Il trouva dans ces cristaux du magnésium et du potassium (ou NH_4), mais cela doit reposer sur une erreur.

une petite quantité de carbonate (et de phosphate) de calcium. Des deux corps fait saillie une aiguille de vivianite.

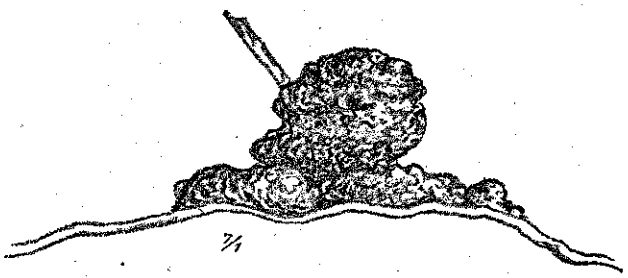


Fig. 3.

Voici ce qu'apprend l'examen microscopique. L'acide chlorhydrique dilué dissout lentement le carbonate en même temps qu'une trace de phosphate; puis le corps se désagrège en des fragments transparents de la forme d'une pointe de flèche (fig. 4). Ces fragments doivent avoir été groupés en cercle, les sommets tournés vers le centre (comme des secteurs) et s'être séparés après dissolution des couches interposées ou des portions de carbonate ferreux. Lavés à l'eau, de manière que le sel ferreux dissous est enlevé, ils se dissolvent *lentement* dans l'acide chlorhydrique plus concentré. Cette dissolution se fait d'une manière toute particulière. Les fragments fig. 5a, sont attaqués le plus activement en a', ce qui donne naissance aux formes b, qui se séparent en les fragments c_1 et c_2. Ces derniers se dissolvent complètement ensuite. Quand un petit corps en forme de branche s'est dissous, il reste une fibre végétale, autour de laquelle la petite branche s'était donc formée.

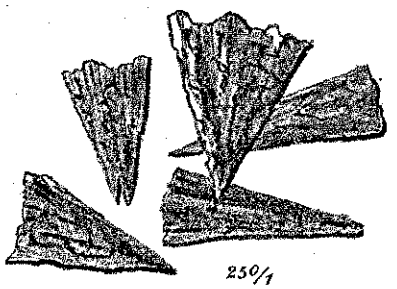


Fig. 4.

Les pointes de flèches, à ce que montre l'examen microchimique (au moyen de molybdate d'ammoniaque, de ferricyanure de potassium, de soude et d'H_2O_2), sont constituées de phosphate ferreux avec une trace de phosphate de calcium. Ce phosphate ferreux s'est montré différer quelque peu par ses propriétés des autres cristaux de vivianite. En effet: 1°. il se dissout bien plus difficilement dans les acides.

Dans un acide chlorhydrique dilué, qui dissout en quelques secondes les cristaux de vivianite, ces secteurs restent non dissous durant 15 minutes. L'acide nitrique les attaque aussi bien plus lentement.

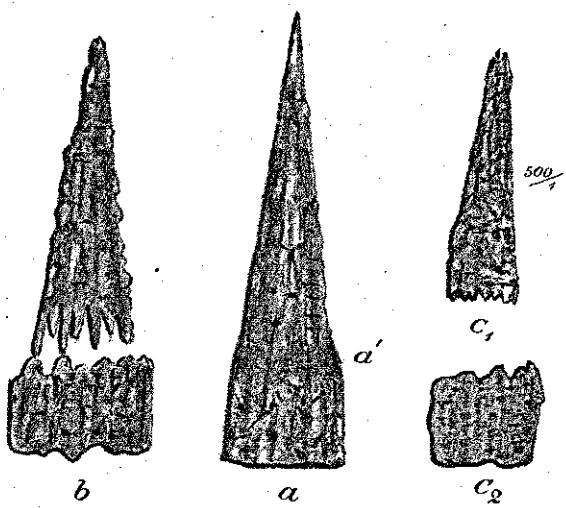


Fig. 5.

2°. Ce corps ne présente pas de dichroïsme et ne le devient pas par l'H_2O_2 *aq.* Les fragments montrent bien il est vrai, à la lumière simplement polarisée, dans une certain position la teinte la plus claire, et dans une autre la teinte la plus foncée, — indépendamment de la position du miroir. Dans le sens de vibration du polariseur, ils sont transparents; perpendiculairement à cette position ils le sont moins, et de teinte grisâtre.

La cause de ce qu'ils se comportent différemment envers les acides et H_2O_2 réside peut-être dans une petite différence de structure des cristaux, qui les rend plus difficilement attaquable par les acides, comme aussi par l'oxygène. Le phénomène demeure encore inexpliqué.

Teinte bleue des cristaux de vivianite. Les observations ci-dessus de M. KLOBBIE nous ont appris: 1° que la poudre cristalline extrêmement ténue est primitivement blanche, dans l'état où elle se trouve renfermée, à l'abri de l'air, dans les couches tourbeuses [1]); ultérieurement,

[1]) GAERTNER a également trouvé que la vivianite est blanche dans les tourbières mecklembourgeoises, partout où l'air n'avait pas eu accès.

devenue sèche à l'air, elle prend une teinte bleue intense, et montre au microscope le phénomène du dichroïsme; 2° que les cristaux perceptibles ne montrent que *localement* un dichroïsme plus ou moins prononcé; 3° que les formations cristallines dans les corps en forme de ramuscules ou les excroissances ne montrent pas de dichroïsme. M. FISCHER mentionne également des cristaux incolores [1]). Bien que le polychroïsme revienne aux cristaux de vivianite (parce qu'ils sont monocliniques), il semble cependant trop faible pour pouvoir être observé. Aussi a-t-on toujours admis que la teinte bleue est due à une oxydation du phosphate ferreux.

Nous avons par surcroît soumis cette hypothese à une épreuve microchimique. Un cristal fortement dichroïque fut examiné au microscope polarisant dans une solution de sulfocyanate de potassium, puis il y fut ajouté une goutte d'acide; la réaction de l'oxyde ferrique apparut aussitôt. Du moment que les parties bleues furent dissoutes et qu'il fut resté un fragment de vivianite incolore, qui ne montra plus de dichroïsme, ce fragment fut lavé et traité de nouveau par le sulfocyanate de potassium et un acide; la réaction de l'oxyde ferrique fit défaut, même jusqu'à dissolution complète du fragment de vivianite. La teinte bleue et le dichroïsme sont donc sans aucun doute dûs à l'oxyde de fer.

La quantité de cet oxyde ne doit pas être très grande pour qu'elle produise une teinte bleue [2]). GAERTNER a soumis de la vivianite encore blanche fraîchement extraite de la tourbière de Teschendorf, à une décantation par l'eau distillée. Au bout de 10 jours, alors qu'elle s'était déjà nettement colorée en bleu, il n'y trouva que 1,3 mol. Fe_2O_3 sur 100 mol. FeO [3]). Cet Fe_2O_3 pouvait être considéré encore comme de

---

[1]) L'auteur les a observés dans le sable de la Delaware, et les croit exempts d'oxyde de fer. Ils deviennent verdâtres à l'air (NAUMANN-ZIRKEL, *Elemente der Mineralogie*, 1898, p. 586.)

[2]) On sait que de petites quantités de FeO, Fe_2O_3, MnO, Cr_2O_3, CoO, C etc., suffisent à produire dans les cristaux ou les verres des teintes diverses.

[3]) Aussi GAERTNER demande-t-il encore: „Oder sollte die Blaufärbung nicht allein von dem Gehalt an Eisenoxydphosphat, sondern auch von einem gleichzeitigen Krystallwassergehalt abhängen".

clinique, mais le rapport des axes diffère [1]). On peut donc difficilement admettre que les portions oxydées soient isomorphiquement cristallisées avec les portions non oxydées. On est tenté d'admettre des cristaux mixtes (en solution solide), de telle sorte que, si l'oxydation continue, les parties formées de béraunite augmentent et acquièrent finalement la prépondérance [2]). Il est certain que la transformation qui s'opère ici, sans que la structure cristalline soit modifiée, est un exemple remarquable de ce processus. L'étude n'en a pas encore dépassé la première période, et je ne puis donc qu'y engager.

On a d'ailleurs trouvé dans l'E. C. un phosphate ferrique amorphe (p. 41). Mais il n'est pas établi si ce phosphate a pris naissance par oxydation de la vivianite ou s'il était formé dès l'origine dans la tourbière.

Composition chimique. Après les observations et études microchimiques ci-dessus, nous pouvons examiner de plus près la composition chimique.

Les cristaux ne se composent que de $(FeO)^3P_2O_5 . 8\ H_2O$, du moins quand ils sont incolores; une teneur minime en Fe_2O_3 peut leur donner déjà après oxydation une teinte bleue.

Le tableau suivant renferme l'analyse des substances pulvérulentes I et II. La substance I provenait de l'extrémité d'une poche. Primitivement blanche elle était devenue bleu foncé après oxydation à l'oxyde ferrique mélangé [3]), car trois analyses concordantes de la substance encore blanche donnèrent un excès encore plus grand en oxyde ferrique [4]).

---

[1]) NAUMANN ZIRKEL donne les nombres suivants:

vivianite 0,75 : 1 : 0,70
béraunite 2,75 : 1 : 4,01.

[2]) Ce qui permettrait d'expliquer qu'il s'établit une autre direction de clivage (voir ci-dessus).

[3]) Son analyse donna:

mgr.	molée.	rapport
820,8 FeO	11,4	3,1[6]
25,6 Fe_2O_3	0,1[6]	0,0[4]
512,5 P_2O_5	3,6[1]	1,—

[4]) La substance avait été desséchée dans un courant d'anhydride carbonique et était restée blanche. Elle renfermait sur 100 mol. FeO 3,5 mol. Fe_2O_3.

Pour étudier de plus près l'action de l'oxygène, un cristal, de teinte bleu pâle quand on l'examinait par l'orthopinacoïde (avec de plus une bande bleu foncé), fut traité par quelques gouttes d'une solution neutre à 3 % d'H_2O_2. Après évaporation de la solution la teinte bleue s'était fortement accentuée. Néanmoins, examiné par la clinopinacoïde, le cristal restait transparent et presque incolore [1]). Cette expérience fut répétée avec le même résultat sur divers cristaux.

Quand on répète à plusieurs reprises ce traitement par H_2O_2, les cristaux deviennent de plus en plus bleus, et finalement incolores; dans la deuxième position la teinte devint brun sale, mais la transparence persista. Le sens de clivage toutefois était devenu un autre que dans la vivianite primitive. Quand le traitement par l'H_2O_2 eût été répété vingt fois dans le courant de quinze jours, les cristaux renfermaient encore toujours de l'oxyde ferreux. Ou bien l'H_2O_2 n'avait pas encore pénétré partout ou bien le phosphate résistait d'autant mieux à l'oxydation, que sa teneur en oxyde ferrique augmentait. Dans la nature se rencontrent des vivianites, transformées plus ou moins, parfois presque entièrement, en béraunite, et qui sont restées cristallines [2]).

Comment doit-on se figurer cette transformation? La béraunite a une autre forme cristalline que la vivianite; elle est il est vrai mono- l'air. La substance II, qui ne s'était pas colorée en bleu à l'air, provenait d'une veine; on y avait choisi autant que possible les portions blanc grisâtre, et éloigné les portions bleues et brunes. Dans l'hypothèse que le phosphate était primitivement du phosphate ferreux qui s'est oxydé à l'air, j'ai mentionné spécialement la quantité d'oxyde ferrique nécessaire pour former de la béraunite avec le phosphate ferrique [3]).

---

[1]) Ce qui se montrait surtout nettement quand on écrasait un cristal de teinte foncée. Il se désagrégeait alors en lamelles (parallèles à la clinopinacoïde), qui se renversaient et présentaient alors une teinte brun sale, tout en étant transparentes.

[2]) Naumann Zirkel dit que l'oxyde ferrique varie dans les diverses vivianites naturelles entre 1,1 et 38 %.

[3]) 2 mol. de phosphate ferreux donnent 1 mol. de béraunite:

$$2\,(P_2O_5.\,3\,FeO) + 3\,O = (P_2O_5)^2.(Fe_2O_3)^3.$$

Tableau IV.

	1	2	3	4	5	6
	I. (Klobbie)			II. (Hoitsema)		
	%	Moléc.	Rapp. moléc.	%	Moléc.	Rapp. moléc.
Vivianite $P_2O_5.3FeO$	18,1[5]	5,0[7]	1	9,8[6]	2,7[6]	1
Béraunite $P_2O_5.Fe_2O_3$	16,9[3]	5,6	1,1	31,0[1]	10,2[7]	3,7[2]
Béraunite $\frac{1}{2}(Fe_2O_3)$	9,4[8]			8,2[2]	5,1[3]	
Fe_2O_3 amorphe	4,6[4]	2,9	0,5[7]	6,6[6]	4,1[6]	1,5[4]
$CO_2.FeO$ cristallin	0,0			3,9[5]	3,4	1,2[3]
CaO	0,7					
MgO, alcalis, SiO_2	trace			± 1		
Fibres végét.	28,3			11,6		
Eau chassée des fibres végét. à 105°	± 4			± 2		
Eau chassée des sels de fer à 105°	± 11	129,[0]	25,4	± 25,7	±143,0	±52,[0]
Eau chassée au rouge	± 12					
	100,2			100,0.		

L'analyse que j'ai faite antérieurement (Ia) d'une vivianite bleue, prise à l'extrémité d'une poche, donne des résultats qui concordent avec I. La quantité des fibres végétales était plus petite [1]).

[1]) L'oxyde ferreux ne fut pas dosé séparément, mais la quantité totale du fer pesée comme Fe_2O_3. Pour la comparaison, je donnerai en regard les pourcentages respectifs de I et II.

Tableau V.

	Ia (v. B.)	I (Kl.)	II (H.)
FeO		10,9[5]	8,4
Fe_2O_3	36,1[0]	18,0[8]	31,3
P_2O_5	17,5[7]	15,1[6]	18,5
CO_2	0,0	0,0	1,5
Autres parties solubles	±1	±1	±1
SiO_2	0,3		
Fibres végétales	14,7[5]	28,3	11,6
Eau chassée à 100°	16,5	15	28,7
Eau chassée au rouge	15,3	12	
	101,5	100[3]	100
Oxygène à défalquer	± 1,5		
	100.		

Si l'on admet que tout le fer était présent sous forme d'oxyde ferreux la composition primitive de I était la suivante.

Tableau VI.

	Rapporté à la matière anhydre.		En chiffres ronds.
P_2O_5	20,4	51,5 de phosph. ferreux crist.	$^1/_2$
FeO	31,1		
FeO	3,4	9,0 de carbonate ferreux amorphe.	$^1/_{10}$
CO_2	5,6		
Chaux etc.	1,4		$^1/_{10}$
Fibres végét.	38,1		
	100,0		

A l'air il s'est oxydé à peu près la moitié du phosphate ferreux et tout le carbonate, ainsi qu'on le voit dans la colonne 3 du tableau IV [1]). Le degré d'hydratation (23 %) est un peu plus élevé qu'on ne le calcule, dans l'hypothèse que la vivianite passe par oxydation à l'état de béraunite (cristalline [2]). Cependant le dosage de l'eau n'est pas très

[1]) GAERTNER a démontré quelque chose d'analogue dans ses analyses de vivianite des tourbières mecklembourgeoises. Voir les résultats de ses analyses de vivianite: encore toute blanche, espèce d'un mois et de trois mois (pp. 25—28 de son travail.)

[2]) Le degré d'hydratation de la vivianite correspond à 8 H_2O; celui de la béraunite cristalline également à 8 H_2O d'après RAMMELSBERG et NAUMANN-ZIRKEL; celui du Fe_2O_3 amorphe (séché à l'air), d'après mes dosages (*Zeitschr. anorg. Chem.* Bd. 20, p. 185), à 4—5 H_2O. D'où l'on peut déduire, d'après la colonne 3 du tableau IV:

Tableau VII.

		Sur la quantité totale
Sur 1 mol. vivianite	8 mol. H_2O	40^8 mol. H_2O
„ 1,1 „ béraunite	8^8 „ „	44^8 „ „
„ 0,57 „ Fe_2O_3	2^5 „ „	14^7 „ „
Calculé.....	19^7 mol. H_2O	99,9 mol. H_2O = 18 % en poids.
Trouvé.....	25^4 „ „	129,0 „ „ = 23 „ „
	Différence....	29,1 mol. H_2O = 5 % en poids.

exact, et la quantité de substance amorphe probablement un peu plus grande et plus hydratée qu'il n'a été admis. Comme la poudre a été reconnue bleu clair et cristalline, il en résulte qu'environ la moitié des particules de vivianite s'est oxydée dans les cristaux en passant à l'état de béraunite, sans que la structure cristalline et le dichroïsme aient disparu.

