

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|------------------|----------------|
| Bull. Soc. belge Géologie | T. 85 | fasc. 1 | pp. 39-49 3 fig. | Bruxelles 1976 |
| Bull. Belg. Ver. Geologie | V. 85 | deel 1 | blz.39-49 3 fig. | Brussel 1976 |

ANALYSE THERMIQUE DE LA SPOROPOLLENINE ET DE LA FUSINITE

par P. PIERART (*) et P. PICQUET (**)

RESUME. - La sporopollenine présente au cours de l'analyse thermique différentielle deux effets exothermiques situés respectivement entre 285° et 315°C et entre 410° et 473°C. Ces deux pics diminuent d'importance avec la diagenèse. L'effet suivant situé entre 540° et 580°C apparaît systématiquement dans le matériel fossile; il augmente d'importance avec la diagenèse. Les deux autres situés vers 210-225°C et vers 483° - 513°C ne se rencontrent pas pour tous les échantillons. Le nombre de pics caractérisant la sporopollenine peut donc varier de trois à cinq. Ils sont confirmés par la thermogravimétrie. La fusinite, par contre, ne présente qu'un seul pic situé à 513°C.

ABSTRACT. - The sporopollenin shows during differential thermal analysis two exothermic effects situated between 285° and 315°C and between 410° and 473°C. These two peaks become less important during diagenesis. The next situated between 540°C and 580°C appears systematically in fossil material, it grows in importance with diagenesis. The other two exothermic peaks situated between 210 and 255°C and between 483°C and 513°C are occasional. In conclusion peaks characterizing the sporopollenin can vary from three to five. They are confirmed by thermogravimetry. On the other hand, fusinite shows only one peak situated at 513°C.

INTRODUCTION.

Dans le cadre de recherches sur les propriétés de la sporopollenine en relation avec la diagenèse des substances organiques, nous avons soumis à l'analyse thermique onze échantillons de sporopollenine actuelle et fossile ainsi qu'un échantillon de fusinite. Comme il fallait s'y attendre, vu leur résistance à la chaleur, ces matériaux organiques présentent des effets exothermique à des températures très élevées. La fusinite contrairement à la sporopollenine ne présente qu'un seul effet exothermique dû à la combustion. Sa caractérisation apparaît donc comme plus simple et ne nécessitera pas de longs développements. Au contraire, la sporopollenine présente un nombre variable (de deux à cinq) d'effets exothermiques, ce qui rend son étude plus intéressante mais aussi plus compliquée.

MATERIEL ET METHODES.

Le matériel provient principalement de macéraux (fusinite, sporinite) triés à la loupe binoculaire à partir des refus au tamis. Ces refus au tamis constituent les résidus de macérations faisant intervenir essentiellement l'acide nitrique fumant, une

(*) Professeur à l'Université de Mons, Service d'Ecologie et de Palynologie.

(**) Dr. Sc. Assistant à l'Université de Mons, Service de Chimie générale.

lessive de potasse et un lavage à l'eau.

Un thermoanalyseur Mettler TA1 a été utilisé pour la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle. Pour cette dernière un ATD 2000 Mettler a été occasionnellement employé et permet de faire l'analyse sur une seule spore.

La quantité de sporopollenine et de fusinite soumise à l'analyse thermique varie de 2 à 7 mg; diluée dans 18 mg d'x alumine (inférieure à 37 microns comme la référence).

Les échantillons ont été portés avec une vitesse de chauffe de 10° C/min. jusqu'à 1000°C. Nous n'avons pas tenu compte des températures inférieures à 110°C vu la faible fiabilité de l'appareil dans cette zone de température. Les phénomènes qui s'y déroulent ne sont liés qu'à l'évaporation d'un résidu éventuel de solvant et à la deshydratation du matériau.

THERMO-ANALYSE DE LA SPOROPOLLENINE.

L'examen des figures 1, 2 et 3 permettra au lecteur de se rendre compte des résultats obtenus à partir d'un échantillon de sporopollenine actuelle (fig. 1), d'un échantillon de sporopollenine peu diagénisée du bassin de Moscou (fig. 3) et d'un échantillon de sporopollenine fossile relativement bien diagénisée (fig. 2).

