

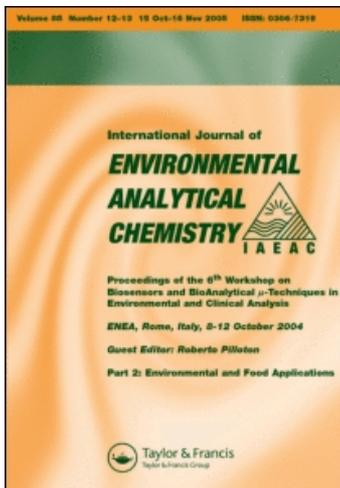
This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

### Analyse Quantitative par Spectroscopie Infrarouge a Transformee de Fourier de la Partie Minerale de Charbons. Mise au Point et Application de la Technique

Jacky Kister<sup>a</sup>; Michel Guiliano<sup>a</sup>; Henri Reymond<sup>a</sup>; Gilbert Mille Henri Dou<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre de Spectroscopie Moléculaire et L.A. 126, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Université d'Aix-Marseille, Marseille Cédex, France

**To cite this Article** Kister, Jacky , Guiliano, Michel , Reymond, Henri and Dou, Gilbert Mille Henri(1985) 'Analyse Quantitative par Spectroscopie Infrarouge a Transformee de Fourier de la Partie Minerale de Charbons. Mise au Point et Application de la Technique', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 22: 3, 297 – 318

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03067318508076428

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03067318508076428>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Analyse Quantitative par Spectroscopie Infrarouge a Transformee de Fourier de la Partie Minerale de Charbons. Mise au Point et Application de la Technique<sup>†</sup>

JACKY KISTER,<sup>‡</sup> MICHEL GUILIANO, HENRI REYMOND,  
GILBERT MILLE et HENRI DOU

*Centre de Spectroscopie Moléculaire et L.A.126, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Université d'Aix-Marseille 3, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cédex 13, France*

Nous reportons dans ce mémoire des résultats d'analyses quantitatives de la matière minérale de charbon du bassin minier de Gardanne (France) par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.

Les cendres basse température (LTA) sont analysées par soustractions successives de spectres de minéraux de référence préalablement identifiés par diffraction X.

Une étude préliminaire sur des mélanges de minéraux purs est présentée. Le problème de l'échantillonnage et du broyage est clairement posé et montre les possibilités et les limites de la technique IRTF. L'utilisation de minéraux locaux (Argiles grises et dolomite/calcite) permet l'étude des divers sites d'exploitation du bassin de Gardanne.

Cette étude préliminaire permet d'envisager une étude plus complète du site de Gardanne et sera mise en relation avec les procédés de combustion à basse température qui favorisent un piégeage partiel du SO<sub>2</sub> sous forme de sulfate.

---

<sup>†</sup>Travaux effectués dans le cadre du GRECO charbon.

<sup>‡</sup>Auteur à qui doit être adressée toute correspondance.

## INTRODUCTION

La composition du charbon qui contient, outre des matières minérales et organiques, de nombreux éléments à l'état de traces (uranium, fluor, ...) introduit lors de son utilisation un certain nombre de contraintes (pollution, cendres, allergies, ...) qui avaient motivé son abandon lorsque son prix n'était plus compétitif avec celui des autres sources d'énergies (pétrole principalement). Depuis quelques années, nous assistons à un regain d'intérêt pour cette matière première dû principalement à la crise pétrolière. Ce retour du charbon peut s'expliquer par la bonne répartition géopolitique des gisements à la surface de la planète et par l'abondance des réserves mondiales.<sup>1</sup> Si le charbon reste surtout utilisé en sidérurgie, d'autres branches d'activités effectuent un retour au charbon, souvent en le brûlant, pour en faire de l'électricité. Il en est ainsi de la centrale de 600 MW de Gardanne pour le bassin minier provençal. Certaines industries comme les cimenteries ont amorcé un mouvement analogue. D'autres utilisations sont envisagées à plus ou moins long terme: gazeification, liquéfaction. L'utilisation du méthanol comme additif à l'essence développera encore la chimie du charbon. Le développement de ces voies de conversion est lié, en outre, à l'amélioration de nos connaissances sur cette matière première: connaissances physiques et chimiques de la structure organique et minérale.<sup>2</sup>