La substance II, qui ne bleuit pas à l'air, se compose en majeure partie de phosphate ferrique *amorphe* (ou de béraunite amorphe) (voir la colonne 6), et renferme en outre un peu de vivianite cristalline, de spath ferrique cristallin, et d'oxyde ferrique, provenant du spath ferreux amorphe [1]). La composition initiale est difficile à déterminer. Doit-on admettre que du phosphate ferrique a été primitivement déposé dans la tourbière et n'a pas été réduit? Cela est problématique pour un dépôt tourbeux tel que celui de l'E. C. Ou bien doit-on admettre que l'on a affaire ici à une vivianite, transformée par oxydation complète en un phosphate ferrique amorphe, basique? Ce qui plaide contre cette hypothèse, c'est que des particules de vivianite prenant une teinte bleue ont été observées parmi ces particules qui restent blanches. Je dois abandonner la solution de ce problème à des recherches ultérieures.

D. *Composition générale des accumulations ferriques dans les tourbières.*

Des concrétions renfermant *en toute proportion* du carbonate de fer, du phosphate de fer, du carbonate de calcium (souvent avec un peu de

---

[1]) La teneur en eau trouvée ne diffère pas beaucoup de la teneur calculée. D'après la colonne 6 du tableau IV, on trouvera:

		Sur la quantité totale
Sur 1 mol. vivianite	8 mol. H_2O	21^1 mol. H_2O
„ $3{,}7^2$ „ béraunite	29^8 „ „	82^1 „ „
„ 1,5 „ ox. ferr.	7^5 „ „	20^6 „ „
Calculé.....	45^3 mol. H_2O	124 mol. H_2O = 22^5% en poids
Trouvé.....	± 52 „ „	±143 „ „ = ±25^7 „ „
Différence....	6^7 mol. H_2O	19 mol. H_2O = ± 3^2% en poids

carbonate de manganèse et de magnésium) se rencontrent dans les tourbières marécageuses ou tourbières de marais [1]) (Holl.: Broekveenen, All.: Bruchmoore) ainsi que l'ont montré spécialement les observations de GAERTNER dans les tourbières mecklembourgeoises.

Afin de rendre ceci bien évident, il sera nécessaire de calculer le rapport entre les bases *FeO* et *CaO* (*MgO*, *MnO*) combinées à CO_2 et P_2O_5, ou inversément entre les acides combinés aux bases; *ces rapports devront être exprimés en molécules* (et non en pourcents du poids). J'ai fait le premier calcul pour les substances analysées, et rassemblé les résultats dans le tableau X (voir ci-dessous, p. 44).

Il en résulte que l'on trouve toutes les proportions [2]) comprises entre un spath ferreux, renfermant (à l'état de mélange):

sur 100 mol. des bases (*FeO*, *CaO*, *MnO*, *MgO*):

Combinées à CO_2 { ± 97 mol. *FeO*, ± 3 mol. *CaO*, } combinées à P_2O_5 { trace *FeO*

et une vivianite, renfermant également à l'état de mélange:

Combinées à CO_2 { ± 15 mol. *FeO*, ± 3 mol. *CaO*, } combinées à P_2O_5 { 82 mol. *FeO*.

Le carbonate est partiellement amorphe, partiellement cristallin; cependant ceci n'est indiqué que chez les concrétions de l'E. C. et de l'E. V. Cela n'était pas possible pour les tourbières du Mecklembourg, attendu que l'état cristallin du spath ferrique était encore inconnu à GAERTNER. Il est indubitable que parmi les nos. 2—17 il y en a qui

---

[1]) Ce sont les tourbières, qui se sont formées dans des terrains bas marécageux. On les distingue des tourbières basses, proprement dites, parce que ces dernières se sont formées dans l'eau.

[2]) Pour les rognons rouges de TESCHENDORFF la composition se laisse calculer de deux manières différentes. Ces rognons se rencontraient dans le sol à l'état déjà complètement oxydé. Il reste douteux s'il faut calculer P_2O_5 soit comme sel de *Ca* soit comme sel de *Fe*. Le fer a été calculé partout comme sel ferreux, attendu qu'il s'est trouvé dans cet état, et que l'oxyde ferrique rencontré dans les analyses a pris naissance parce que l'air avait accès. J'ai fait une exception pour les nos. 13, 14, 17, attendu que, suivant GAERTNER, il faut admettre que l'oxyde ferrique préexiste comme tel dans ces substances. Cela ne me paraît toutefois pas certain.

renferment beaucoup de spath ferreux cristallin, tel p. ex. que le n°. 7 de Laupin, qui en effet était gris d'acier et dur, et se composait mi-partie de spath ferreux, mi-partie de vivianite, et ne renfermait pas 2 % de *CaO*. Il était mélangé d'une faible proportion de fibres végétales.

On peut déduire du tableau que ces concrétions ne peuvent être rapportées à deux catégories séparées: vivianite et spath ferreux, ainsi que l'a fait GAERTNER [1]). On ne peut parler que de concrétions de vivianite et de spath ferreux, en donnant les rapports centésimaux moléculaires.

Toutes ces concrétions se sont formées entre des débris végétaux, quelques-unes aussi dans de l'argile et du sable ou dans du sable seul (E. V.) [2]).

[1]) GAERTNER nomme les nos:
2—6 et 8—11 vivianite
7—13, 14, 17 spath ferreux
12, 15, 16 rognons rouges de spath ferreux oxydé.

[2]) La méthode suivie par GAERTNER ne permet pas de calculer la quantité de fibres végétales pour cent, car il rapporte avoir préalablement purgé la matière à l'essai, par décantation au moyen d'eau chargée d'acide carbonique, de la majeure partie des fibres végétales. Il en restait toutefois encore une forte proportion, car l'auteur trouve:

Tableau IX.

Rapporté à 100 parties de substance anhydre

Numéro d'ordre	2	3	4	5	6	7	8	9
Fibres végét.....	21[4]	36[2]	46[5]	8[6]	3[2]	4[9]	16[7]	7[7]
Sable et argile....		13[4]	6[8]	6[0]	0[8]	0[5]	28[2]	42[5]
Combin. ferreus...	78[6]	50[4]	46[7]	85[4]	96[0]	94[6]	55[1]	49[8]
	100	100	100	100	100	100	100	100

Rapporté à 100 parties de substance anhydre.

Numéro d'ordre	10	11	12	13	14	15	17
Fibres végétales	33[4]	35[1]	1[7]	1[3]	5[6]	1	3[3]
Sable et argile.....	3[1]	15[5]	2[0]	8[0]	0[8]	2	0[6]
Combin. ferreus.....	63[5]	49[4]	96[3]	90[7]	93[9]	97	96[1]
	100	100	100	100	100	100	100

Tableau X.

Composition des concrétions ferriques, au point de vue de leur teneur en phosphate et en carbonate ferrique, dans les tourbières de l'Emmer Compascuum, du Mecklembourg et le minerai des marais d'Ederveen.

Analyse de	N°. d'ordre	Localité	Sur 100 mol. de base				
			Oxyde ferreux. combin.		Chaux etc. combinés		
			à P_2O_5	à CO_2	à CO_2	à P_2O_5	à de l'humus
v. B.			80^8	17^4	1^9		
v. B.	1	Emmer Compascuum	81^9	14^6	3^2		
Kl.			76^9	21^0	2^{11}		
G.	2	Teschendorff.....	80^2	8^6	11^7		
„	3	Laupin	78^6	14^7	6^5		
„	4	Prüzen.....	77^5	—	3^5	19^0	
„	5	Teschendorff.....	76	11^5	12		
„	6	Terra.....	75^3	18	6^2		
„	7	Laupin (gris d'ac. dur).	46^9	$50^7+0^7 Fe_2O_3$	1^7		
„	8	Teschendorff.....	47^2	44^7	8^1		
„	9	Doberan.....	35^1	60^9	4		
„	10	„	32^9	61^2	5^8		
„	11	Lünow.....	30^1	32^1	7^8		
„	12	Teschendorff (rognons rouges).....	16^8	66^6	5^4		
„	13	Prüzen	13^9	$37^2+27^9 Fe_2O_3$	21^1		
„	14	Lünow	6^7	$70^6+9^1 Fe_2O_3$	13^6		10^8 *CaO* 0,6 *MgO*
„	15	Teschendorff (rognons rouges).....	5^7	78^2	2^1		
„	16	do.	3^8	78^6	4^5		
„	17	do.	3^4	$72^4+9^5 Fe_2O_3$	14^7		
v. B.	18	Emmer Compascuum..	$\pm 0^5$	96^3	3^2		
v. B.	19	do.	$+ 0^5$	92^4	7^1		
H.	20	do.	Trace	6^5 crist. 92^1 am.	1^4		
H.	21	do.	„	4 crist. 94 am.	2		
H.	22	do.	„	82^6 crist. 16^5 am.	0^9		
K.	23	Ederveen.....	9,9	8^2 crist. 70^5 am.	6,4 *CaO* 4,6 *MnO* 0,4 *MgO* 11,4		
R.	24	do.	9^9	43^2 crist. 32^9 am.	5,6 *CaO* 8,7 *MnO* 0,5 *MgO* 14,8		
Kl.	25	do.	1^4	77^4 crist. 6^0 am.	10,62 *CaO* 1,60 *MnO* 0,28 *MgO* 12,50		

G. = Gaertner, v. B. = van Bemmelen, H. = Hoitsema, Kl. = Klobbie, R. = Reinders, K. = Ketner, crist. = cristallin, am. = amorphe.

E. *L'eau de source d'Ederveen.*

Il était intéressant d'apprendre à connaître la composition de cette eau de source, jaillissant sous une formation de minerai des marais, dont on peut admettre qu'elle continue encore à se former. M. REINDERS a eu l'obligeance de recueillir cette eau. A cet effet, un court tuyau fut enfoncé, sous la couche de limonite d'Ederveen, dans le sable aquifère. Les eaux se rassemblèrent dans le tube à l'état transparent, incolore, et sans mélange de sable; elle furent puisées au moyen d'un petit seau, et immédiatement transvasées dans un flacon [1]).

Tableau XI.

L'analyse donna			D'où l'on peut déduire de la manière antérieurement en usage.	
	mgr. au litre	Equiv. $H = 1$		
Ca	107^6	$5,3^8$	$NaCl$	25^2
Mg	5^6	$0,4^7$	$CaCO_3$	263^8
Fe	19^6	$0,7^0$	$MgCO_3$	19^7
Mn	11^4	$0,4^5$	$FeCO_3$	40^6
K	0^9	$0,0^2$	$MnCO_3$	25^6
Na	10	$0,4^3$	K_2CO_3	1^3
Al_2O_3	3^3		$Ca(H_2PO_4)^2$	12^0
		Tot. $7,4^5$	Al_2O_3	3^3
Cl	15^2	$0,4^3$	SiO_2	18
SO_4	0^0	$0,0^0$	mat. org.	56
H_2PO_4	10^0	$0,1^0$		465 mgr. au litre.
CO_3 calculé	207^6	$6,9^2$		
		Tot. $7,4^5$		
SiO_2	18			
Mat. org.	$\pm$ 56			
	465 mgr. au litre.			

[1]) Elle ne put malheureusement pas être analysée immédiatement, ce qui rendit impossible le dosage de la teneur entière en anhydride carbonique. Ce qu'on put toutefois reconnaître avec suffisamment d'évidence, c'est que tous les carbonates étaient dissous comme carbonates acides. L'analyse exacte fut faite sous ma direction par M. J. MOLL VAN CHARANTE, candidat en chimie.

Outre les valeurs en poids (au litre) le tableau précédent donne les équivalents, parce qu'on ne sait pas comment les acides se partagent les bases entre eux, ou — d'après les idées régnantes — parce que dans les solutions diluées de sels cristalloïdes on ne peut admettre que des radicaux (ions) positifs et négatifs. J'ai donné en outre le calcul des sels d'après l'ancienne manière, pour comparer avec les anciennes analyses d'eau.

Comme les rapports en poids ne correspondent pas aux rapports moléculaires, et que l'on ne peut cependant considérer que des molécules quand on veut établir des conclusions sur la teneur en chaux, en fer, en acide phosphorique, etc. je donne dans le tableau suivant la composition de l'eau, calculée en mgr.-molécules [1]).

Au litre			
mgr. mol. acides		mgr. mol. bases	
(CO_3) carbonates	3,46	*Ca*	2,69
(*Cl*) chlorures	0,43	*Fe*	0,35
$(H_3PO_4)^2$ phosphates	0,05[2]	*Mg*	0,23[5]
		Mn	0,22[5]
		K	0,02
		Na	0,43
	3,94		3,95
Sur 100 mol.		Sur 100 mol.	
carbonates	87,8[2]	*Ca*	68,1
chlorures	10,9	*Fe*	8,9
phosphates primaires	1,2[7]	*Mg*	5,9
		Mn	5,6
		Na	10,9
		K	0,6
	100,0		100,0

D'où il résulte que les molécules de chlorures (dans les limites d'exactitude de l'analyse) correspondent en nombre aux molécules d'alcalis, et

[1]) Il serait désirable à mon avis de soumettre toutes les analyses d'eaux et les analyses analogues à un calcul de cette espèce. C'est pourquoi je me suis permis ici cette large digression.

ne forment qu'$^1/_8$ des molécules de carbonates; que le nombre des molécules de $FeCO_3$ s'élève à $^1/_8$ des molécules de $CaCO_3$; que le nombre des molécules de $MgCO_3$ et $MnCO_3$ est sensiblement le même, et forme $^1/_{12}$ des molécules de $CaCO_3$; enfin que le nombre des molécules de phosphates constitue 1,2 % du nombre total des molécules.

L'acide sulfurique fait défaut, ce qui démontre qu'il doit être fixé par suite de la réduction, dans les couches profondes du sol, sous forme de pyrite ou de soufre (dans les substances humiques).

L'acide silicique a été laissé hors de compte, attendu que les sels en sont hydrolytiquement dissociés; de même l'alumine, puisqu'on peut admettre avec probabilité qu'elle est tenue en dissolution par les substances humiques colloïdes.

La composition de l'eau de source apprend qu'elle peut avoir fourni le fer, le manganèse et aussi l'acide phosphorique du minerai des marais. [1])

III. Les réactions chimiques.

Avant de passer à la description des concrétions ferriques *dans* et *sous* les tourbières, et d'émettre des hypothèses relativement à leur formation, il me paraît utile, afin d'éviter des répétitions, de donner un aperçu critique de nos connaissances relatives à la marche des réactions chimiques qu'il faut admettre ici.

Les réactions principales sont les suivantes: réduction de Fe_2O_3 à l'état de FeO, oxydation de FeO à l'état de Fe_2O_3, dépôt de $FeCO_3$, formation de vivianite aux dépens de sel ferreux et de phosphate.

Formation d'humus et réduction de Fe_2O_3 à l'état de FeO. La réduction a lieu lors de l'humification de restes organiques au contact de

[1]) M. Reinders a fait en 1896 deux dosages approximatifs de la chaux et de l'oxyde ferrique dans l'eau de source d'Ederveen et d'Herinckhave.

	mgr. au litre	
	Ca	*Fe*
Ederveen.....	58	37^5
Herinckhave.....	50	36

La quantité de *Ca* est plus petite, celle de *Fe* plus grande que je l'ai trouvé.

l'oxyde ferrique, avec formation de ce qu'on appelle ferrohumate soluble, ou de bicarbonate ferreux soluble. Quant au processus chimique de l'humification de matières végétales azotées au non, nous n'en savons à peu près rien. Les matières humiques sont des systèmes colloïdes compliqués, dont la composition est entièrement inconnue.

Le corps appelé humate ferreux n'est pas davantage une combinaison chimique, mais un complexe colloïde [1]). Les solutions colloïdes (sols) de substances humiques, surtout les solutions ammoniacales, peuvent tenir en dissolution, à l'état colloïde, FeO et Fe_2O_3. Quand il s'en dépose une combinaison de matières humiques avec FeO ou Fe_2O_3, celle-ci n'est pas non plus une combinaison chimique, mais une combinaison d'absorption à l'état de gel. La matière humique peut également amener à l'état de solution colloïde Al_2O_3, CaO et MgO, ou les absorber à l'état de gel. Des complexes pareils se rencontrent dans la limonite arénacée (Ortstein, zandoer) voir plus bas p. 76).

D'après M. Beijerinck, il n'y a pas de micro-organismes qui collaborent à la réduction.

On ignore si cette réduction peut s'opérer seulement en milieu alcalin, ou bien aussi en milieu acide; on ignore de même dans quelles conditions prend naissance un carbonate, ou un complexe humique d'oxyde ferreux.

b. Oxydation de combinaisons ferreuses et dépôt de Fe_2O_3. L'oxydation par l'air constitue le cas ordinaire. J'ai reconnu que seul le carbonate ferreux amorphe est oxydé, non le carbonate ferreux cristallin. Cependant il est probable que l'on peut admettre aussi une oxydation sans que l'air ait accès, et par suite aussi un dépôt à l'état solide sans action de l'atmosphère. Ces phénomènes sont dûs dans ce cas à des ferrobactéries filamenteuses, savoir le *Leptothrix ochracea* Kützing et le *Crenothrix Kühniana* Rabenhort [2]). Ces organismes

[1]) Aussi ne devrait-on plus faire usage des mots humate, ulmate etc., mais des désignations sols (solutions colloïdes) et gels; p. ex. ferrohydrosol humique, ferrogydrogel humique, etc. La substance humique elle-même, dans l'état actuel de nos connaissances, ne saurait être définie d'une manière précise. Les termes acide humique, ulmique, apocrénique, etc. désignent des complexes indéterminés de substances colloïdes.