FIG. 1 : THERMO-ANALYSE DE 6,22 Mg DE SPOROPOLLENINE ACTUELLE (PINUS SYLVESTRIS).

Les pertes de poids sont particulièrement rapides pour les températures de 210°, 300°, 408° et 490°. L'effet exothermique à 218° est négligeable. Par contre, nous notons trois effets exothermiques importants pour les températures de 300°C (55µV) 410°C (55µV) et 490°C (36µV) malgré l'impureté du matériel qui n'a pas été acetolysé. L'ensemble des pics semble correspondre à ceux de la sporopollenine.

FIG. 2 : THERMO-ANALYSE DE 6,9 Mg DE SPOROPOLLENINE FOSSILE (BORINAGE, SIEGE SENTINELLE).

Le matériel est constitué par *Zonalesporites brasserti* provenant de la couche Petit Hornu et de *Laevigattsporites glabratus* provenant de la couche Grande Moulinette. Vers 140°C on enregistre le début de la zone exothermique correspondant à d'importantes pertes de poids. Cinq effets exothermiques se manifestent pour les températures de 225°, 300°, 428°, 513° et 558°C. Le plus important se situe à 428°C.

FIG. 3 : THERMO-ANALYSE DE 6,87 Mg DE SPOROPOLLENINE FOSSILE PEU DIAGENISEE (BASSIN DE MOSCOU).

Les pertes de poids sont particulièrement rapides pour les températures de 315° et 424°C. Les effets exothermiques correspondants sont respectivement de 45 et 69µV. L'effet à 325° constitue un épaulement de celui de 315°C.

DISCUSSION DES RESULTATS.

Nous avons placé les échantillons dans un ordre de diagenèse croissante et porté dans un tableau en annexe les températures caractéristiques pour l'ATD et la TGD (*). Nous avons évalué la hauteur des pics exothermiques et les vitesses maxima. Pour l'ATD, elle s'exprime en microvolts et pour la TGD en milligrammes par minute.

L'examen de l'ensemble de ce tableau fait ressortir que la sporopollenine actuelle ou fossile est caractérisée par un premier effet exothermique présent dans tous les échantillons variant de 5 à 55µV et généralement compris entre 285° et 315° C. L'importance de ce pic décroît avec la diagenèse.

Le deuxième effet exothermique caractéristique fluctue entre 410° et 473° avec une intensité variant entre environ 1 et 55µV. L'importance de ce pic semble également diminuer avec la diagenèse.

Un troisième pic exothermique apparaît de façon irrégulière entre 483° et 513°C. Un quatrième pic, se manifeste entre 540° et 580°C, apparaît de façon systématique dans le matériel diagénisé. Ce pic est absent dans la sporopollenine actuelle et celle du Bassin de Moscou (stade plus ou moins lignite). L'importance de ce pic augmente avec la diagenèse.

Un autre pic apparaît parfois entre 210° et 255°, mais de façon irrégulière.

En conclusion, deux pics exothermiques importants situés aux environs de 300° et 440°C semblent généralement caractériser la sporopollenine diagénisée.

Les autres pics exothermiques n'apparaissent pas dans tous les échantillons, faisant fluctuer le nombre d'effets observés de trois à cinq. Il est intéressant de

(*) ATD ou Analyse thermique différentielle; TGD ou Thermogravimétrie dérivée.

noter que plus le matériau est diagénisé plus les pics exothermique situés aux températures inférieures sont de faible importance et plus les pics situés dans la zone 485 - 580°C sont prononcés. Ce fait semble lié à un degré de polymérisation plus important dans le matériau diagénisé et explique sa meilleure résistance à la chaleur.

Dans les échantillons ayant subi une diagenèse suffisante, un petit effet endothermique s'accompagnant d'une faible perte de poids, peut s'observer entre 815° et 865°C. Ce phénomène mériterait une étude plus approfondie pour permettre de l'identifier.