Différentes possibilités d'études de ce charbon s'offrent à nous et elles ne sont pas particulières au charbon provençal. En effet, si nous avons la possibilité d'étudier la partie organique et la partie minérale, il nous faudra aussi connaître les forces de liaison entre chaque partie, ceci afin de résoudre un certain nombre de problèmes concrets (séparation des minéraux du charbon brut, réduction de la formation de gaz toxiques, problèmes de corrosion des installations et de pollution chimique liés à l'utilisation intensive du charbon).

L'analyse d'extraits liquides<sup>3,4</sup> ou de fractions liquides obtenues par liquéfaction plus ou moins totale<sup>4,5</sup> nous permis après modélisation, d'approfondir nos connaissances sur la structure organique. Une étude parallèle est en cours portant sur l'oxydation naturelle ou provoquée de différents charbons.<sup>6</sup>

En ce qui concerne la partie minérale, elle peut exister comme une

phase séparée (mais intimement mélangée à la phase organique) ou comme des éléments chélatés ou liés ioniquement à la phase organique. La quantité de matière minérale est très variable, elle dépend de l'origine de l'échantillon. Ainsi un anthracite iranien étudié au laboratoire ne contient qu'1% de cendres, alors que certaines "fines brutes" de Provence peuvent en contenir jusqu'à 30%. Le taux moyen pour le charbon de Gardanne est de 6%. La connaissance de la partie minérale est dans le cas de Gardanne particulièrement importante à cause du haut taux de soufre global, source de pollution par le dioxyde de soufre formé après combustion du charbon. Dans l'éventualité d'un procédé de liquéfaction, la présence de minéraux intervient directement dans les problèmes techniques de filtration, abrasion, corrosion, mais aussi sur l'empoisonnement des catalyseurs. Cependant certains minéraux peuvent avoir un effet catalytique positif non négligeable.

La caractérisation des charbons se heurte d'une façon générale à de nombreux problèmes liés à l'hétérogénéité et aux nombreux types de charbons qui existent dans la nature. La localisation géographique et la localisation d'un échantillonnage sur un même site rendent très délicates les discussions sur la structure, ceci d'autant plus que se superpose au problème d'échantillonnage, un problème de conservation de l'échantillon afin d'éviter l'évolution par oxydation.<sup>6</sup>

Les caractéristiques inhérentes à un charbon restreignent le choix des techniques d'analyse. La faible solubilité des charbons limite les études par RMN ou implique de travailler sur des fractions obtenues par extraction.<sup>3,4</sup> La spectroscopie IR permet de travailler directement sur l'échantillon solide sans traitement ce qui est intéressant pour l'analyse des minéraux. Les études peuvent être réalisées par transmission (suspension dans un agent de dispersion comme le nujol, pastilles obtenues avec un halogénure alcalin) par réflexion (totale atténuée ou diffuse) ou par spectroscopie photoacoustique.<sup>7</sup> De plus l'IR à transformée de Fourier (IR-TF) apparaît, par rapport à la spectroscopie IR conventionnelle, comme une technique très puissante et connaît, à ce titre, un développement important depuis 1977. Une mise au point et une comparaison des diverses techniques nous a conduit à opter pour l'étude de la structure de la partie minérale et organique du charbon, pour l'IR-TF, les échantillons étant analysés sous forme de pastilles de KBr.<sup>8</sup>