[2]) Ce que mentionne aussi M. Wollny: Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen (Heidelberg, 1897, C. Winter), pp. 57 et 237.

enlèvent la totalité du fer aux solutions de $FeCO_3$, et le sécrètent de nouveau sous forme de Fe_2O_3 dans leurs gaînes gélatineuses [1]). Il doit donc y avoir à cette occasion décomposition de l'eau. Les ferrobactéries accumulent le fer dans leur masse aux dépens des eaux du sol, et ceci en quantité très considérable en comparaison de leur propre poids. Elles peuvent vivre dans le sol jusqu'à une profondeur de 20 m. On les a trouvées dans les canalisations d'eaux d'infiltration, comme p. ex. à Prague (M. SITENSKY), à Arnhem (M. BAKHUIS ROOZEBOOM) et à Zandvoort près Harlem (M. VAN DER SLEEN) [2]).

---

[1]) L'oxyde ferreux est indispensable à la croissance du *Cladothrix*: TOLOMEI, (*Zeitschr. anorg. Chem.*, Bd. 5, p. 102); WINOGRADSKY, (*Bot. Zeit.*, 1888, p. 210); MOLISCH, *Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen*, Jena 1892.

[2]) L'observation suivante, que M. N. VAN DER SLEEN m'a communiquée, est très importante. On avait foré sur le terrain de la canalisation d'Amsterdam, à Zandvoort dans les dunes, un puits de 12 m. de profondeur. L'eau qui s'y rassemblait renfermait 12,5 mgr. $FeCO_3$ au litre (196^a $CaCO_3$, 184^a $CaSO_4$, 87^a $NaCl$, 0,48 NH_3, ± 30 de mat. organ.). On avait enfoncé dans le puits un tuyau de fer (d'0,1 m. de diamètre), pourvu d'orifices inférieurement. Dans ce tube se trouvait introduit un tuyau en zinc (4 cm. de diamètre), dans lequel pendait un petit seau également en zinc. L'eau fut pompée sans interruption, pendant quatorze jours et quatorze nuits. Dans cet intervalle, il se déposa sur les parois extérieures du tuyau en zinc et dans le seau une grande quantité de ferrobactéries (*Leptothrix ochracea*), avec une bien plus grande quantité d'oxyde de fer colloïde amorphe. La quantité dans le seau s'élevait à 80 gr.

L'analyse de la matière mucilagineuse brun rouge donna

mat. organ.	18,7
oxyde ferrique	**71,6**
$CaCO_3$	2,7
FeS	0,8
ZnO	3,5
Sable	2,4
	99,7

Le tuyau de pompe était à son extrémité supérieure complètement clos. Entre les parois du puits et le tuyau avaient été juxtaposées trois couches: de gravier, de sable grossier et de sable fin, ensemble d'un diamètre de 0,6 m. Toutes les précautions avaient été prises pour qu'il ne s'introduisît pas d'air dans le tuyau de pompe. L'eau pompée était par suite exempte d'oxygène, et l'oxyde ferrique était accompagné d'un peu de sulfure de fer, produit de réduction d'une bactérie anaérobie (d'après M. BEIJERINCK).

L'expérience fut encore répétée à deux reprises avec le même résultat; elle a de l'importance pour démontrer la formation d'oxyde ferrique aux dépens de carbonate ferreux sous l'action d'un organisme, et à l'abri de l'air.

M. SITENSKY [1]) a constaté la présence du *Leptothrix* et du *Crenothrix* dans l'ocre des tuyaux de drainage et dans beaucoup d'échantillons d'eaux drainées, notamment dans les eaux de source et d'infiltration des prairies, aussitôt que l'on observe la formation d'ocre brune. L'auteur a acquis la conviction que ce corps doit son origine à l'action physiologique de ces organismes [2]).

On a déjà antérieurement attribué un rôle analogue à d'autres organismes. STAPFF p. ex. croit que les diatomées, en excrétant de l'oxygène, sont capables de précipiter le carbonate ferreux dissous sous forme d'oxyde ferrique sur leurs carapaces, et qu'il en résulterait plus tard du silicate ferrique. Ce phénomène toutefois n'est pas démontré. Une autre action physiologique est attribuée à certaines plantes aquatiques telles que les *Chara*, qui absorbent de l'anhydride carbonique et précipitent ainsi à leur surface du carbonate ferreux insoluble. Même l'absorption de carbonate dissous ou de combinaisons humiques de fer dans leurs tissus par les plantes des tourbières, telles que les Equisetum limosum, quelques joncs et carex, peut avoir une certaine signification. Toutes ces plantes croissent de préférence dans un sol acide, renfermant des sels de fer solubles.

Mais tous ces phénomènes ont été bien trop incomplètement étudiés. Il faudra encore les poursuivre dans la nature même et en élucider les détails, avant que l'on puisse juger de la part qu'ils peuvent prendre, dans certaines conditions, à l'accumulation de Fe_2O_3 aux dépens des eaux du sol.

c. Dépôt de carbonate de fer de ses solutions. Nous ne savons que fort peu de chose des circonstances grâce auxquelles le fer peut se déposer sous forme de carbonate ferreux dans les couches du sol, aux dépens des eaux d'infiltration. Ce dépôt peut-il se faire aux endroits où l'eau, montant à la surface et supportant donc une pression plus basse, perd son anhydride carbonique (qui tient le sel en solution), et où le carbonate ne s'oxyde pas, attendu que l'oxygène de l'air ne peut avoir accès à cause de la couche tourbeuse qui la recouvre

---

[1]) SITENSKY, *Ueber die Torfmoore Böhmens.* Prag. 1891, p. 217.

[2]) D'après une communication écrite de M. SITENSKY, qui fut empêché par les occupations de sa charge de publier son travail.

encore? [1]) L'humification dans la tourbière doit-elle avoir atteint un certain stade, de telle sorte que les acides dits humiques, qui peuvent empêcher le dépôt du carbonate, ne prennent plus naissance? Ces deux questions ne peuvent encore recevoir de réponse. Nous ignorons de même encore complètement ce qui fait que le $FeCO_3$ est déposé en tel endroit à l'état colloïde, en tel autre à l'état cristallin.

d). *Formation de vivianite.* Comme il a été mentionné ci-dessus, M. KLOBBIE a constaté que la vivianite, même la vivianite en apparence terreuse de l'E. C. et E. V., a une structure cristalline.

Une formation de vivianite, dans des conditions telles qu'elles ont dû exister dans les couches tourbeuses et les couches sableuses sous les tourbières, a été réalisée expérimentalement. WIEGMANN, et à sa suite GAERTNER ont obtenu, dans l'eau tourbeuse chargée d'acide humique et phosphorique, et mélangée de limonite, la formation lente de vivianite blanche (finissant par bleuir), même quand le liquide était exposé à l'air [2]).

Le carbonate et l'oxyde ferreux sont dans la nature fréquemment accompagnés de phosphate ferreux. La manière dont ce dernier est dispersé entre les concrétions de spath ferreux, soit aux extrémités de ces dernières, soit accumulé à leur surface, sera décrit en détail ci-dessous (pp. 64 et 82). Quand des matières végétales sont transformées en rouille de fer, il s'y rencontre fréquemment de la vivianite (p. 81) [3]). GAERTNER trouva dans les tourbières mecklembourgeoises une concrétion de spath ferreux de la grosseur d'un oeuf de poule, et intérieurement tapissée de vivianite [4]). Toutes ces observations rendent fort probable, sinon

---

[1]) GAERTNER (p. 51 de son travail) appelle l'attention sur l'ammoniaque, qui prend naissance dans l'humification des matières végétales azotées, et peut fixer l'acide carbonique des eaux du sol. Cela ne suffirait pas toutefois à expliquer la masse du carbonate déposé; d'ailleurs l'humus lui-même fixe l'ammoniaque.

[2]) GAERTNER, p. 50. Même le contact prolongé du fer avec des solutions de phosphate en présence de substances organiques a fourni à BECQUEREL de la vivianite. (*Ann. Chim. Phys.*, Tome 54, p. 149).

[3]) Des fragments de tiges fistuleuses, de racines, des restes animaux etc. dans le sable et l'argile, où s'est déposé de l'oxyde de fer, montrent fréquemment des taches bleues ou même des parois entièrement bleues.

[4]) On y voyait encore l'orifice par lequel, suivant GAERTNER, s'était introduit le liquide chargé d'acide phosphorique, qui a transformé la couche inférieure du spath ferreux en vivianite.

certain, que le carbonate ferreux, amorphe ou cristallin, se transforme en vivianite, soit sous l'action du phosphate amené par les eaux d'infiltration, soit sous celle du phosphate alcalin (*K*, *Na* ou NH_4) passant en solution lors de la putréfaction de restes végétaux et animaux. Le carbonate ferreux et l'oxyde de fer colloïdes peuvent à cette occasion enlever l'acide phosphorique à ses sels (en solution), et il peut ensuite, dans certaines circonstances, en résulter de la vivianite cristalline. Dans le cas de l'oxyde ferrique cette métamorphose doit encore être précédée d'une réduction à l'état de *FeO* par les substances humiques. La transformation du phosphate ferreux colloïde en vivianite cristalline est un phénomène déjà connu. Elle a été obtenue par DEBRAY en chauffant le phosphate ferreux [1]) avec un grand excès de phosphate de sodium, pendant huit jours à 50—60°. M. KLOBBIE trouva que cette métamorphose a lieu déja en un jour à la température ordinaire, quand on mélange à l'abri de l'air:

1 vol. $FeSO_4$ solution de $^3/_5$ mgr. moléc. de sel crist.
12 vol. Na_2HPO_4 „ „ $^3/_5$ „ „ „ „ „
1 vol. ac. acét. glacial.

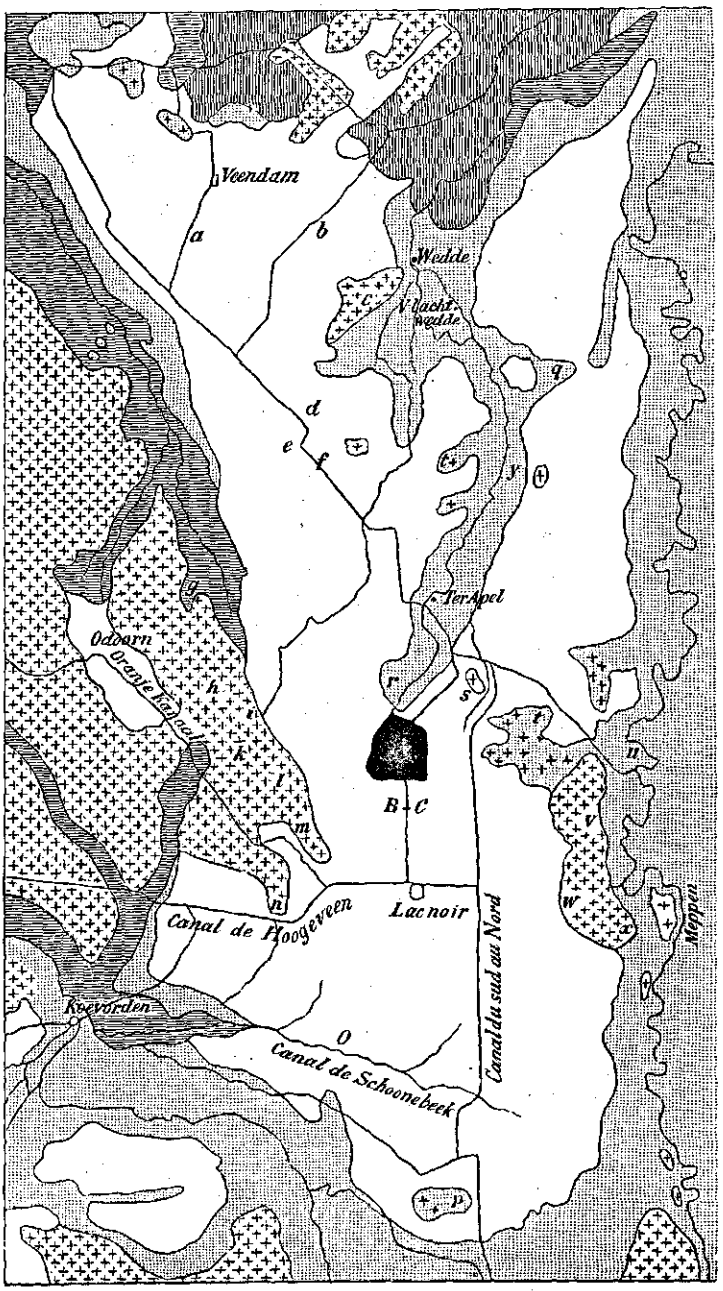
Le précipité colloïde se dissout en majeure partie dans l'acide acétique en formant un sol. Peu à peu il s'y forme des agrégats cristallins de vivianite, qui possèdent toutes les propriétés optiques des cristaux naturels, et s'oxydent rapidement à leur surface au contact de l'air. Ils s'oxydent également par H_2O_2, mais de nouveau incomplètement.

On ne peut prétendre que ce processus de formation est le seul possible. Peut être une solution, renfermant dans certains rapports *FeO*, *CaO*, *MnO*, P_2O_5, CO_2, peut-elle, quand se modifient la température, la concentration, la pression (concentration de la phase gazeuse), les centres d'attraction, déposer à l'état cristallin des combinaisons diverses $FeCO_3$, $Fe_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, sans qu'il y ait métamorphose.

Ce coup d'œil montre combien sont encore incomplètes nos connaissances relatives à la formation de ces combinaisons ferriques dans la nature.

---

[1]) Préparé aux dépens de sulfate ferreux et de phosphate sodique. *Compt. rend.* T. 59, p. 40.



a Wildervank.
b Nouveau Pekel Aa.

° Aschendorff.
c Onstwedde.

q Boertange.

d Stadskanaal.

e Buinen.
f Horsten.
y Sellinge.

g Eksloo.

r Roswinkel.
h Valthe.
s Rutenbroek.
i Weerdinge.
t Altenberg.
k Emmen.
u Haren.
l Angelsloo.
B.C. Barger Compascuum.
v Wesuwe.
m Nouv. Dordrecht.
w Nouv. Versen.
n Erika.

o Nouv. Schoonebeek.

p Vieille Picardie.

° Lingen.

Tourbières hautes enlevées.
Tourbières de marais.
Diluvium graveleux.
Diluvium sableux.
Argile marine.
Emmer Compascuum.

IV. Accumulations de fer dans les tourbières marécageuses sous la tourbière haute dans la province de Drenthe (Emmer Compascuum).

Avant de passer à la description de cette formation, et d'essayer d'en donner une explication, il sera nécessaire que je dise un mot de la position de la tourbière par rapport au terrain environnant, et de sa structure.

A. *Position.*

La tourbière de l'E. C. est située au centre de la grande formation de hautes tourbières qui s'étend dans les parties orientales des provinces de Drenthe et de Groningue, ainsi que dans les régions adjacentes du Hanovre. La petite carte géologique ci-contre [1]) (p. 53) embrasse cette contrée, avec les terrains diluviaux qui l'enserrent. Ces derniers terrains se composent en majeure partie de sable diluvial. En certains endroits seulement, à peu près au centre, la formation tourbeuse est limitée par le diluvium scandinave (graveleux), savoir: à l'ouest par une ramification du domaine diluvial dans la province de Drenthe — le Hondsrug —, à l'est par un diluvium (Gross-Fullen, Wesuwe, jusque près d'Altenberg), qui sépare la haute tourbière du sol sablonneux plus oriental de l'Ems. La portion septentrionale de la formation des hautes tourbières est divisée en deux parties par les formations sableuses de la région dite Westerwolde, dans la province de Groningue (au sud jusqu'à Roswinkel).

L'assise sous-jacente de la tourbière est un diluvium sableux. La pente du sous-sol de la tourbière est en général du sud vers le nord, et sans interruption; d'abord avec une inclinaison assez forte, qui s'adoucit progressivement [2]).

Vers le milieu de ce large domaine, à peu près à l'endroit où l'on

---

[1]) Cette carte est empruntée à un travail de M. J. Lorié; Les hautes tourbières au nord du Rhin. (*Arch. du musée Teyler*, 1895, 2e série. Tome VI, 4e partie).

[2]) Je donne ci-dessous comme preuve les nombres suivants. Dans la description géographique, par Salfeld, des tourbières de l'Allemagne du nord-ouest, on trouve rapportées les hauteurs du sol sablonneux le long du canal Sud-Nord. Ces hauteurs sont, de Nordhorn au canal de Haren-Rutenbroek: 22¼, 25, 20, 18¾, 17½, 16¾, 15¾, 13¾, 12½ m. au-dessus de l'étiage d'Amsterdam.