Enfin, des essais ont été réalisés au moyen d'un appareil quantitatif et de grande sensibilité (Mettler ATD 2000) sur une seule mégaspore recouverte d'alumine. Les résultats obtenus sont en excellente concordance avec ceux réalisés précédemment. Ce genre d'étude a l'avantage de s'intéresser à une spore fossile prise individuellement en comparaison d'autres individus de même espèce botanique appartenant soit à une couche géologique identique, soit à une différente. Il est encore possible de comparer des spores d'espèces différentes. Une recherche systématique dans ce sens permettrait certainement de confirmer les pics ATD attribuables avec certitude à la sporopollenine et de déterminer le degré de polymérisation de celle-ci.

THERMO-ANALYSE DE LA FUSINITE (COUCHE 70 DE BERINGEN)

La courbe est remarquablement simple. La perte de poids s'amorce à 410°C et se termine vers 505°C.

La vitesse maximum de perte de poids s'établit vers 513°C et atteint la valeur de 2,4 mg/min. Le pic ATD atteint 94 μ V. Ce phénomène peut être attribué à la combustion de l'échantillon.

| Essais | Substance | Origine | Température caractéristique pour ATD et TGD |
|--------|---------------------|-----------------------|---|
| n° 3 | Fusinite 20,3 mg | Couche 70 Beringen | Hauteur pic 513°C Hauteur pic ATD (94 μ V) Hauteur pic TGD (2,4 mg/min) |

L'analyse thermique de la fusinite apparaît donc comme beaucoup plus simple que celle de la sporopollenine dont le caractère complexe est amplifié par la diagenèse.

TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DES
(PICS EXOTHERMIQUES EN μV ET VITESSES

| ESSAIS | POIDS DE LA SUBSTANCE (Sporopollenine) | ORIGINE | | |
|--------|---|---|---|--|
| 13 | 1,62 mg de pollen de <i>Pinus sylvestris</i> sec | Bois d'Heverlé | 214° Pic 2 μV Pic 0,1 mg/min | 300° Pic 55 μV Pic 0,15 mg/min |
| 5 | 6,87 mg Mégaspores | Bassin de Moscou | | 315° 325° Pic 45 μV , Infl. 44 μV Pal. 0,17 mg/min |
| 11 | 5 mg Mégaspores | Neeroeteren | | 302° Pic 22 μV Pal. 0,2 mg/min |
| 1 | 6,9 mg | Sentinelle 3 couches (Westphalien C) | 225° Pic 10,6 μV Pal. 0,1 mg/min | 300° Pic 12,6 μV Pal. 0,1 mg/min |
| 9 | 7 mg Mégaspores | Sentinelle 2 couches (Westphalien C) | 220° Infl. Pic. 0,15 mg/min | 300° Pic. 18 μV |
| 10 | 7 mg Mégaspores | Sentinelle 2 couches (Westphalien C) | 227° Infl. Pic. 0,16 mg/min | 298° Pic 17 μV Pal. 0,1 mg/min |
| 4 | 6,85 mg Mégaspores | Sentinelle (Westphalien C) et Houthalen (Westphalien A) | | 288° 305° Pic 29 μV Infl. 28 μV Pal. 0,1 mg/min, Pal 0,1 mg/min |
| 6 | 3,4 mg Mégaspores | Beringen Couche 70 0-15, 139-147 cm | | 301° Pic 3 μV Pal. 0,075 mg/ min |
| 7 | 3,8 mg Mégaspores | Beringen Couche 70 191-215 cm | | 285° Pic 2,8 μV Pal. 0,035 mg/ min |
| 8 | 7,76 mg | Beringen Couche 70 122-162 cm | | 310° Pic 9 μV Pic 0,1 mg/min |
| 12 | 7 mg Mégaspores | Beringen Couche 70 162-215 cm | | 295° Pic 7 μV Pal. 0,075 mg/ min |