## MISE AU POINT SUR L'ANALYSE DE LA PARTIE MINÉRALE DE CHARBONS PAR IR-TF

Une étude qualitative préliminaire<sup>9</sup> des spectres IR de différents charbons a montré la prédominance des absorptions dues à la partie organique. On conçoit, dans ces conditions, qu'une analyse des composés minéraux directement sur le spectre d'un charbon brut est très problématique. Il est possible d'analyser la partie minérale du charbon en opérant sur le spectre obtenu par la soustraction spectrale: (charbon brut) — (charbon déminéralisé), le charbon déminéralisé étant obtenu par traitement du charbon brut par HF/HCl. Mais il a été montré<sup>10</sup> qu'il était préférable d'opérer sur le spectre IR des cendres obtenues à basse température par le procédé LTA (low temperature ashing). Le procédé LTA (150°C) permet d'éliminer la partie organique d'un charbon en laissant la partie minérale quasiment inchangée. Quelques transformations peuvent cependant se produire, comme la fixation du soufre et de l'azote organique respectivement en sulfate et nitrate inorganique.<sup>10,11</sup> Il a été montré,<sup>12,13</sup> par IR-TF, qu'au cours du procédé LTA, le gypse présent dans le charbon (c'est-à-dire le dihydrate) se transformait en hémihydrate ou bassanite ( $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Nous avons, soumis un échantillon de gypse au procédé LTA. L'analyse qualitative par diffraction des rayons X montre que tout le gypse a été transformé en hémihydrate mais qu'il existe déjà un peu d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$  anhydre).

La Figure 1, permet de comparer le spectre d'un charbon brut et celui de ses cendres obtenues à basse température que nous appellerons plus simplement par la suite LTA.

Estep *et al.*<sup>14</sup> ont montré qu'un certain nombre de minéraux pouvaient être identifiés dans le spectre IR d'un LTA. Les principaux minéraux décelables sont: kaolinite, quartz, gypse, calcite et pyrite. Ces mêmes auteurs ont mis au point une méthode d'analyse quantitative de ces minéraux au moyen de la spectrométrie IR classique, c'est-à-dire, en utilisant des appareils dispersifs à réseaux. Cette méthode est limitée par la superposition et le recouvrement de certaines absorptions appartenant à différents minéraux.

Painter *et al.*<sup>12,13</sup> ont montré la supériorité de la spectroscopie IR à transformée de Fourier pour une telle étude mais ont également mis en évidence les dangers de cette méthode.<sup>15</sup> Sa supériorité se

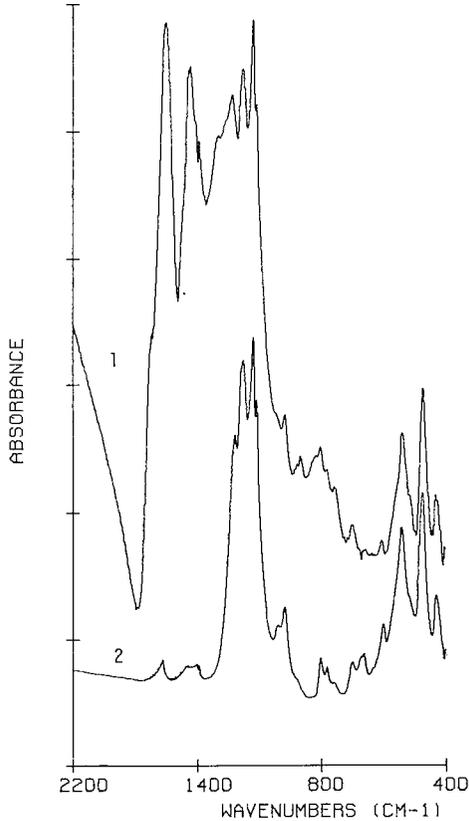


FIGURE 1 Spectres IR-TF ( $2200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) d'un charbon brut (1) et de son LTA (2).

traduit principalement dans le cas de composés fortement absorbants et par la possibilité d'effectuer des soustractions spectrales. Par exemple, le spectre d'un mélange en quantité équivalente de kaolinite et d'illite, est très voisin de celui de la kaolinite pure. En effet, la kaolinite est un composé beaucoup plus absorbant que l'illite et le spectre du premier minéral masque presque entièrement celui du second. Une soustraction spectrale de la kaolinite permet de mettre en évidence, sans aucune ambiguïté, la présence d'illite dans le mélange. En opérant par soustractions successives, à partir du spectre d'un LTA, des minéraux les plus absorbants, on met en