On peut, au moyen de la carte du „Waterstaat" néerlandais, et de quelques autres levés de terrain, déterminer les hauteurs suivantes, dans la direction du

peut tracer la limite entre la portion occidentale et la portion orientale, est située la tourbière de l'E. C. Se dirigeant à partir de cet endroit vers l'ouest, on atteint l'arête élevée qui porte le nom de Hondsrug; vers l'est on passe également dans du diluvium graveleux (Altenberg et Wesuwe). L'E. C. offre donc une position particulière, puisque les limites ci-dessus, notamment le Hondsrug, sont notablement plus surélevées que le sol sableux qui s'étend sous la tourbière ainsi délimitée. Ce terrain a plus ou moins la forme d'une large gouttière à bords redressés, et en pente douce vers le nord [1]).

Les eaux du sous-sol, qui pénètrent des couches diluviales supérieures

---

sud au nord. J'ai pris, pour la partie inférieure de la tourbière, la moyenne des niveaux sur une région est-ouest du domaine

	Mètres au dessus du niveau moyen des eaux d'Amsterdam ($M + A.P.$)*
Canal de Schönebeck	18,15
Latitude de Gross-Fullen	16,75
Nieuw-Dordrecht	15,80
Limite entre le Barger Compascuum et l'Emmer Compascuum	14,40
Centre de l'E. C.	13,60

Ouest	$M + A.P.$	Est	$M + A.P.$
Aux environs de Ter Apel.	11	Aux environs de Ter Apel	11
Entrée du Volthermond...	9,60	„ „ „ Ter Haar	10,40
„ de l'Exloërmond...	8,20	„ „ „ Sellingen	7,5
„ du Buinermond....	6,80	Bourtange.....	5,6
Route de Pekel Aa.....	4,80	Wedde.....	3,5
Bareveld.....	3,5		
Veendam.....	2,3		

[1]) Le tableau suivant rendra les choses encore plus claires.

Limite occid.		Au centre		Limite orient.	
	$M + A.P.$		$M + A.P.$		$M + A.P.$
Erica et Nieuw-Dordrecht	25,70	Moitié sud du Barger C.....	15,50	Nieuw-Versen.....	22,—
Angelsloo.....	24,—	Limite entre le Barger C. et l'E.C..	14,40	Au nord de Wesuwe	22,—
Emmen-Weerdinge.	23,66	Moitié nord de l'E. C.....	13,—	Altenberg.....	> 15,—

* $A.P.$ = Amsterdamsch peil (holl.) = niveau moyen d'Amsterdam.

dans l'assise arénacée, base de la grande tourbière, et s'élèvent dans cette assise, tiennent en dissolution du fer, comme on peut le reconnaître en nombre d'endroits [1]). Les dépôts d'oxyde ferrique s'observent le plus facilement dans les terrains marécageux, sous une couche mince de mousse, ou sous les prairies tourbeuses. Ainsi dans les environs de Roswinkel (*r* sur la carte), près des Horsten (*e*) etc. Il n'est pas rare de rencontrer sous cette couche beaucoup de minerai des marais, et par endroits aussi de la vivianite [2]).

De tout ceci il résulte:

Que la position de l'E. C. permet d'admettre que la couche de sable sous-jacente et la tourbe qui la recouvre (le derri avec les concrétions y renfermées) peut avoir tiré sa teneur en fer du diluvium supérieur, par l'intermédiaire des eaux qui s'y écoulent ou y montent. C'est identiquement ce qu'a constaté M. REINDERS pour le minerai des marais dans le sol diluvial d'Ederveen, Gorssel, Herinckhave, Haaksbergen.

---

[1]) M. BORGMAN, dont la thèse inaugurale traite de la formation des tourbières hautes dans les provinces de Drenthe et du Brabant septentrional, m'a dit avoir constaté le plus nettement la teneur en fer des eaux d'infiltration lors de la construction de la grande écluse, à l'endroit où l'Oranjekanaal débouche à présent dans le canal de Hoogeveen (voir la carte). A cette époque, les canaux n'étaient pas encore réunis. Le sol était creusé à une grande profondeur pour l'établissement des fondations de l'écluse. Le fond du canal était situé à une profondeur de 14,9 m. au-dessous du niveau moyen d'Amsterdam; l'eau s'y élevait jusque 16,9 m. Le sous-sol sableux sur lequel repose la couche tourbeuse appartient ici au Hondsrug, et se compose de sable et de limon à blocs roulés (une moraine). On put pendant des jours entiers observer en cet endroit que la berge orientale de l'Oranjekanaal laissait écouler une eau teinte en rouge-violet, que les ouvriers nomment „sang de boeuf". Ce courant d'eau sortait d'une couche arénacée, au-dessus d'un pli diluvial limoneux, était large d'environ 10 m., et suivait la pente du pli. La teinte rouge provenait de carbonate ferreux s'oxydant à l'air.

L'eau des canaux de Roswinkel (*r*), Valthe (*h*) est également teintée en rouge par le fer des eaux sortant du sous-sol.

[2]) Au milieu de la grande tourbière de Barger se trouve un petit lac, le Lac noir (Zwarte meer, voyez la carte), d'où sort un ruisseau, qui coule le long de l'E. C., et se partage à l'est de Roswinkel (*r*) en quelques branches. En cet endroit, à la fin du diluvium sableux (près de Ter Apel) on ne trouve que peu de tourbe; les „Broeklanden" dans le terrain environnant sont des prairies marécageuses. Près des „Horsten" (*e* sur la carte) on extrait le minerai de fer. Dans la contrée de Westerwolde (diluvium sableux), on trouve des „Broeklanden" entre Onstwedde (*c*) et Stadskanaal (*d*), dans le „Broek" de Maarssingen. Le long des différents ruisseaux dans le Westerwolde, qui portent le nom de *A*, se voit la même formation.

B. *Structure de la tourbière.*

La tourbière de l'E. C. se compose de quatre couches (fig. 6). La couche inférieure, nommée derri, repose sur le sable. Une couche mince

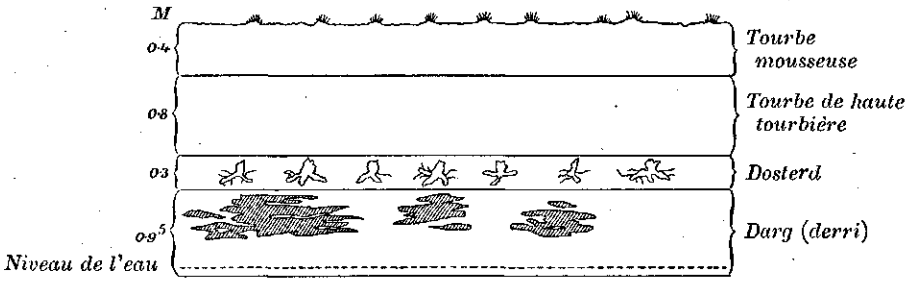


Fig 6.

d'environ 1 dm. forme la transition du sable et du derri, et est nommée „klip". C'est uniquement dans cette couche inférieure de la tourbière, comme il a déjà été dit, que se rencontrent les concrétions de fer. Ce n'est pas une haute tourbière, mais une tourbière marécageuse ordinaire, d'une épaisseur de 0,5—1 m., parfois 1,5 m. Elle a été recouverte plus tard par une forêt, dont les racines et les bases des troncs subsistent encore en formant une couche d'environ 3 décimètres. Cette couche a reçu le nom de „stobbe" ou „dosterd". Au-dessus d'elle s'est formée plus tard la haute tourbière ordinaire (nommée blauwe klien) [1]) et finalement une couche de tourbe grise („mosveen" = tourbe à sphaignes). Le tout atteint une épaisseur de 2,5 à 4 m. [2]).

Les deux profils suivants de l'E. C., avec deux profils pris au nord

---

[1]) Ce „blauwe klien" fournit la bonne tourbe ordinaire de haute tourbière, que l'on récolte dans ces contrées.

[2]) La tourbière offrait lors de nos visites une bonne occasion d'en examiner la structure, attendu qu'on en avait commencé l'exploitation sur une grande étendue. Chaque année on enlève d'étroites bandes de quelques centaines de mètres de longueur, séparées par des intervalles réguliers. Les parois verticales permettent d'observer tout à loisir la stratification et les concrétions ferrifères, tout au moins aussi longtemps qu'elles ne sont pas recouvertes („bestopt" disent les ouvriers) de la tourbe grise („grauwveen", tourbe à sphaignes) provenant des couches supérieures, qu'on entasse contre ces parois vers la fin de l'été.

et au sud, en même temps que la fig. 6, rendront la structure de la tourbière plus facile à comprendra:

Tableau XII.

Epaisseur des couches en mètres.

	Au nord de l'E. C.	E. C.	E. C.	Au sud de l'E. C. près du lac noir.
Tourbe à sphaignes	1,1	0,4	0,7[5]	0,8
Blauwe Klien.....	1,4	0,8	0,3	2,0
Couche à troncs d'arbres	0,4	0,3	0,2[5]	0,3
Derri.....	0,5	0,9[5]	1,0	0,8
Klip.....	—	±0,1	—	—

Les terrains tourbeux situés au Nord de l'E. C. [1]), entre la limite occidentale de la tourbière et le Stadskanaal, ont en majeure partie une composition analogue. Ici aussi on trouve dans le derri des concrétions, mais je n'en connais ni l'abondance ni l'étendue.

C. *Couche de derri.*

Cette couche, où les concrétions de spath ferrique sont si abondantes, ne constitue pas une haute tourbière, mais ainsi que je l'ai dit, une tourbière marécageuse ordinaire. M. J. Früh (Zürich) eut la bonté de l'examiner au microscope, et me transmit les renseignements qui suivent, dont je lui suis extrêmement reconnaissant.

[1]) Voir la carte.

La surface tourbeuse porte divers noms empruntés aux villages environnants. On trouve p. ex. du sud au nord, successivement, les tourbières de Valthe, Exloo, Buinen, Drouwen, Gasselter-Nijveen, Gasselter-Boerveen, Bonnerveen. (Ces localités sont indiquées sur la carte). On trouve partout les quatre couches: tourbe à sphaignes, blauwe klien, dosterd et derri. Cependant la couche dite dosterd fait défaut çà et là, p. ex. dans les tourbières de Gasselter-Nijveen et Exloërveen et la partie postérieures des Drouwenerveen et Buinerveen. Les trois dernières portions de la tourbière citées ci-dessus, ainsi que la partie antérieure des tourbières de Buinen et de Drouwen, ont déjà été enlevées par l'exploitation.

ECHANTILLON A. Tourbe en contact immédiat avec une concrétion.

MACROSCOPIQUEMENT: Très finement lamellaire, noire, renfermant des graines de Menyanthes.

MICROSCOPIQUEMENT (après éclaircissement au moyen de soude caustique diluée: grossissement 450): Restes foliaires d'Alnus ou Betula, d'Hypnées, de plantes herbacées indéterminables, — radicelles de Graminées — grains de pollen d'Alnus, Betula, Ulmus campestris, Salix, Pinus, çà et là de Vacciniées (probablement de Calluna vulgaris), de Graminées — spores de Fougères, isolément aussi de Sphagnum, mais pas d'autres restes de Sphagnées.

ECHANTILLON B. Tourbe prise à 2 mètres d'une concrétion.

MACROSCOPIQUEMENT: Comme A, avec une assez grande quantité d'écorce subéreuse de bouleau.

MICROSCOPIQUEMENT: En majeure partie des racines, tiges et feuilles de Vacciniées, surtout de Calluna vulgaris (à en juger d'après l'épiderme conservé des feuilles) — radicelles comme dans A — grains de pollen comme dans A, mais surtout de Vacciniées et de Betula, plus rarement d'Alnus et Pinus. Une seule fois fut observé un fragment de feuilles de Sphagnum acutifolium, qui forme une espèce de marécage tourbeux, commun dans les forêts.

Les Sphagnées caractéristiques des hautes tourbières ne se rencontrent donc pas dans cette couche tourbeuse. L'examen microscopique révèle une tourbière plate, de l'espèce des prairies tourbeuses, fortement entremêlée d'arbrisseaux et de fougères, qui évidemment a reçu une irrigation abondante. On ne trouve nulle trace d'une formation lacustre: les diatomées, les spicules de spongilles font défaut; de même les esquilles minérales. — Voilà ce que rapporte M. FRÜH.

La tourbe est plus noire, plus dense et plus dure que celle des hautes tourbières, et se rapproche par là de la tourbe des formations tourbeuses lacustres des provinces de Hollande, d'Utrecht et de Frise. C'est pourquoi cette couche a reçu le nom de derri („darg").

L'examen chimique concorde avec cette détermination. La teneur en éléments minéraux, défalcation faite de l'oxyde ferrique, est très faible (0,5—1,2); l'oxyde ferrique au contraire est relativement abondant. Pour établir la comparaison, je donne ci-dessous l'analyse de la substance tourbeuse de la couche inférieure de la tourbière de Teschendorff (Mecklembourg).

Tableau XIII.

	Dans l'Emmer Compascuum			Teschendorff
	Séché à l'air			
	v. BEMMELEN	v. BEMMELEN	HOITSEMA	GAERTNER
	A 2 m. d'une concrétion.	Non loin d'une concrétion.	En contact immédiat avec une concrétion.	
Cendres (sauf oxyde ferr.)	% 1,1[7]	% 1,4	% 0,6	
Fe_2O_3	2,0[6]	1,8	4,7	4,0[2]
CaO	0,3[2]	0,5[6]	0,3	3,6[8]
MgO	0,2[0]	0,1	n. d. [1])	0,0[3]
alcalis	$<$0,0[5 2])	$<$0,0[5]	„	n. d.
P_2O_5	0,0[9]	0,0[9]	„	0,5[7]
SO_3	0,2[6]	0,3[5]	„	1,4
Cl	trace	trace	„	n. d.
SiO_2	0,0[7]	0,1	„	„
mat. org.	82,5	82	77,8	85,0
				1,1[4] CO_2
eau chass. à 105°.	14,5	15	16,9	4,2[1] sable
	100	100	100	100

Les cendres doivent à leur teneur en oxyde ferrique une teinte rouge. La couche tourbeuse tout entière est donc imprégnée d'une petite quantité d'oxyde ferrique, mais ne renferme par contre que très peu de substances minérales, et notamment peu de chaux. Ceci confirme ce que

[1]) n. d. = non dosé.
[2]) $<$0,05 = moins de 0,05.

j'ai dit ci-dessus, c'est à dire que la tourbière s'est formée dans des conditions d'irrigation abondante, sur un sol sableux, et sous l'influence d'eaux pauvres en chaux. Elle diffère sous ce rapport des formations tourbeuses lacustres, qui ont pris naissance dans une eau très calcaire [1]) et des tourbières herbeuses en général. Elle renferme même une plus faible quantité de chaux qu'on n'attribue généralement aux hautes tourbières [2]).

---

[1]) Ainsi dans les tourbières basses des provinces de Hollande septentrionale et méridionale, d'Utrecht, de Frise, qui sont d'origine lacustre. Je trouvai dans divers échantillons de tourbe de Reeuwijk (Holl. mérid.) seulement 0,4—0,5 d'oxyde de fer.

	%
mat. minér.....	4 —6 argile et sable. 5 —7 reste.
chaux.....	3⁵—4⁵
magnésie.....	0,3 —0,4
potasse.....	0,06—0,07
soude.....	0,08—0,09
ac. phosphor...	0,05
NaCl.....	0,1 —0,2
ac. sulfur.....	0,5 —1,3
soufre.....	1 —1,3
ox. de fer.....	0,4 —0,5

Les cendres de cette tourbe („baggerturf") sont blanches. Lors de la formation de ces tourbières il n'y a pas eu apport de fer.

[2]) J'emprunte à WOLLNY l'aperçu suivant en y ajoutant les données relatives à l'E. C.

En moyenne dans		mat. minér.	P_2O_5	K_2O	CaO	N
la tourb.-basse.....	tourb. vallée.....	10,0	0,25	0,10	4,0	2,5
	tourb. montagne....	5,0	0,20	0,10	1,0	2,0
la tourb.-haute.....	humus de bruyère ..	3,0	0,10	0,05	0,35	1,2
	tourbe mouss.....	2,0	0,05	0,03	0,25	0,8
la tourb. de marais..	tourbe de l'Emmer	0,6*			0,3	
	Compascuum (séchée à l'air).	à 1,2	0,09	<0,05	à 0,5	

* Défalcation faite de l'oxyde ferrique.

D. *Position, distribution et composition des poches.*

Les concrétions sont situées à diverses hauteurs dans la couche de derri, à partir de la couche de sable [1]).

La partie supérieure de la couche ne renferme toutefois pas de nids, ou seulement des nids très isolés; j'observai très rarement qu'une concrétion s'étendait jusque dans la couche à troncs d'arbres.