Pic = Pic
Pal. = Palier
Infl. = Inflexion

PHENOMENES APPARAISSANT EN ATD ET EN TGD
DE PERTE DE POIDS MAXIMA EN MG/MIN

| | | | |
|---|---|---|---|
| 410° Pic 55 μ V Pic 0,1 mg/min | 490° Pic 36 μ V Pic 0,2 mg/min | | |
| 424° Pic 70 μ V Pic 0,25 mg/min | | | trace |
| 440° Pic 46 μ V Pic 0,3 mg/min | 483° Infl. Pal. 0,2 mg/min | 570° Infl. Pal. 0,075 | 830° trace Pic 0,03 mg/min |
| 428° Pic 26 μ V Pic 0,2 mg/min | 513° Pic 19 μ V Pic 0,15 mg/min | 558° Pic 20 μ V Pic 0,14 mg/min | 845° Pic End. 1 μ V Pic 0,05 mg/min |
| 461° Pic 52 μ V Pic 0,38 mg/min | | 550° Infl. Infl. 0,065 mg/min | |
| 473° Pic 53 μ V Pic 0,39 mg/min | | 550° Infl. Infl. 0,04 mg/min | |
| 443° Pic 54 μ V Pic 0,3 mg/min | | 540° Pic 26 μ V Pic 0,1 mg/min | trace |
| 397° Pic 14 μ V Pal. 0,025 mg/min | 485° Pic 8 μ V Pic 0,075 mg/min | 550° Pic 10 μ V Pic 0,085 mg/min | 815° Pic End. 0,4 μ V Pic 0,02 mg/min |
| 442° Pic 5,4 μ V Pal. 0,05 mg/min | | 570° Pic 16,4 μ V Pic 0,1 mg/min | 850° trace Pic 0,04 mg/min |
| 380° Pic 6 μ V Pic 0,1 mg/min | 490° Pic 29 μ V Pic 0,16 mg/min | 575° Pic 37 μ V Pic 0,21 mg/min | 865° Pic End. 0,9 μ V Pic 0,08 mg/min |
| 415° Pic 2,6 μ V Pal. 0,06 mg/min | | 580° Pic 33,8 μ V Pic 0,19 mg/min | 870° Pic End. 0,8 μ V Pic 0,08 mg/min |

1ère ligne = température maximum de l'effet.

2ème ligne = ATD - Analyse thermique différentielle.

3ème ligne = TGD = Thermogravimétrie dérivée.

Fig. 1. - Thermoanalyse de 6,22 mgr. de sporopollenine actuelle (*Pinus sylvestris*)

| | |
|------|---|
| TG | Courbe thermogravimétrique |
| TGD | Courbe thermogravimétrique dérivée |
| ATD | Analyse thermique différentielle |
| 210° | Perte de poids rapide |
| 300° | Perte de poids rapide avec correspondance en ATD (Effet exothermique de 55 μ V) |
| 408° | Perte de poids rapide avec correspondance en ATD (Effet exothermique de 55 μ V) |
| 490° | Perte de poids rapide avec correspondance en ATD (Effet exothermique de 36 μ V) |