La grosseur des concrétions est extrêmement diverse. Elle varie depuis celle de nids très considérables jusqu'à de simples taches et macules. Quelquefois on rencontre un assemblage de concrétions; ailleurs elles sont plus dispersées. En certains endroits la quantité en est si grande qu'il ne vaut pas la peine de creuser la tourbe qui les enserre. Les ouvriers l'appellent „witte klien" (matière tourbeuse blanche).

Les concrétions sont de forme très irrégulière, toujours étalées dans le sens de la longueur et de la largeur, jamais en hauteur. Elles offrent des prolongements et des ramifications dans le sens horizontal, dans la

$\frac{2}{40}$

Fig. 7.

masse tourbeuse noire. Quelques nids isolés ont une forme faiblement convexe vers le haut. Quand plusieurs nids se rencontrent à la même

[1]) J'ai rencontré quelques concrétions siliceuses dures, contenant de la vivianite et du spath ferreux, et provenant de la couche sableuse, mais ces concrétions doivent se rencontrer rarement dans la couche sableuse sous la tourbière de l'E. C. Sinon on s'en serait aperçu lors du creusement des nombreux canaux grands et petits. Les gens compétents le nient.

hauteur les uns à côté des autres, on voit dans le profil, entre ces nids et sur les côtés, des taches et veinules plus petites, qui se développent davantage vers le bas dans la tourbière. Les poches se présentent donc sous la forme de cavités plus ou moins discoïdes, remplies de la „witte klien", et émettant de nombreux prolongements latéraux.

La fig. 6 représente un profil observé dans un trou à parois perpendiculaires. Dans la fig. 7 un pareil nid a été figuré à plus grande échelle. La fig. 8*a* représente une coupe horizontale (suivant *CD*) [1]), la fig. 8*b*

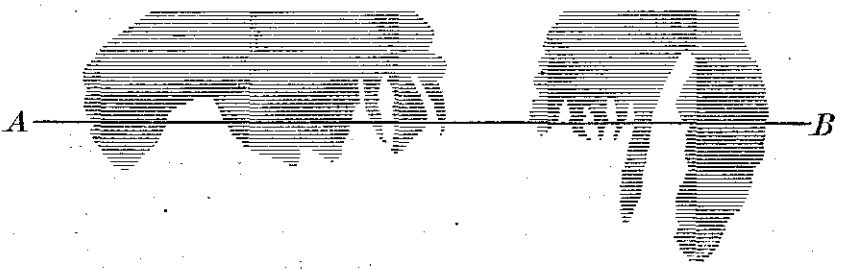


Fig. 8*a*.

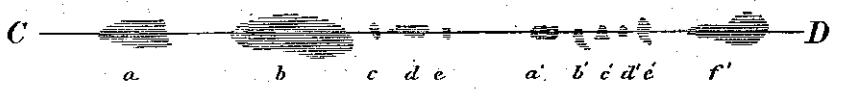


Fig. 8*b*.

une coupe verticale (suivant *AB*), telles que nous nous figurons ces coupes. Les figures montrent que les portions *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, qui sont séparées dans la coupe verticale (comme aussi dans la fig. 6), appartiennent au même nid. Il en est de même des portions *a'* à *f'*.

La concrétion la plus étendue qui fut observée par M. HOITSEMA avait une longueur de 14 m., une largeur de plus de 6 m. et une hauteur de $^1/_2$ m. environ, diminuant vers les bords.

Cette hauteur est considérable, attendu que la couche de derri tout entière n'a qu'une puissance d'un mètre environ.

Les concrétions grandes et petites sont constituées de „witte klien", qui devient rouge vif à l'air, et dont on trouve l'analyse ci-dessus p. 39. La substance est un carbonate ferreux en majeure partie amor-

[1]) Les parties du nid qui se prolongent en arrière, dans le sens horizontal, ont été supprimées dans la figure.

phe, riche en eau, et mélangé de moins de 10 % de parcelles de fibres végétales. Il est remarquable que quelques centièmes de spath ferreux microcristallin n'y font pas défaut, et qu'on y trouve également des veinules isolées, constituées en majeure partie de ce minéral, avec des fibres végétales. Une de ces veines fut reconnue longue de 0,5 m., haute de 0,1 m. et probablement large de quelques décimètres. Elle renfermait (voir l'analyse p. 25) $^1/_4$ de fibres végétales, $^1/_3$ de $FeCO_3$ amorphe et 62 % de $FeCO_3$ (spath ferreux) cristallin. On est amené à penser que le spath ferreux cristallin s'est déjà déposé primitivement dans la tourbière, et que le carbonate ferreux amorphe (colloïde) a pris naissance par réduction aux dépens d'oxyde ferrique précipité, après que la couche eût été complètement imbibée d'eau et isolée de l'air. Nous reviendrons là-dessus au paragraphe VI (concrétions dans l'Ederveen).

Il est très remarquable que souvent à l'extrémité orientale et occidentale des concrétions se rencontre une accumulation de vivianite. Ceci a été observé à diverses reprises [1]), et était très nettement visible dans la concrétion géante de 14 m. de longueur mentionnée ci-dessus On remarquera que le plan suivant lequel la tourbière est attaquée est dirigé de l'est à l'ouest, et que le sous-sol offre une pente générale du sud au nord.

L'analyse I (p. 39) est relative à la vivianite qui se rencontre sous cette forme. Séchée à l'air, elle devient bleu clair. Elle est douce au toucher et feuilletée à l'état sec, comme une masse mal cohérente de minces couches irrégulièrement superposées. La substance se compose de portions de tourbe en proportion variable, beaucoup de phosphate ferreux (vivianite) et un peu de carbonate ferreux amorphe (transformé à la dessiccation en oxyde ferrique). Elle doit donc être considérée comme une forme de transition entre la „witte klien" et la vivianite.

Cependant la vivianite se rencontre aussi par endroits, dans la „witte klien" des concrétions, sous forme de légers flocons. Ce sont de petits fragments plus ou moins arrondis, plus durs que la masse enveloppante, car ils crient quand on les coupe au couteau. Souvent ils se composent de minces couches de carbonate et de phosphate ferreux, en majeure

[1]) Cette observation put se faire nettement en divers endroits, parce qu'en creusant dans la tourbière on avait rejeté en arrière les combinaisons du fer non utilisables, et que celles-ci se retrouvaient dans l'ordre où elles se succédaient dans les concrétions.

partie cristallins. C'est ainsi que nous observions des fragments dont la couche externe restait blanchâtre, tandis que le noyau bleuissait rapidement au contact de l'air. En général les îlots bleuissants dans la masse de „witte klien" sont soudés à d'autres petites masses qui restent blanches. En certains endroits isolés, nous rencontrâmes des portions de phosphate qui restaient blanches, soit isolées, soit enveloppées de vivianite devenant bleue à l'air, de sphath ferreux cristallin ou amorphe. On trouve également des veines formées en majeure partie de phosphate ferrique amorphe blanc, devenant à l'air gris à gris brunâtre, ainsi que le montre l'analyse II du tableau IV (p. 39). Il semble donc qu'outre la vivianite cristalline qui bleuit à l'air en s'oxydant, on rencontre un phosphate amorphe, combinaison ferrique qui ne bleuit pas (voir là-dessus pp. 41).

La vivianite en cristaux bien visibles tels qu'ils ont été observés par M. REINDERS et par nous-mêmes dans le minerai des marais d'E. V., ne se rencontre jamais dans la tourbière de l'E. C.

E. *Tentative d'explication de la formation des poches dans l'E.C.*

De tout ce qui a été dit ci-dessus on peut conclure que le mode de formation des nids de „witte klien" a été différent de celui des bancs de limonite („oerbanken").

Ils ont dû prendre naissance *pendant* la formation de la couche de derri où ils se rencontrent, pas plus tard, car ils ne renferment que peu de détritus organiques ($< 10\,\%$ de fibres végétales) et sont complètement enveloppés par le derri. Autrement de la substance tourbeuse devrait avoir disparu sur de grandes étendues. Il est également impossible que du fer ait été amené plus tard des couches supérieures, car le derri a été recouvert d'une forêt, et celle-ci à son tour d'une épaisse couche de tourbe haute. Ces assises ne renferment pas de fer.

Les accumulations de fer doivent avoir été déposées dans des dépressions remplies d'eau ou des filets d'eau courante dans la tourbière en formation. C'est ce qui ressort nettement de leur forme. Les nids sont invariablement allongés dans le sens horizontal, et présentent des ramifications et des prolongements, également dans le sens horizontal.

L'étude microscopique a montré que la couche de derri renfermant les concrétions est une tourbière de marais, formée d'arbrisseaux et

de fougères en grand nombre, et abondamment irriguée. Comme il a été mentionné ci-dessus (p. 56), la position de l'E. C. a fait que les eaux des terrains diluviaux supérieurs s'y sont écoulées, et l'ont transformée en un marécage.

Cette eau renfermait, alors comme encore à présent, du carbonate ferreux, tenu en dissolution par l'anhydride carbonique [1]). Elle traversait à coup sûr, en partie sous forme d'eau d'infiltration, la couche de sable (dans le sens S. N.), mais remplissait encore les lits des ruisseaux et des cours d'eau plus importants. Il se peut que suivant les saisons l'afflux d'eau d'infiltration ait subi des accroissements et décroissements périodiques. Lors de la tombée des eaux, pouvaient se déposer des combinaisons du fer, spécialement aux endroits où la végétation et la tourbière qui en résultait rendait plus difficile l'écoulement et l'abaissement du niveau des eaux, et en favorisait par suite la stagnation.

L'imbibition de la couche tourbeuse (dans l'état qu'elle avait atteint peu à peu), par les eaux chargées de fer, ne peut toutefois avoir provoqué la formation des concrétions; ce qui s'est déposé à la surface par évaporation, ne peut avoir eu grande importance et aura dû être enlevé par les eaux; tout au plus la tourbière entière aura-t-elle pu finalement renfermer une proportion totale de 2 % environ d'oxyde ferreux, ainsi que l'a montré l'analyse de la tourbe (p. 60).

On ne saurait non plus considérer les nids comme une concrétion ferrugineuse, qui, formée dans la couche arénacée, se serait étendue jusque dans la tourbière. Dans l'assise de sable, il est vrai, ces concrétions auraient pu se former aux endroits de moindre résistance, où venaient sourdre les eaux d'infiltration. Mais si l'on y a rencontré en effet çà et là un peu de limonite, ce n'a été que rarement [2]). D'ailleurs, dans cette hypothèse, les nids ne se rencontreraient pas isolément dans les parties supérieures de la couche de derri.

Il faudra donc admettre que des rigoles et des cours d'eau ont circulé dans la tourbière pendant la durée entière de sa formation. Ils auront pris naissance dans la couche de tourbe à croissance irrégulière, où ruisselait constamment beaucoup d'eau. Dans les fossés et les ruisseaux, l'eau, probablement riche en fer à cette époque, pouvait rester

---

[1]) Peut-être l'eau a-t-elle été à cette époque encore plus riche en fer, attendu qu'elle avait redissous le fer de l'ocre déposée jadis dans le voisinage.

[2]) Voir la note, p. 63.

plus longtemps stagnante, l'oxygène de l'air y avait mieux accès, et le dépôt d'oxyde ferrique aux dépens du bicarbonate s'y faisait donc plus abondamment. Du moment qu'il s'était formé une mince couche, celle-ci favorisait l'année suivante la stagnation de l'eau, attendu que l'oxyde ferrique avait rendu le sol moins perméable, et qu'en même temps la végétation (c'est à dire aussi la formation de tourbe) était retardée relativement aux points voisins.

Ce phénomène doit avoir duré de longues années, jusqu'à ce que les végétaux, envahissant à partir des bords les fossés et les filets d'eau, les eussent de nouveau complètement bouchés. Les eaux auront pu pendant un certain temps encore se frayer un chemin, jusqu'à ce que les cavités fussent enfin comblées d'oxyde ferrique et de fibres végétales, formant ainsi une concrétion à ramifications multiples.

Le dépôt dans les creux et les veines ne peut avoir duré qu'un temps limité. En effet, la tourbière toujours en voie d'accroissement doit avoir opposé peu à peu un obstacle au ruissellement, ce qui força les eaux à prendre une autre route. Les plantes de marécage furent alors remplacées par les végétaux terrestres. Il s'établit une forêt; là-dessus une végétation herbacée nouvelle, d'où sortit finalement la haute tourbière (voir les profils p. 58 Tabl. XII et fig. 6).

Les eaux d'infiltration provenant des terrains diluviaux supérieurs, ainsi que les cours d'eau plus ou moins importants qui en sortaient, n'ont pas amené de particules de sable ou d'argile dans les poches, seulement du carbonate de calcium. Ceci s'accorde avec le fait que la formation sableuse des provinces de Drenthe et de Groningue, dans sa portion orientale, est pauvre en calcaire [1]).

Cependant nous ne trouvons pas dans les nids d'oxyde ferrique, mais du carbonate ferreux (en majeure partie amorphe, en faible proportion seulement cristallin). Je crois donc extrêmement probable que l'oxyde ferrique n'a été transformé que plus tard en $FeCO_3$ amorphe colloïde, et que cette transformation s'est accomplie pendant la formation de la tourbe et tandis qu'elle était à l'abri de l'air, par l'action réductrice des

[1]) D'ailleurs le carbonate ferreux se dépose beaucoup plus vite sous forme de carbonate de calcium de sa solution dans l'eau chargée de CO_2, quand cette solution entre en contact avec l'air. J'ai souvent observé que l'eau chargée de fer, puisée à la source, était complètement transparente, mais précipitait rapidement à l'air une matière blanche qui ne tardait pas à devenir rouge.

matières humiques. Cependant la question n'est pas encore tranchée de savoir si nous pouvons attribuer cette réduction à la proportion de huit centièmes de restes végétaux qui se rencontrent dans le carbonate ferreux, ou si nous devons admettre aussi l'action de matières humiques solubles provenant des couches tourbeuses environnantes. Nos connaissances du phénomène de réduction sont encore trop incomplètes pour trancher la question.

Si donc la forme et la position des nids peuvent être expliqués d'une manière assez satisfaisante comme il a été fait ci-dessus, il faudra se demander s'il en est de même de la matière qui remplit les poches: $^9/_{10}$ de carbonate ferreux et $^1/_{10}$ de détritus végétaux. Il n'est pas impossible que d'autres causes encore aient contribué à l'accumulation d'oxyde ferrique.

Nous ne saurions, il est vrai admettre ici la collaboration de Diatomées, de plantes aquatiques, etc (p. 59). Mais nous sommes en droit de nous demander si les ferrobactéries, jadis présentes dans l'eau stagnante des creux et des rigoles, n'ont pu intervenir en accumulant l'oxyde ferreux de cette eau et le sécrétant de nouveau sous forme d'oxyde ferrique (p. 49), réduit une nouvelle fois plus tard à l'état de $FeCO_3$ amorphe.

M. Reinders rapporte qu'il a rencontré les ferrobactéries à deux reprises dans un dépôt brun d'oxyde ferrique au fond d'un fossé, et ceci dans tout le courant de l'été. Dans ce fossé venait sourdre de l'eau chargée de fer; *et l'eau y était stagnante.*

Il est donc possible qu'au fond d'une eau stagnante vivent des ferrobactéries, du moment qu'il y a eu dissolution du carbonate ferreux. Si nous ne retrouvons pas dans les poches de restes de bactéries, cela ne prouve pas qu'elles n'y aient pas existé antérieurement. Nous admettons en effet que le carbonate ferreux n'a pris naissance que plus tard aux dépens du Fe_2O_3, par une réduction à laquelle a contribué la substance organique des nids. Il se peut donc que les minces membranes des bactéries aient disparu à cette occasion.

M. Sitensky admet, comme il a été dit ci-dessus (p. 50), un pareil mode de formation pour les dépôts de limonite observés par lui dans les tourbières de la Bohême [1]). Il est probable que cette formation a de

[1]) Sitensky, Ueber die Torfmoore Böhmens (Prag. 1891, p. 217): „Der in den böhmischen Moorlagern ungemein verbreitete Brauneisenstein hat häufig

l'analogie avec celle de l'E. C., puisque l'auteur la décrit comme constituant des *poches* et des *veines*. Seulement l'oxyde ferrique n'a pas été réduit de nouveau à l'état de spath ferreux; probablement parce que la tourbière n'est pas isolée du contact de l'air par des formations plus récentes, ou parce que l'on n'a pas fait attention à la présence de carbonate ferreux. Ayant égard à ces observations, l'hypothèse de la collaboration de bactéries du fer dans l'E. C. n'est pas encore à rejeter. Nous attendrons les publications ultérieures de M. SITENSKY et les preuves qu'il donnera.

Spath ferreux cristallin. Une petite portion du $FeCO_3$ dans les poches est à l'état microcristallin (et ne s'oxyde pas à l'air), et ce spath ferreux se rencontre accumulé dans des veines (p. 64). Ces faits sont en ce moment inexplicables. Le minéral était-il déjà primitivement déposé à l'état cristallin, et n'a-t-il donc pas pris naissance par réduction ultérieure du $FeCO_3$? Ou bien s'est-il formé dans certaines circonstances aux dépens du carbonate amorphe? La première hypothèse est bien plus probable; cependant, je le répète, nous ne savons rien de positif, ni d'une précipitation cristalline du sein d'une solution chargée d'acide carbonique, ni d'une métamorphose du spath ferreux amorphe en cristallin.

Formation de vivianite. Bien des questions se rattachent au mode de formation de la vivianite, qui (p. 64) ne se rencontre que très peu et à l'état sporadique dans les poches, mais s'accumule aux extrémités des concrétions, et, mélangée à du spath ferreux se retrouve en veinules et tubercules. Il faut primitivement que tout l'acide phosphorique, que nous trouvons actuellement dans la couche de derri de la tourbière et dans les nids, provienne des eaux d'infiltration, qui ont irrigué la tourbière durant sa période de formation tout entière. Ces eaux renferment une petite quantité d'acide phosphorique, dont se sont nourris animaux et végétaux. Cependant il est peu probable que la vivianite se soit

---

seine Entstehung der physiologischen Wirkung der Crenothrix und Cladothrixkolonien zu verdanken, die hier oft das Quellwasser und Grundwasser bewohnen. Er kommt meistens mit organischen und auch mineralischen, namentlich Thonbestandteilen verunreinigt vor. Am verbreitetsten ist der erdige, ockerige, Brauneisenstein, hell ockergelb bis rotbraun gefärbt, der namentlich an den Quellen, aber auch im stagnierenden Grundwasser, Nester, Adern, als auch ganze (viele bis einige C. d. M. mächtige) Schichten bildet in den meisten Torflagern Böhmens".

déposée immédiatement de ces eaux d'infiltration. Car on s'attendrait alors à ce que le carbonate amorphe serait légèrement imprégné de vivianite, ce qui n'est pas le cas. Seules quelques taches et veinules de vivianite s'y rencontrent (p. 64). Il est plus probable que la vivianite ait pris naissance aux dépens du carbonate ferreux ou de l'oxyde ferrique par l'action des phosphates, métamorphose qui s'opère dans la nature (p. 51).

Ces phosphates doivent s'être formés aux dépens des plantes de la tourbière, et tout spécialement dans les fossés et cours d'eau, où les animaux ont laissé leurs cadavres. Dissous par les eaux d'infiltration, les phosphates se seront décomposés en présence de l'oxyde ferrique avec la collaboration de matières humiques ou en présence du carbonate ferreux. Or le derri de l'E. C. est plus pauvre en acide phosphorique que beaucoup de basses tourbières, mais il est aussi plus pauvre en les autres constituants minéraux. Il s'agit donc de savoir si l'acide phosphorique de la vivianite ne provient pas en majeure partie des cadavres d'animaux, qui ont vécu dans la tourbière et ont accumulé de l'acide phosphorique dans leurs tissus.

Si donc on peut admettre la formation de vivianite aux dépens d'oxyde ferrique déjà déposé (ou de $FeCO_3$), ce qui reste au contraire inexpliqué, c'est pourquoi la vivianite s'est accumulée aux extrémités des poches.

V. Accumulations de fer dans les tourbières de marais du Mecklenbourg.

Dans les tourbières basses (tourbières de marais) du Mecklenbourg M. Gaertner a observé et étudié une formation de spath ferreux et de vivianite (1897). Cette formation offre avec celle de l'E. C. de grandes analogies, mais aussi quelques différences. Aussi la comparaison des deux formations me semble-t-elle laisser à désirer.

M. Gaertner étudia des matériaux récoltés en six endroits différents, appartenant au prolongement septentrional de la tourbière de Teschendorff (entre Teschendorff, Petschow, Lüsewitz). Ce prolongement, la portion de la tourbière la plus riche en vivianite, est limité par une forêt et par des terres de labour. Sous la forêt s'étend une

formation de limonite. Une autre série de recherches s'appliquait à une petite tourbière près de Prützen (entre Tarnow et Bützow), en partie déjà exploitée [1]).

Toutes ces tourbières, d'après la détermination de M. J. Früh, sont des tourbières de marais et appartiennent au type de l'aunaie marécageuse (Erlenbruch); presque dans toutes les fougères sont un constituant important. Les restes végétaux sont transformés en une tourbe homogène, ce qui démontre que la tourbière était abondamment arrosée [2]). Ces tourbières ne sont pas, comme dans l'E. C., recouvertes de hautes tourbières. Elles reposent sur du sable diluvial; mais cependant dans une partie de la tourbière on trouve une couche de craie marine (chaux de prairie, Wiesenkalk), tantôt au milieu de la couche tourbeuse (Teschendorff), tantôt sur le sable (Prützen). La puissance de la tourbière en ces deux endroits, y compris la couche de calcaire, est tout au plus de 5 m., et diminue vers les bords.

Gaertner étudia deux profils [3]) qui montrent à peu près ce qui suit:

Couche	Profondeur	
1	de 0 à 0,2 m.	Humus à rognons rouges.
2	de 0,2 à 0,4 (0,5) m.	Sable et tourbe argileuse, avec beaucoup de rognons rouges.
3	de 0,4 à ± 0,6 m.	Tourbe farcie de vivianite et spath ferreux blanc (devenant rouge à l'air).
4	de ± 0,6 à 1,1 m.	Tourbe avec petits rognons de spath ferrique disséminés (± 1 cm.^{3}) peu d'acide phosphorique.

[1]) Les autres endroits étaient: une petite tourbière près de Laupin, une près Gr. Lunow, près Doberan, et une autre portion plus méridionale de la tourbière de Teschendorff: la „wilde Wiese" que traverse le Kösterbeck.

[2]) Jamais on ne rencontre un indice faisant songer à la tourbe de haute tourbière ou tourbe hépatique (Lebertorf); ce ne sont pas des tourbes de radicelles, à structure feutrée, comme en fournissent les systèmes radiculaires souterrains des joncs et des laiches.

[3]) Le premier profil, dans la tourbière de Teschendorff, avait été obtenue par forage; l'autre constituait une paroi verticale mise à nu par les travaux d'exploitation de la tourbe.

Au-dessous de la quatrième couche s'étend du sable ou du calcaire marin. Les concrétions de spath ferreux les plus grosses se rencontrent immédiatement sur ce sable; elles dépassaient un pied cubique [1]). Leurs dimensions ordinaires ne dépassent guère 1 cm.^{3}. Des poches de l'étendue offerte dans l'E. C. sont exceptionnelles. GAERTNER en mentionne une, remplie de fer des marais, dans la couche à vivianite de la tourbière de Prützen, large de plus de $^3/_4$ m.. longue d'environ 2 décim., haute de 2 décim. [2]). On peut admettre que là où GAERTNER a trouvé des rognons rouges ou de grosses concrétions rouges, ceux-ci proviennent de $FeCO_3$ inclus dans la tourbe, et oxydé au contact de l'air.

La vivianite se rencontrait accumulée dans la troisième couche en veines et flocons blancs; c'est ainsi qu'une veine de vivianite de 5—10 mm. de puissance y fut trouvée.

La formation de spath ferreux et de vivianite dans les tourbières mecklenbourgeoises présente avec celle dans l'E. C. cette analogie qu'elle s'est faite dans la tourbière de marais. Elle s'en distingue:

1°. en ce que cette tourbière n'a pas été suivie d'une haute tourbière, mais que pendant la dernière période de la formation de la tourbe a eu lieu le dépôt d'une couche épaisse d'argile et de sable ferrifère;

2°. en ce que les concrétions de carbonate ferreux sont plus petites et plus dispersées encore dans la tourbière;

3°. en ce que la vivianite est accumulée en flocons et veinules à une certaine profondeur dans la couche tourbeuse;

4°. en ce que l'on observe des mélanges en toute proportion de $FeCO_3$, $Fe_3\ (PO_4)^2$, $CaCO_3$ et $Ca_3\ (PO_4)^2$, et que la teneur en chaux dépasse fréquemment celle de l'E. C., ainsi qu'on l'a déjà vu ci-dessus (p. 44).

Le carbonate ferreux est incontestablement en partie cristallin [3]). La vivianite, que M. GAERTNER décrit comme variété terreuse, doit d'après l'étude microscopique (p. 31) de M. KLOBBIE être considérée également comme cristalline. Les considérations ci-dessus, (p. 65 E) à propos du mode de formation des poches dans l'E. C., s'appliquent à mon avis en majeure partie aussi aux concrétions ferrifères des tourbières du

---

[1]) GAERTNER, p. 41 de son travail.

[2]) D'après le profil donné par GAERTNER, fig. 3.

[3]) On déduit ainsi, d'après mes calculs, de l'analyse faite par GAERTNER de

Mecklenbourg, et y trouvent leur confirmation. Seulement les phénomènes y ont été plus compliqués que dans l'E. C.

On peut, avec GAERTNER, distinguer dans la formation entière trois

---

la vivianite de Teschendorff (p. 26 de son travail), que celle-ci renfermait encore du carbonate ferreux au bout de six mois, dans un fossé au contact de l'air:

Tableau XIV.

	%	Equivalent
FeO.....	19,55	27,15
Fe_2O_3.....	18,11	22,64 comme FeO ou 11,32 comme Fe_2O_3
CaO.....	2,40	4,3
MgO.....	0,09	0,2
		total 54,3 équiv.
P_2O_5.....	12,02	25,5 (= 3 × 8,5)
CO_2.....	7,30	16,6
		total 42,1 équiv.
Mat. org.....	12,39	
Argile.....	2,09	
Eau et pertes....	26,05	144'
	100,0	

D'où résulte la composition suivante:

	Mol.		%	
	4,3	× 100	$CaOCO_2$	= 4,3
	0,2	× 88	$MgOCO_2$	= 0,1[7]
	12,1	× 116	$FeOCO_2$	= 14,0[4]
$\frac{27,15-12^1}{3}$ =	$\frac{15,0^5}{3}$	× 358	$(FeO)^3P_2O_5$	= 17,9[6] vivianite
$\frac{25,5-15,0^5}{3}$ =	$\frac{10.45}{3}$	× 382	$(Fe_2O_3)^3(P_2O_5)^2$	= 13,3 béraunite
$11,32-\frac{3}{2}\left(\frac{10,45}{3}\right)$ =	6,09	× 160	Fe_2O_3	= 9,75
			Mat. organ....	= 12,39
			Argile.....	= 2,09
			Eau et pertes..	= 26,05
				100,00

Comme d'après ce calcul il y avait encore 14 % de FeO sous forme de carbonate, cette quantité ne s'est pas oxydée à l'air et doit avoir été cristalline.

périodes. La couche inférieure (IV) appartient à la première période. Une tourbière s'établit sur un sous-sol de sable, de même que dans l'E. C. Les rognons qui s'observent en une quantité d'endroits, ainsi que quelques concrétions de plus grande taille, s'expliquent, comme le dit aussi GAERTNER, par le dépôt du sein d'eaux courantes, et réduction subséquente à l'état de $FeCO_3$. Comme l'eau était plus calcaire dans l'E. C., la quantité de $CaCO_3$ dans les rognons est plus considérable.

La deuxième période embrasse d'après GAERTNER la formation d'une deuxième couche tourbeuse (couche III) au-dessus de la première — ou une continuation de ce dépôt — quand les lits des anciens cours d'eau se furent comblés. Cette deuxième tourbière prit naissance aux dépens d'une riche végétation d'aunes et de pins. Il s'y forma de nouvelles rigoles, où les eaux amenèrent, d'autres régions tourbeuses, beaucoup de fer et de l'acide phosphorique. Dans une troisième et dernière période de son histoire, la tourbière subit un colmatage par une couche d'argile et de sable ferrifères, apportés par des eaux riches en fer et phosphorées. Cela fait que, abstraction faite des nombreux rognons, on trouve

	sable et argile	oxyde ferrique
dans la couche III	13⁵ %	11 %
„ „ II	32 %	25 %

tandis qu'au contraire la couche IV n'en renferme que 4 % (voir l'analyse du tableau XIII, p. 60) et correspond à la couche de derri de l'E. C.

Dans la deuxième période de formation de la tourbière, il s'est déposé un bien plus grand nombre de rognons de spath ferreux *amorphe*, mais cependant de dimensions bien plus faibles que dans l'E. C. [1]). Se pourrait-il que les cours d'eaux étaient encore beaucoup plus ramifiés et plus étroits que dans l'E. C.?

C'est dans cette même période que les animaux et les plantes ont dû accumuler beaucoup d'acide phosphorique (GAERTNER).

Dans la troisième période ont eu lieu probablement beaucoup de

---

[1]) Dans les couches supérieures I et II GAERTNER trouva que ces rognons étaient déjà oxydés à l'air; dans les couches III et IV ils étaient encore présents en majeure partie sous forme de sel ferreux.

transformations chimiques, qui font défaut dans l'E. C., attendu qu'ici il n'y a pas eu dépôt d'une couche d'argile, de sable et d'oxyde ferrique, mais qu'il s'est établi une forêt, les cours d'eau ferrifères ayant pris une autre route.

Ces transformations ou déplacements consistent surtout en une accumulation particulière de vivianite et de spath ferreux dans la couche III. GAERTNER croyait que la grande quantité d'oxyde ferreux des couches I et II, réduite et dissoute lors de l'humification, s'est déposée dans la couche III, et a attaqué les phosphates d'origine animale ou végétale accumulés dans cette couche, de manière qu'elle s'est imprégnée de vivianite et de spath ferreux [1]). En d'autres endroits, comme p. ex. dans la tourbière de Terra, les rognons de carbonate ferreux sont partiellement transformés en vivianite.

La quantité considérable de chaux dans les eaux d'infiltration est la cause, que les dépôts dans les tourbières ne sont pas si simples que dans l'E. C. On rencontre selon l'endroit des mélanges de: 1°. carbonate ferreux, carbonate de calcium et vivianite; 2°. carbonate de calcium et vivianite; 3°. phosphate de calcium et vivianite (voir le tableau X, p. 44). Ceci démontre que ces constituants se sont rassemblés et déposés dans des rapports de mélange très différents. D'après GAERTNER, la présence d'une grande quantité de chaux a empêché la formation de $FeCO_3$, et l'on rencontre donc le fer, dans les concrétions de phosphates de fer et de calcium et de carbonate de calcium, sous forme d'oxyde et non sous celle de carbonate [2]). A mesure que les sels calciques diminuent dans les concrétions, leur teneur en sel ferreux augmente.

J'ai insisté sur la probabilité que dans l'E. C. l'oxyde ferrique ne se serait transformé que tardivement en carbonate ferreux. GAERTNER admet de même que le $FeCO_3$ de la couche III ne s'est formé qu'après

---

[1]) Le gisement de Doberan semble être un exemple d'une pareille action. La couche de tourbe d'environ $^1/_2$ m. d'épaisseur, est intercalée entre deux couches de sable; en partie aussi entre une couche de limon et une autre de sable. Les deux décimètres supérieurs de la tourbe renferment de la vivianite, et doivent probablement cette teneur à des constituants de la couche de limon qui s'est déposée ultérieurement à sa surface, et qui est riche en fer et en acide phosphorique. Une formation pareille se rencontre fréquemment dans les prairies marécageuses, dans le bassin de petites rivières, qui charrient du limon et du sable chargés de fer.

[2]) GAERTNER, p. 51.

que la transformation en tourbe de la matière végétale (et par là même la formation d'acides humiques) y a pris fin. A cette époque la couche III était aussi déjà recouverte des couches II et I [1]).

Ainsi que je l'ai déjà signalé ci-dessus (pp. 47—52) il n'est pas encore possible de donner une explication appropriée de la manière dont ces diverses réactions chimiques se succédent [2]).

Il faudra pour y arriver, et plus encore que dans le cas de l'E. C., que les observations soient faites pendant la formation de tourbières pareilles. Or c'est ce que personne n'a encore fait jusqu'ici.

Le résultat général, c'est que les concrétions de spath ferreux, vivianite, carbonate calcique, phosphate calcique, dans les tourbières de marais du Mecklenbourg (Teschendorff, etc.) appartiennent aux catégories: où 1°. lors de la formation des tourbières les cours d'eaux ont apporté dans la tourbière du fer, de la chaux et de l'acide phosphorique, ce qui a amené le dépôt de carbonate et de phosphate de *Fe* et *Ca*; 2°. il y a eu plus tard formation d'une nouvelle tourbière et dépôt d'une couche de limon, d'où nouveaux dépôts et plus tard nouvelles transformations et nouveaux déplacements des sels de fer et de calcium de haut en bas.

VI. Accumulations de fer sous les tourbières ou les prairies tourbeuses dans le diluvium du Pays-Bas.

Dans les vallées comprises entre les hautes arêtes ou les plateaux sableux du diluvium, et où règne une assez grande humidité (et que dans les Pays-Bas on nomme „broeklanden"), il n'est pas rare de rencontrer des formations de minerai des marais, nommées en hollandais „ijzeroer". La couche de ce minerai est généralement située à une profon-

---

[1]) G. attribue à ces couches surincombantes le rôle de retenir les matières humiques pendant l'accroissement ultérieur de la tourbière. A son avis ces matières empêcheraient la formation de $FeCO_3$.