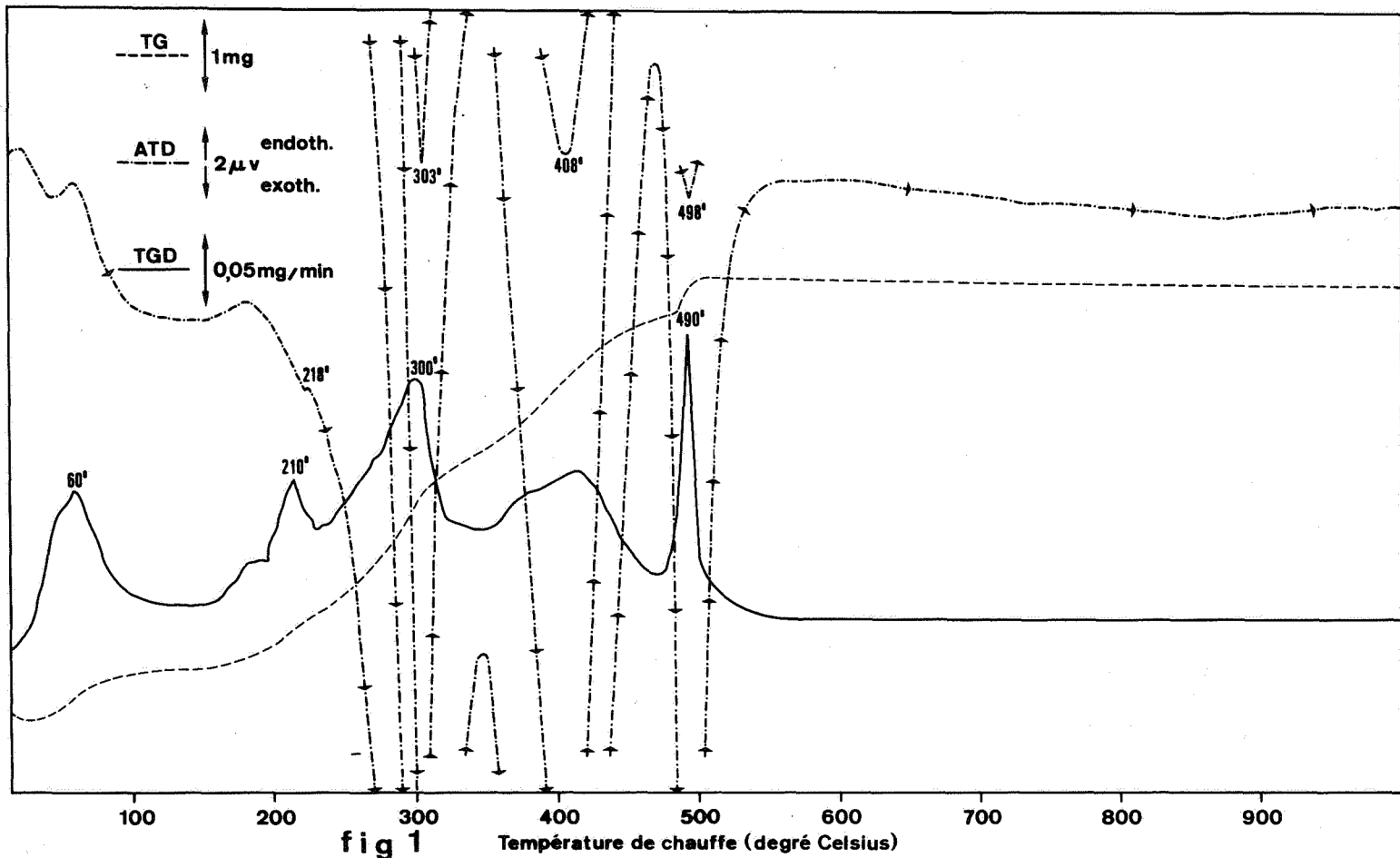


Fig. 2. - Thermoanalyse de 6,9 mgr. de sporopollenine (*Zonalesporites brasserti* - Sentinelle - couche Petit Hornu) (*Laevigatsiporites glabratus* - Sentinelle - couche Grande Moulinette)

TG Courbe thermogravimétrique (perte de masse)
TGD Courbe thermogravimétrique (dérivée de TG)
ATD Analyse thermique différentielle (effets endothermique et exothermique)

Explications : 140° Début d'importantes pertes de poids et de la zone exothermique
250°-360° Perte de poids plus ou moins constante - Pics exothermiques à 225° et 300°. Pics endothermiques à 265° et 360° C.
360° à 480° Effet fortement exothermique et perte de poids rapide de l'ordre de 36%, le maximum se situe à 428° avec correspondance en TGD
513° Effet exothermique avec correspondance en TGD
558° Effet exothermique avec correspondance en TGD