[2]) G. émet certaines hypothèses relativement à la manière dont l'oxyde ferrique, la chaux, l'acide phosphorique ont été dissous, lors de l'humification par les matières humiques, l'ammoniaque, l'anhydride carbonique, et ont réagi les uns sur les autres. Il en serait résulté divers dépôts dans les périodes successives. Mais ces raisonnements me paraissent trop incertains pour nous y arrêter plus longtemps.

deur d'$^1/_5$—$^1/_4$ m., parfois plus bas encore (jusque 1 m.), et s'étend sous la forme d'un banc au-dessous de la prairie tourbeuse.

Il est plus commun encore de trouver dans le diluvium sableux non cultivé (terre de bruyère), sous la surface couverte de bruyères, d'arbustes ou de forêts, une couche impénétrable à l'eau et qui a reçu également le nom d'„oerbank" (banc d'ocre). Cependant cette couche ne renferme qu'une très petite quantité de fer, et doit être bien distinguée de l'„ijzeroerbank". On doit l'appeler „zandoerbank". Cet „oer" est la même chose que la limonite ou ocre siliceuse dite „Ortstein" en allemand.

Ocre siliceuse. La composition en a été pour la première fois bien comprise par M. REINDERS [1]). Elle est située à une profondeur de 0,3—0,8 m., et présente une épaisseur de 1—2 décim. Cette matière est formée de grains de sable, agglomérés par une petite quantité d'un complexe humique colloïde: acide silicique, oxyde d'aluminium, oxyde ferrique, et quelques particules d'argile [2]). Elle est de cette manière devenue imperméable. Le complexe doit à *l'acide sulfurique* libre un caractère acide. Cet acide libre doit être attribué à la présence de matières humiques acides. Ce complexe colloïde (une combinaison

---

[1]) De samenstelling en het ontstaan der zoogenaamde oerbanken in de Nederlandsche heidegronden (*Verh. d. Koninkl. Akad. van Wetensch.* Amsterdam 1889 p. 1—46). Voir aussi TUXEN et MÜLLER. Ueber die natürlichen Humusformen und deren Einwirkung auf Vegetation und Boden. Berlin 1889.

[2]) M. REINDERS a trouvé dans le „zandoerbank" de huit localités différentes du diluvium des Pays-Bas:

	2 —3	%	humus	
Extrait par l'acide chlorhydrique de densité 1,1.	0,9 —2,5	%	Al_2O_3	
	0,1 —1,6	%	Fe_2O_3	
	0,485	%	SiO_2	soluble (un seul dosage)
	0,01 —0,04	%	CaO	(2 dosages)
	0,01 —0,05	%	MgO	„
	0,02 —0,03	%	K_2O	„
	0,006—0,02	%	Na_2O	„
	0,03 —0,05	%	SO_3	„
	0,015—0,03	%	P_2O_5	„
	1,3 —5	%	H_2O	(chass. à 100°)
	0,3 —2	%	H_2O	(chass. au rouge)
	89 —94	%	sable avec quelques particules d'argile.	

Voir aussi l'analyse détaillée de l'extrait aqueux et ammoniacal de concentration diverse, ainsi que l'analyse des couches supérieures.

d'absorption) retient une petite quantité de CaO, MgO, K_2O, Na_2O et P_2O_5. L'alumine s'y rencontre en plus forte proportion que l'oxyde ferrique. L'ammoniaque diluée dissout déjà une partie de ce complexe colloïde; la solution humique ammoniacale qui prend naissance dissout également Fe_2O_3 et Al_2O_3.

Cette limonite siliceuse prend naissance par une action *de haut en bas*. Les matières constituant le ciment sont dissoutes dans les couches supérieures par l'humification (et la réduction simultanée par l'oxyde ferrique), puis déplacées vers le bas avec les particules les plus ténues de la couche d'où elles sont issues. Les assises supérieures s'appauvrissent donc en matières solubles dans l'acide chlorhydrique, tandis que la couche de limonite les emmagasine.

Il n'y a pas moyen provisoirement d'expliquer le phénomène qui s'accomplit ici; pourquoi par exemple à une certaine profondeur le complexe silicate et humique se dépose à l'état insoluble sur les grains de sable, et les cimente.

Cette action de haut en bas constitue la différence caractéristique entre le „zandoer" et l'„ijzeroer", sous les tourbières ou les prairies tourbeuses.

Le minerai des marais se compose de sable, entre les particules duquel s'est déposé beaucoup d'oxyde ferrique, amené des couches inférieures. En certains endroits isolés on a trouvé du carbonate ferreux cristallin.

A. *Minerai des marais avec carbonate ferreux cristallin.*

Ainsi que nous l'avons vu ci-dessus (p. 26), M. Reinders a découvert cette formation dans l'Ederveen (près d'Ede, province de Gueldre) et à Haaksbergen (entre Enschedé et Groenloo, province d'Overijssel). Il l'a étudiée en détail au premier de ces endroits, l'a analysée, et m'a permis, en m'envoyant des matériaux fraîchement extraits, d'en continuer l'étude.

L'Ederveen est situé dans une dépression du diluvium. Il est limité à l'est par un dos de terrain, présentant une différence de niveau vers l'ouest, avec l'Ederveen, d'environ une dizaine de mètres [1]).

[1]) Depuis la chaussée près de Lunteren jusqu'à la gare du chemin de fer de Veenendaal le sol descend de 10^5 m. Entre le premier de ces points et l'Ederveen la différence de niveau est de $18^6 - 9{,}07 = 9^4$ m.

Ainsi que le nom l'indique, l'Ederveen [1]) est une prairie tourbeuse. Au lieu d'être inondée l'hiver la prairie devient humide et fangeuse (*drassig* holl.), par ce que les eaux d'infiltration y montent.

a). *Structure du minerai des marais.* Sous le gazon tourbeux, d'une épaisseur de 2—3 décim., on trouve ça et là, en quelques endroits isolés seulement, les concrétions de minerai des marais. Ce sont tantôt des

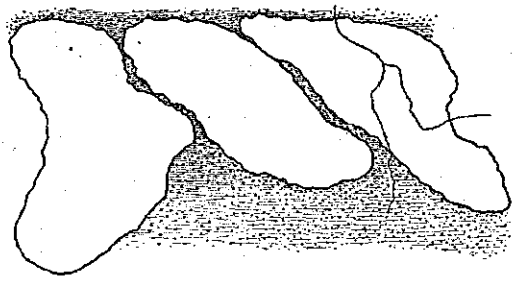


Fig. 9.

blocs (*A*) d'un grand volume, tantôt des espèces de gâteaux (*B*) qui s'agglomèrent. Pour enlever des fragments aux blocs, il faut se servir de la pioche; les gâteaux se séparent bien plus facilement les uns des autres aux surfaces de contact (fig. 9).

Le profil de *A* est représenté dans la fig. 10. Cette figure est simplement schématique, car en réalité les limites des couches figurées (III, IV et V) sont encore plus irrégulières et plus variées que dans la figure.

Les couches sont parcourues par des veines rouges (*c* dans la figure), c'est à dire des rigoles peu profondes, s'étalant horizontalement, remplies d'oxyde ferrique, une pseudomorphose de restes végétaux (racines). Ces restes sont peu agglomérés.

La position des „gâteaux" est schématiquement représentée dans la fig. 9. On y observe les mêmes couches, avec cette différence que les parties les plus grumeleuses se rencontrent non seulement au-dessus et au-dessous, mais aussi latéralement dans le voisinage de chaque gâteau. On

[1]) Veen = tourbière.

trouve également ici des racines végétales, métamorphosées en oxyde ferrique.

Dans la portion dure des blocs ou gâteaux (III, IV, V), on distingue

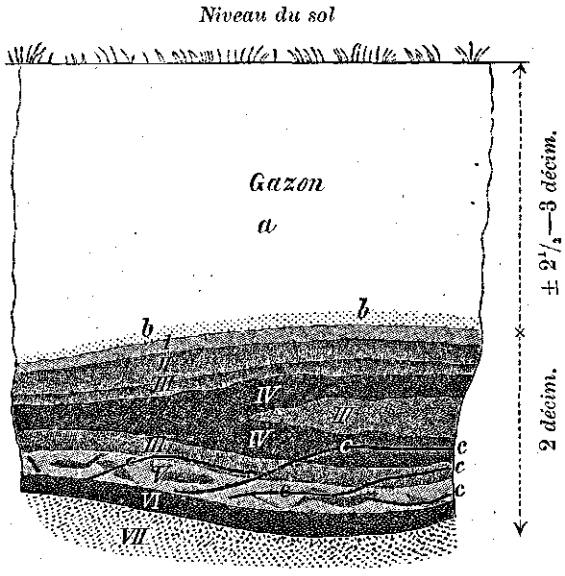


Fig. 10.

	décim.	
a	2½—3	gazon et tourbe.
b		très mince couche de sable.
I	0,1	Mince couche de sable mélangé d'oxyde ferrique et beaucoup de restes organiques mal cohérents.
II	0,2	Mince couche de sable mélangé d'oxyde ferrique, mais plus cohérent.
III, IV, V	1,5	Couches très dures de cohésion, consistance et couleur diverses, qui alternent irrégulièrement, et sont entremêlées des manières les plus diverses.
VI		Couche couleur de lavende, assez peu dure, avec beaucoup de matière organique; elle passe à
VII		Sable aquifère, blanc. Dans ce sable se rencontrent des endroits gris, renfermant du spath ferreux.

les parties les plus dures (IV sur le profil) de couleur grise (à reflet vert); grattées superficiellement, la strie produite est blanche.

Elles renferment, d'après l'analyse I, tableau II (p. 26) pour cent:

± 50	sable fin, en grains arrondis.
41	matière organique.
± 45	carbonates cristallins de *Fe*, *Ca*, *Mn*, *Mg*, en majeure partie du carbonate ferreux (38 %).
± 2[s]	oxyde ferrique.
2—3	phosphate ferreux.

Les parties les plus molles et les plus foncées se rencontrent dans les couches III et V. Le grattage laisse une trace brun rouge. Elles renferment, d'après l'analyse du tableau II (p. 26), pour cent:

± 20	sable fin (encore un peu plus fin que le précédent; grains limpides, arrondis).
± 1	matière organique.
± 50	oxyde ferrique (y compris l'eau combinée).
± 13[s]	carbonates cristallins, y compris ± 6 $FeCO_3$.
± 7[s]	phosphate de fer.
± 6	silice soluble, formant probablement une combinaison d'absorption avec l'oxyde ferrique.

Les autres parties du bloc, qui pour la dureté et la couleur, sont intermédiaires entre les substances des analyses I et IV, forment également la transition par leur composition chimique. La teneur en sable et carbonate ferreux est plus faible, celle en oxyde ferrique plus forte, suivant que les fragments sont plus durs et de teinte plus claire. Inversément, ils renferment plus d'oxyde ferrique et moins de carbonate ferreux et de sable, suivant qu'ils sont plus friables et plus foncés. C'est ce qui se dégage aussi des analyses II et III. L'analyse III (REINDERS) est relative à un gâteau tel que celui de la fig. 9, un mélange des portions les plus dures et d'autres plus grumeleuses, provenant des couches IV et III. Dans la couche V, les parties plus foncées dominent; cependant elles englobent des portions nettement délimitées, grises, plus dures (telles que celles de la couche IV), ce qui donne à l'ensemble un aspect marbré.

Les veines rouges sont évidemment les traces des endroits où se sont trouvées des racines végétales. Elles ont été métamorphosées en oxyde ferrique, et on reconnaît encore la structure fibreuse. Les veines ont pour la même raison une direction sensiblement horizontale, et sont ramifiées; les cavités jadis occupées par les racines ne sont pas d'ailleurs complètement remplies d'oxyde ferrique. Lors de la taille des blocs, ceux-ci se rompent fréquemment le long de ces veines. Ainsi que le

montre la figure schématique, la plupart d'entre elles se rencontrent en bas, dans la couche V.

Bien que la vivianite se rencontre partout, dispersée et par places, cependant elle est le plus souvent localisée au-dessus et au-dessous des veines rouges. On rencontre en certains endroits isolés des accumulations plus fortes de cristaux aciculaires nettement visibles (p. 32 *c*).

Dans les couches III, IV et V se rencontrent de petites cavités, mais non en quantité égale dans toutes les parties; il y en a beaucoup dans les portions grises, les plus dures, de la couche V. Souvent elles sont vides, parfois remplies d'un sable jaune meuble. Les cavités vides ont une forme tantôt plus arrondie, tantôt plus aplatie. Surtout celles-là sont remarquables, qui permettent d'observer ce qui suit (voir la fig.

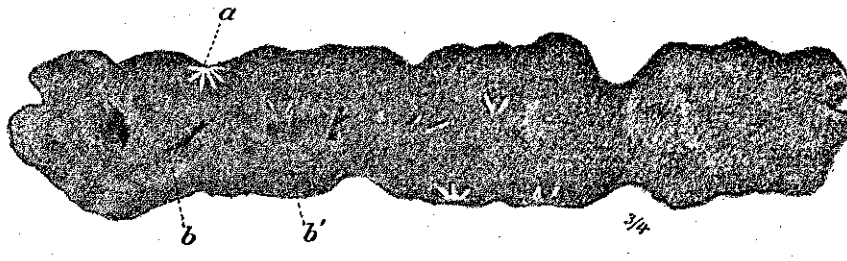


Fig. 11.

11). La cavité ou poche est tapissée d'une matière semi-transparente, jaune verdâtre, presque exempte de sable, formée de $FeCO_3$ cristallin et un peu de $Fe_3(PO_4)_2$, et affectant en certains endroits la forme de petits rameaux cylindriques (*b* fig. 11) ou de verrues (*b'* — voir figs. 2 et 3 page 33). Ces petits corps sont constitués d'un mélange de carbonate et phosphate ferreux cristallins, ainsi qu'il a été décrit ci-dessus (p. 33) et offrent une structure particulière. Sur la paroi de la cavité, ou sur les ramuscules et les masses verruqueuses, se trouvent implantés en certains endroits isolés, ou bien un cristal aciculaire de vivianite, ou une aggrégation plumeuse de ces mêmes cristaux (figs. 1, 2 et fig. 11*a*). La poche peut offrir également des fissures, remplies d'une masse cristalline jaune sale et de quelques aiguilles cristallines isolées.

Toutes les poches n'offrent pas ces cristaux; on les rencontre le plus fréquemment dans les cavités plates. On a encore fait l'observation très instructive, que dans le sable aquifère sous le minerai des marais,

il y a des endroits où a débuté la formation du carbonate ferreux cristallin. Ces endroits grisâtres dans le sable peu coloré (couche VII dans le profil) ont déjà acquis une certaine cohérence par le $FeCO_3$ cristallin qui s'y est déposé. Un pareil rognon renferme quelques centièmes de ce sel, outre une proportion assez notable de phosphate; en revanche peu de Fe_2O_3 et très peu de chaux.

REINDERS avait déjà fait la même observation à Haaksbergen, à 1 m. de profondeur, sous forme d'une masse d'un blanc éblouissant dans le sable bleuâtre. Il y trouva:

5,1 % $FeCO_3$
0,35 % $CaCO_3$
0,05 % $MnCO_3$.

Le rognon est enveloppé d'une zone jaunissant à l'air. Le sable enserrant le rognon renferme donc un peu d'oxyde ferreux.

On peut donc se représenter que, quand en divers endroits de la couche de sable il prend naissance des formations de cette nature, et qu'elles se développent soit dans toutes les directions soit dans un sens déterminé, il en résulte après un certain temps un „banc" de la structure précédemment décrite.

b. Formation du minerai des marais. Il n'y a pas le moindre doute, ainsi que l'a déjà exposé M. REINDERS, que la formation du minerai des marais n'a pas eu lieu de haut en bas, comme c'est le cas pour la limonite siliceuse dans les terres de bruyère (p. 77), ou dans le transport du fer des couches les plus hautes aux couches inférieures. Elle est due à l'ascension des eaux du sous-sol [1]). Aux endroits où l'on trouve les blocs et les gâteaux d'Ederveen, le sous-sol est formé d'un sable aquifère, amenant les eaux des terrains sablonneux plus élevés [2]). C'est seulement où l'on rencontre ce sable aquifère qu'il y a formation de minerai des marais.

Dans le courant de l'année les eaux montent et descendent périodiquement dans le sous-sol; quand elles sont stagnantes et s'évaporent, il peut s'en déposer des substances diverses. L'analyse exacte (tableau XI, p. 45) de l'eau donna, outre des carbonates de calcium, ferreux et

[1]) Voir REINDERS, l. c. pp. 15—35.
[2]) Souvent observé par M. REINDERS dans les trous de forage.

manganeux, comme constituants principaux, encore de l'acide phosphorique. C'est de ces eaux que proviennent assurément le fer, la chaux et la magnésie, comme aussi l'acide phosphorique du minerai des marais. Il se confirme encore une fois ici ce que nous avons déjà remarqué antérieurement (p. 67 en note), savoir que le dépôt de $FeCO_3$ a lieu bien plus énergiquement que celui de $CaCO_3$. En effet, le dépôt que laisse l'eau récoltée renferme peu de $CaCO_3$, l'eau elle-même beaucoup plus, en comparaison du $FeCO_3$. Le même chose a lieu dans une certaine mesure pour le carbonate de manganèse [1]).