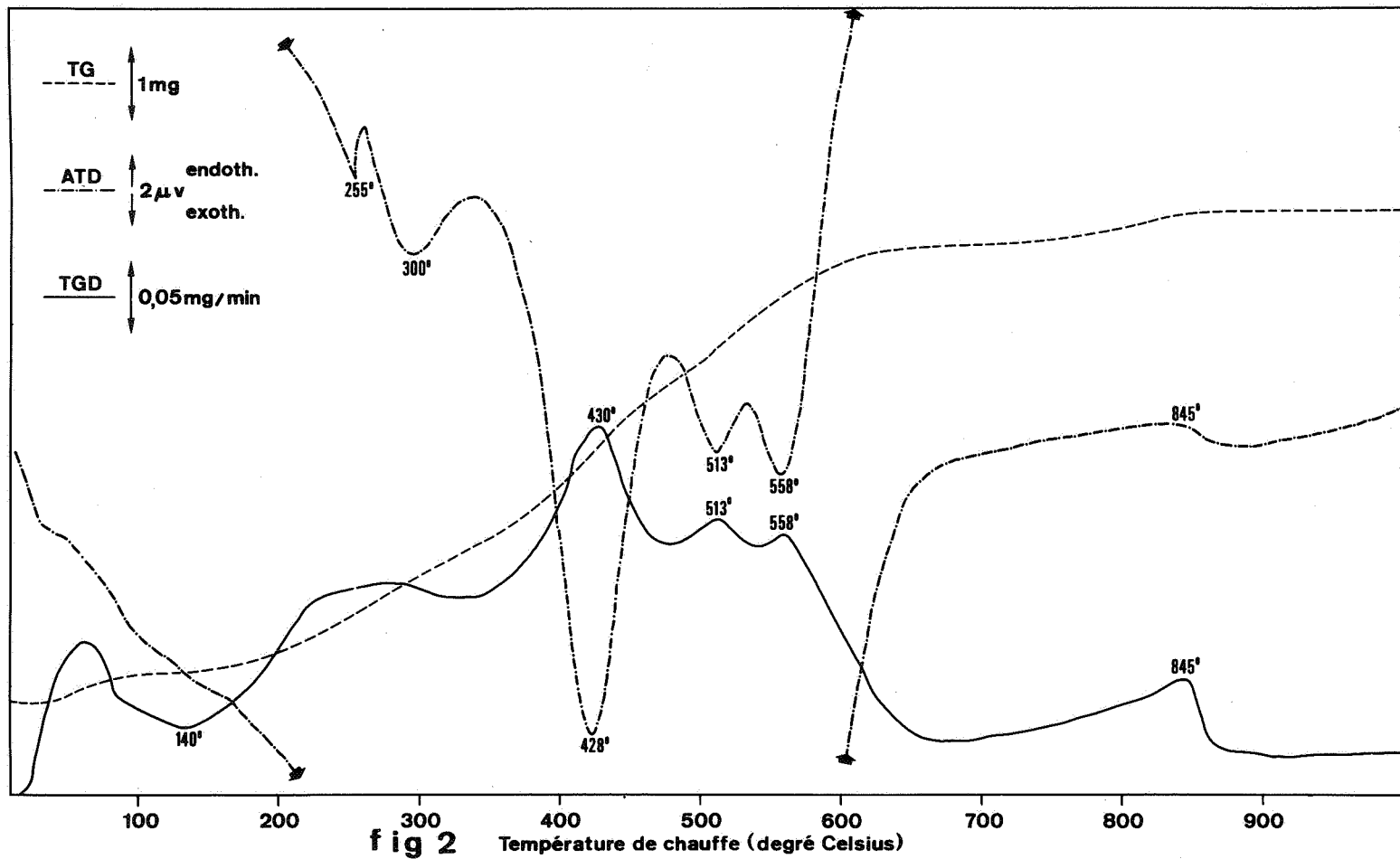


Fig. 3. - Thermoanalyse de 6,87 mg de sporopollenine fossile peu diagénisée (Bassin de Moscou)

TG Courbe thermogravimétrique (perte de masse)

TGD Courbe thermogravimétrique dérivée (dérivée de TG)

ATD Analyse thermique différentielle (effets endothermique et exothermique)

315°C Perte de poids rapide avec correspondance en ATD

424°C Perte de poids rapide avec correspondance en ATD

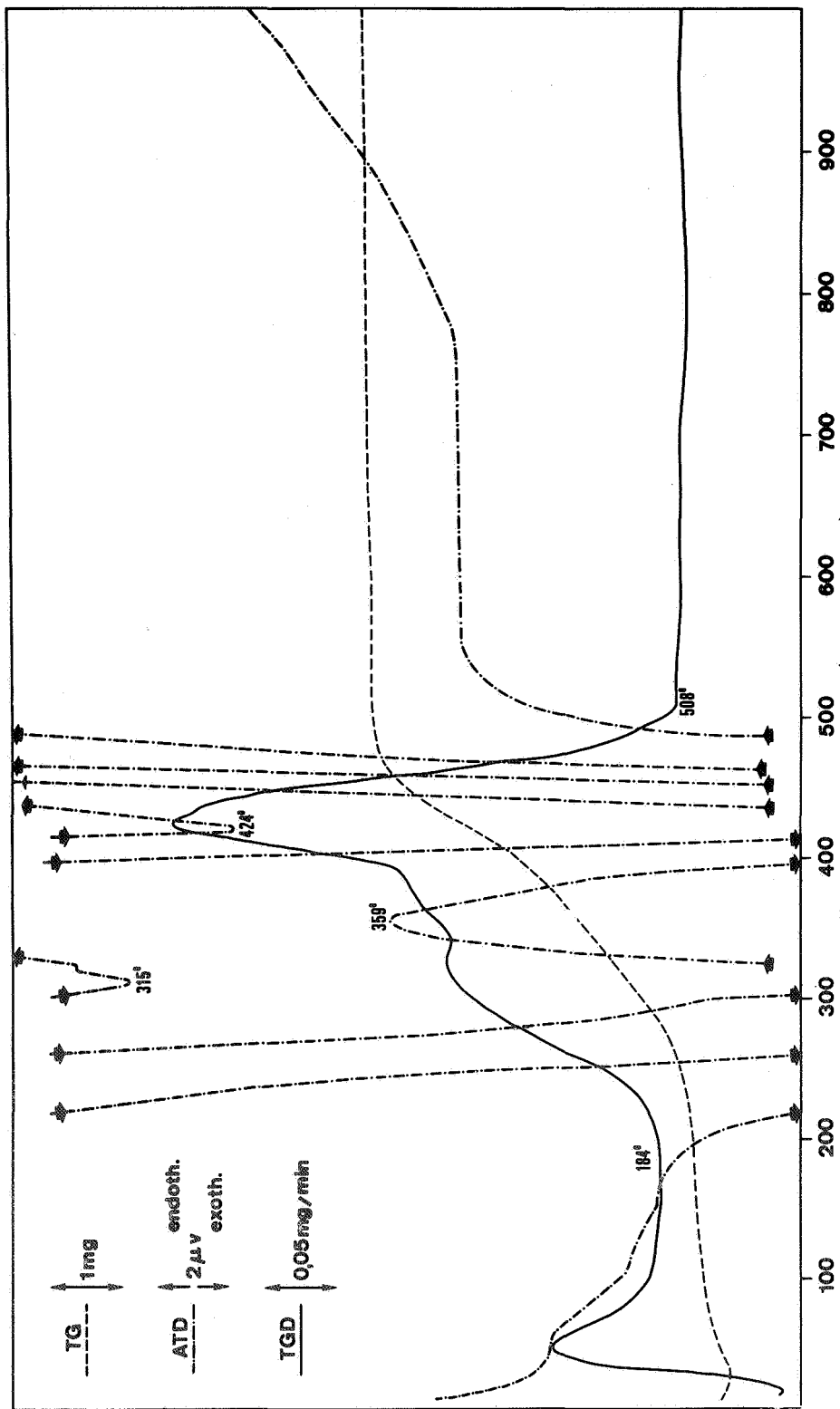
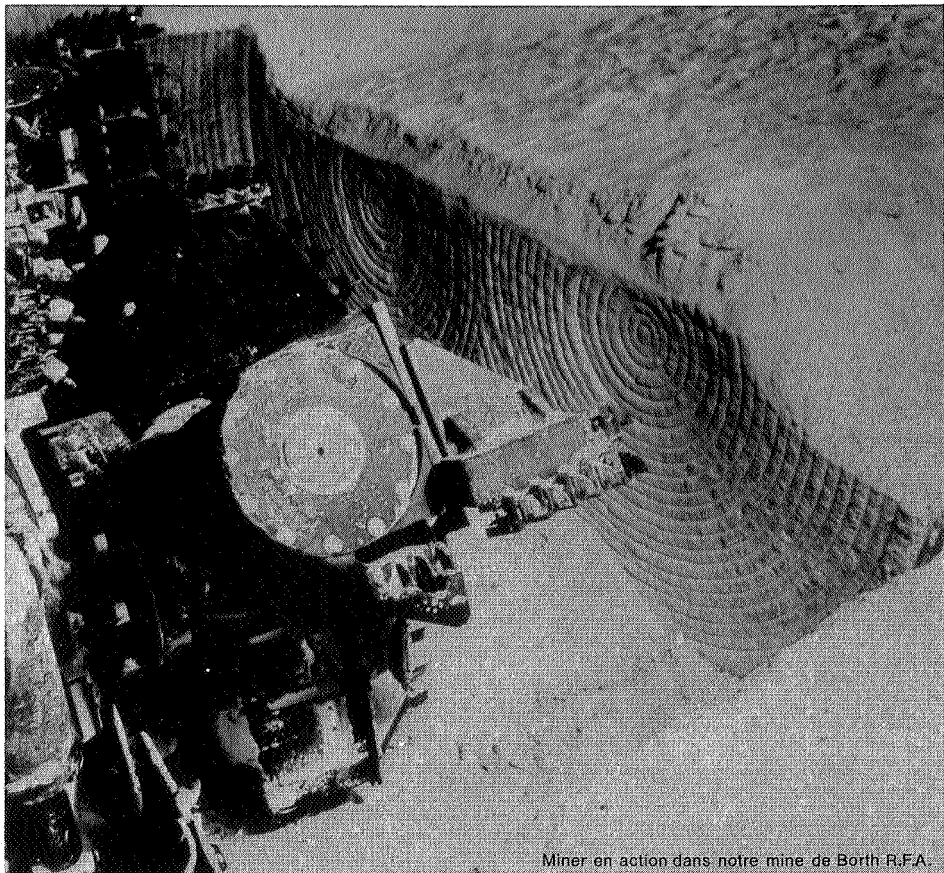


Fig. 3



Miner en action dans notre mine de Borth R.F.A.

Une richesse naturelle de l'Europe, le sel de Borth de Solvay

Il n'y a pas qu'à Borth que SOLVAY extrait du sel (chlorure de sodium). Le groupe produit annuellement en Europe occidentale environ 12 millions de tonnes de sel (sel gemme, sel de saline, saumure). Il fournit à l'industrie chimique, à l'agriculture, à l'élevage et à une série impressionnante d'industries les variétés les mieux adaptées à leurs besoins spécifiques.

SOLVAY dispose d'une expérience très étendue dans des secteurs aussi diversifiés que le déneigement ou le marché des régénérants pour adoucisseurs d'eau collectifs, individuels ou incorporés dans les lave-vaisselle.

Sa gamme de production s'étend également aux sels destinés à la consommation

humaine et à l'industrie alimentaire, notamment aux sels farines et aux calibrés spéciaux pour la laiterie et la fromagerie. SOLVAY fabrique en outre un chlorure de sodium conforme au CODEX européen pour l'industrie pharmaceutique.

Pour plus de renseignements, adressez-vous à
SOLVAY & Cie S.A.,
rue du Prince Albert, 33
1050 Bruxelles
Tél. 02/511.59.40
Télex 21337