Dans le sable aquifère, au-dessous du niveau des eaux, le dépôt du spath ferreux cristallin avec un peu de vivianite commence entre les grains de sable, ainsi que nous l'a appris l'observation de la couche VII. En VI, la quantité de spath ferreux a augmenté, et ce dépôt est le plus considérable dans la couche IV. Il s'est en même temps déposé une quantité plus ou moins grande de $FeCO_3$ amorphe dans les parties, où il y avait plus de restes végétaux — et par suite moins de sable — que dans les couches VI et III. Dans les espaces laissés libres par les racines, il ne s'est formé que du $FeCO_3$ amorphe, de telle manière qu'après l'oxydation à l'air, il s'y est accumulé de la rouille. Dans les couches supérieures II et I, la formation de carbonate cesse, si bien que la couche II n'est plus dure et que dans la couche I le sable n'est que faiblement adhérent à l'oxyde ferrique. Quand l'air pénètre dans les couches supérieures du minerai des marais, par suite de la stagnation et la baisse périodiques des eaux, le $FeCO_3$ amorphe s'oxyde à l'état de Fe_2O_3 amorphe. Les gâteaux ou blocs examinés par nous avaient été extraits à un moment où les eaux étaient basses, et s'étaient desséchés à l'air; ils ne renfermaient, outre du $FeCO_3$ cristallin, que de l'oxyde ferrique. Il est probable que ce dernier, à l'origine, était en majeure partie ou même entièrement du $FeCO_3$ amorphe.

Le dépôt de spath ferreux cristallin semble donc avoir lieu de préférence, sinon entièrement, entre les grains de sable.

Comparant ce qui précède avec ce que nous avons vu des dépôts dans les tourbières (telles que l'E. C. et les tourbières du Mecklenbourg),

---

[1]) Je trouvai dans le phosphate d'un os fossile une plus grande proportion de *Mn* que de *Fe*. Cependant le fer avait été déposé dans le tissu, et surtout dans les cavités osseuses, sous forme de pyrite (*Arch. Néerland.* Sér. II. T. III. p. 244).

nous ne pourrons nous empêcher de croire que les grains de sable favorisent le dépôt de spath ferreux cristallin, si même ils ne le provoquent pas, et que les restes végétaux en font de même à l'égard du carbonate ferreux amorphe. Cependant on ne s'explique pas encore dans cette hypothèse, pourquoi 1°. dans la majorité des cas, où le minerai des marais se forme dans le sable sous une couche de tourbe, c'est de l'oxyde ferrique (l'ocre ordinaire, voir le paragraphe suivant) qui se dépose, et non du spath ferreux; et pourquoi: 2° dans le carbonate ferreux de l'E. C. etc. il y a toujours une portion plus ou moins grande qui est cristalline.

Nos connaissances sont d'ailleurs absolument insuffisantes à nous faire comprendre l'action qu'exercent les racines et les tiges végétales entremêlées au minerai des marais sur le dépôt d'oxyde ferrique ou de carbonate de fer amorphes.

La formation des espaces vides et petites cavités ne peut être encore bien expliquée, attendu que nous ignorons jusqu'à quel point on peut les attribuer soit à la décomposition des végétaux, soit à des contractions de la roche.

La vivianite accompagne les dépôts ferrugineux; cependant il est clair qu'elle est accumulée dans les cavités et les crevasses.

On se représente parfaitement que la totalité de l'acide phosphorique puisse provenir des eaux d'infiltration. Mais on n'est pas certain non plus de la manière dont la vivianite a pris naissance. Ici, de même que dans l'E. C., le plus probable, c'est une métamorphose du carbonate ferreux déjà déposé (spécialement le carbonate cristallin) en vivianite sous l'influence d'un phosphate dissous. On peut toutefois douter que le phosphate ait toujours été précédemment un constituant d'une matière organique. Car, malgré que les accumulations de vivianite se rencontrent ordinairement au-dessus ou au-dessous des rigoles remplies de restes végétaux (les veines rouges dans la pierre, p. 79), cependant ces restes semblent ne pas être de beaucoup assez abondants pour fournir l'acide phosphorique des accumulations de vivianite, les cristaux visibles, le revêtement des cavités, les petits corps verruqueux et rameux. Pour les expliquer, il faudra admettre probablement une action des phosphates des eaux d'infiltration sur le spath ferreux. On ne saurait toutefois en expliquer la formation dans ses détails.

B. *Formation de minerai des marais sous les tourbières, sans spath ferreux cristallin.*

La formation de minerai des marais avec spath ferreux n'est pas le cas le plus fréquent. Ceci résulte déjà de ce que ce fait a échappé à l'observation jusqu'au moment où M. REINDERS le découvrit dans le diluvium des Pays-Bas, à Ederveen et près de Haaksbergen. Nous avons rencontré plus tard la même formation, en petite quantité il est vrai, dans l'E. C. La matière antérieurement décrite et analysée (voir pp. 28, 29) appartient à ce qu'on nomme communément en Hollande „ijzeroer" l'ocre ordinaire, qui se compose de sable plus ou moins mélangé d'argile, et imprégné de beaucoup d'oxyde ferrique. Cette matière se rencontre en quantité d'endroits. Sa formation s'accomplit sous les terrains marécageux, ainsi que l'a constaté M. REINDERS en des localités diverses [1]); le minerai des marais se forme donc alors sous les prairies basses et humides (attenant à des terrains plus élevés), en des endroits que les eaux souterraines atteignent aux hautes crues. L'échantillon que j'examinai (p. 29) provenait d'un pareil terrain herbeux [2]). Le profil était le suivant [3]):

0,25	gazon.
0,25—0,45	„ijzeroerbank" (minerai des marais).
0,45—0,80	sable blanc brun par endroits.
0,80—1,00	sable bleuâtre.
1,00—?	sable aquifère.

[1]) Près Apeldoorn dans la „Stroeweide" près Herinckhave (commune de Tubbergen), près de „Roode Haan" (commune de Gorssel entre Deventer et Zutphen).

[2]) Les prairies sont situées au nord, et très près du village de Tubbergen (province d'Overijssel); elles touchent à la ferme d'Eschede, entre les chaussées conduisant vers l'ouest à Langeveen, vers l'est à Mander. Au nord, au sud et à l'ouest s'étendent des bruyères et des forêts, dont le niveau est plus élevé; de telle sorte que les prairies sont dans un bas fond. Jadis elles étaient inondées l'hiver par les eaux d'infiltration qui y venaient sourdre; mais actuellement il n'en est plus ainsi.

[3]) M. REINDERS a bien voulu, sur ma prière, surveiller l'extraction et récolter les échantillons.

Lors de l'extraction, le niveau des eaux était exceptionellement bas, à peu près 1 m. au-dessous de la surface du sol.

Le banc d'ocre se compose de rognons presque en contact les uns avec les autres, sauf interposition de plus ou moins de sable. On rencontre aussi çà et là dans les interstices des racines végétales. En d'autres endroits le banc est à un niveau un peu plus bas (0,50—,60 m.)

Suivant l'analyse (tableau III, p. 29) cette ocre renferme, en chiffres ronds:

Tableau XV.

Séché à l'air en %		
Sable	24^7	
Mat. organ.	1	dans le complexe amorphe.
Fe_2O_3	51	
Al_2O_3	1	
CaO	0^5	
MgO, MnO, alcalis	0^4	
P_2O_5	2^7	
SiO_2 (soluble)	3	
eau	15^7	
	100	

Elle forme donc un conglomérat de $^1/_3$ de sable et $^2/_3$ d'oxyde ferrique (supposé anhydre). On n'y trouve ni spath ferreux cristallin ni vivianite. Cependant la quantité d'acide phosphorique n'est pas insignifiante. Il est remarquable que la teneur en chaux est si faible (0,45 %), de même que celle en manganèse (0,2 %). La teneur en acide silicique, retenu par l'oxyde ferrique, n'est pas non plus fort considérable (3 %).

C'est une composition analogue qui a été constatée jadis par M. REINDERS pour un échantillon de minerai des marais de la prairie de Stroe (un marécage de la commune d'Apeldoorn, analyse II, tableau II); seulement la teneur en acide phosphorique est bien plus faible et le sable renferme de l'argile. De ces analyses et des analyses plus anciennes, (p. 28) il résulte que la teneur en oxyde ferrique de ce minerai varie entre 30 et 80 %, et que la quantité de phosphate est souvent

peu importante, de même que celle des terres alcalines. Il s'est confirmé ici aussi que les eaux d'infiltration, qui viennent sourdre sous le banc d'ocre, contiennent du fer. On y trouve près d'Herinckhave (commune de Tubbergen) 74 mgr. $FeCO_3$ au litre, 90 mgr. $CaCO_3$ et un peu d'acide phosphorique. En tous les endroits examinés on a trouvé une couche de sable aquifère. C'est aux dépens du carbonate ferreux de cette eau que le banc d'ocre doit s'être formé, sous l'influence des changements périodiques de niveau. La preuve la plus frappante de ce mode de formation, c'est le fait que l'ocre se reforme à nouveau aux endroits où elle a été extraite [1]). En effet, la cause de la formation subsiste. M. Reinders mentionne une prairie près de Gorssel et une autre près d'Herinckhave, où il y a environ 30 ans la limonite avait été extraite, et où l'on observe actuellement une néoformation. Malheureusement des observations exactes sur la marche des phénomènes et leur rapidité font encore complètement défaut.

Il est donc établi que ce minerai des marais a pris naissance par dépôt (accompagné d'oxydation) du carbonate ferreux aux dépens des eaux d'infiltration, provenant des terrains plus élevés. Ce dépôt s'accomplit sous le gazon de terres basses et marécageuses, aux endroits où l'on trouve du sable aquifère et par suite des sources.

Il est remarquable qu'il n'y a pas en même temps dépôt de spath ferreux et de carbonate de calcium, et pas davantage formation de vivianite. Pourquoi ces substances font-elles défaut ici, ce qui d'ailleurs paraît être le cas le plus fréquent? Pourquoi les rencontre-t-on en d'autres endroits, tels qu'Ederveen et Haaksbergen? C'est ce que nous ignorons encore [2]). Il faudra des recherches nouvelles en de nombreux endroits.

Résumé.

Bien que l'on soit déjà renseigné d'une manière générale sur le gisement, la composition et l'origine des accumulations ferriques dans les

---

[1]) Pour la vendre aux hauts-fourneaux.

[2]) Un des causes possibles, c'est que la couche de gazon est plus dense dans le deuxième cas, et empêche davantage l'accès de l'air.

couches alluviales, cependant les divers cas n'ont pas été suffisamment distingués jusqu'ici suivant les localités et les circonstances. L'explication laisse donc encore beaucoup à désirer.

Dans les pages précédentes, nous avons comparé les résultats des travaux sur les accumulations ferriques *dans* les tourbières et *au-dessous*; ces travaux ont été entrepris en trois endroits différents du diluvium des Pays-Bas; nous avons en outre considéré une formation analogue dans les tourbières basses du Mecklenbourg (d'après GAERTNER). Nous avons tenu compte des terrains environnant la tourbière, de la position, la structure et la composition de la tourbe, des cavités des accumulations ferriques et des eaux du sous-sol. On a trouvé dans les tourbières basses des poches remplies de carbonate ferreux amorphe, accompagné d'un peu de spath ferreux cristallin et de vivianite. D'après l'ensemble des observations, la formation de ces matières s'explique le plus probablement en admettant que les eaux ferrifères ont rempli, lors de la formation de la tourbière, des cavités et des rigoles, et ont déposé de l'oxyde ferrique, réduit ultérieurement à l'état de carbonate ferreux.

L'accumulation *sous* une tourbière ou une prairie tourbeuse — ce qui donne du minerai des marais, bien différent de l'„Ortstein" — se compose d'un dépôt d'oxyde de fer dans le sable diluvial sous la tourbe des marécages, formée dans les dépressions. Cette accumulation s'observe aux endroits où jaillissent des sources d'eau ferrugineuse, et où le carbonate ferreux, amené par les oscillations périodiques du niveau des eaux, se dépose sous forme d'oxyde ferrique.

On a rencontré des endroits où ce minerai des marais renferme, outre de l'oxyde ferrique, du spath ferreux microcristallin et de la vivianite. La structure et la composition en ont été exactement décrites, sans que cependant la différence avec le minerai des marais cité en premier lieu ait pu être élucidée. Nous avons reconnu la probabilité que le spath ferreux microcristallin se dépose immédiatement, et que la vivianite dans la plupart des cas, prenne naissance aux dépens du spath ferreux. La vivianite a été reconnue cristalline, même la variété dite terreuse. Quelques observations ont été faites relativement à l'oxydation de vivianite, avec conservation de la structure cristalline.

L'examen des réactions chimiques, physiques et biologiques [1]), qui

---

[1]) La collaboration d'organismes.

doivent ou peuvent s'opérer lors de la formation de ces matières, a montré, quand on rapproche ces faits des autres observations rapportées ci-dessus, que l'on n'est encore que fort imparfaitement renseigné. Pour mieux expliquer les phénomènes, il faudra nécessairement étudier les concrétions pendant qu'elles sont en train de se former dans la nature, dans des circonstances déterminées.

En terminant, je remercie sincèrement MM. HOITSEMA et KLOBBIE de l'appui si varié qu'ils m'ont prêté au cours des présentes recherches.

APPENDICE.

Dosage de l'acide silicique soluble, de l'eau et de l'humus dans le minerai des marais.

a). *Silice soluble.* Le dosage s'est fait suivant les méthodes que j'ai antérieurement indiquées, et reconnues bonnes: Extraction par l'acide chlorhydrique (soit dilué, soit concentré, ou encore concentré et chaud), puis par la potasse caustique de 1,05 de densité à 50° pendant cinq minutes; séparation de la silice des deux solutions et pesée [1]).

Cette solution de potasse n'attaque pas le sable. C'est ce que je démontrai encore dans l'analyse du minerai des marais (An. IV, p. 26), où le traitement par la potasse fut appliqué à diverses reprises, sans que rien passât en solution. Avant l'extraction par l'acide chlorhydrique chaud la potasse ne dissolvait que 0,4 % SiO_2; après l'acide chlorhydrique enleva 0,6 %, et puis la potasse 5,3 % SiO_2; ensemble 6,3 % de silice soluble. Je reconnus donc que celle-ci était absorbée dans l'oxyde ferrique amorphe, et retenue assez énergiquement, pour résister à l'action dissolvante de la potasse (pendant les cinq minutes à 50°). C'est seulement après que l'oxyde ferrique se fût dissous dans l'acide chlorhydrique, que les 6 % d'acide silicique furent mis en liberté. Il n'est guère étonnant que la silice se dissolve en si petite quantité dans l'acide chlorhydrique *concentré* et chaud. J'ai toujours remarqué cette propriété de l'acide silicique mis en liberté aux dépens d'un silicate

---

[1]) Bestimmung von Wasser, Humus, Schwefel, Kieselsäure, Mangan im Ackerboden. — *Landw.-Vers.-Stat.* 1890. Bd. 37, pp. 279—290.

dans l'analyse des terres arables. Il se dissout au contraire bien plus aisément, quand le silicate (ou un autre complexe colloïde) est décomposé par l'acide chlorhydrique dilué.

La portion du minerai des marais, qui d'après l'analyse IV renfermait 36,5 % d'oxyde ferrique colloïde, avait donc une teneur de 6,3 % d'acide silicique soluble. Nous n'avons trouvé que 0,8 % dans la portion du minerai renfermant 2,5 % Fe_2O_3, mais en revanche 38 % de $FeCO_3$ cristallin (Analyse I). D'où il résulte que l'acide silicique formait avec l'oxyde ferrique une combinaison d'absorption.

Teneur en eau. Celle-ci fut approximativement dosée en ajoutant à la perte par calcination l'oxygène (absorbé par l'oxyde ferreux), puis retranchant l'anhydride carbonique des carbonates et l'humus.

Proportion d'humus. Elle fut déterminée approximativement de la manière suivante: Je chauffai avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique d'après la méthode de KÖNIG [1]), et récoltai l'anhydride carbonique dans la chaux sodée avec toutes les précautions sur lesquelles j'ai insisté [2]). La teneur en CO_2, défalcation faite de l'anhydride carbonique des carbonates, spécialement déterminé, donna, multipliée par le facteur 0,47, la teneur en humus.

Acide phosphorique. Dosé au moyen de molybdate d'ammoniaque.

Août 1899.

---

[1]) Die Untersuchung landwirthschaftlicher und gewerblicher Stoffe (1 Aufl.) p. 15.

[2]) Bestimmung von etc. p. 281.