évidence la présence d'autres composés soit en quantité mineure, soit faiblement absorbants. Ainsi, illite et montmorillonite sont décelés par IR-TF dans le spectre d'un LTA. La soustraction spectrale consiste tout d'abord à repérer dans le spectre d'un mélange  $M$  (qui peut résulter lui-même d'une soustraction spectrale) les bandes IR caractéristiques d'un composé  $A$ . Le spectre de  $A$  pur ayant été enregistré, est ensuite soustrait du spectre de  $M$  jusqu'à élimination (ou extinction) totale des absorptions spécifiques de  $A$ . Si l'on connaît la concentration globale de  $M$  et celle de la référence  $A$ , ce procédé devient quantitatif. On voit donc que, dans le cadre de notre étude, il faut dans un premier temps se constituer un "spectrothèque" des minéraux susceptibles d'entrer dans la composition du charbon.

On aborde ici le danger de la méthode. En effet, un minéral peut exister sous plusieurs variétés suivant sa provenance et donner lieu à des variations spectrales sensibles. Dans le cas d'un mélange inconnu (comme un LTA) on n'est pas toujours certain de posséder en référence la bonne variété du minéral à doser. Dans le cas d'une "mauvaise" référence, cette méthode devient irréalisable ou conduit à des résultats erronés.

Pour remédier à ceci, Painter *et al.*<sup>16</sup> ont utilisé un programme basé sur la méthode des moindres carrés permettant d'ajuster les références sur le spectre observé.

Bosman<sup>17</sup> a testé les trois techniques d'analyse quantitative dont nous venons de parler:

- 1) Méthode de Estep *et al.*<sup>14</sup> basée sur la mesure des hauteurs de pics.
- 2) Méthode de Painter *et al.*<sup>12</sup> utilisant les soustractions spectrales successives des spectres d'un seul minéral.
- 3) Analyse multi-composants basée sur un programme d'ajustement utilisant la méthode des moindres carrés de Painter *et al.*<sup>16</sup>

La première méthode, trop longue, est en outre faussée par le chevauchement de certaines absorptions et par la non apparition des composés faiblement absorbants.

La troisième méthode, sans doute la plus élégante, nécessite d'avoir les spectres IR de tous les minéraux présents dans le

mélange, et est en outre très sensible aux erreurs de ligne de base dues aux effets de diffusion qui sont inévitables à l'état solide.<sup>17</sup>

En conséquence, nous avons opté, dans la suite du travail, pour la deuxième méthode.

Pour minimiser au maximum les erreurs dues à l'utilisation d'une "mauvaise" référence, nous avons choisi des minéraux de référence prélevés directement sur le site du bassin minier provençal.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés plus particulièrement au site du grand ensemble de Provence de Gardanne. Quatre échantillons ont été étudiés. Ils sont notés: Point F, Ste Victoire, Etoile et Biver.

L'échantillon Point F a été réalisé par le CERCHAR dans le cadre de la constitution de la banque charbon 1982. Les échantillons Ste Victoire et Etoile correspondent aux deux principaux sites d'exploitation. L'échantillon Biver a été prélevé dans un affleurement connu pour être riche en vitrinite. Ces trois derniers échantillons ont été prélevés en collaboration avec J. P. Durand, géologue de la Faculté des Sciences de Luminy et des houillères de Provence.<sup>18,19</sup>

Les échantillons sont conservés à l'état brut sous atmosphère inerte (azote). Le broyage est réalisé d'une manière homogène pour les quatre, échantillons en tenant compte des observations de Painter *et al.*<sup>12,20</sup> sur l'importance de la granulométrie en ce qui concerne la caractérisation spectroscopique infrarouge. Le broyeur utilisé est un broyeur à tamis du type IKA-WERK VX9 sous atmosphère inerte.

Les minéraux ou mélanges de minéraux étudiés et mis en référence pour la caractérisation des LTA nous ont été transmis par J. P. Durand. Ils ont l'avantage de correspondre aux minéraux du bassin présentement étudié. Le broyage est réalisé dans les conditions préconisées par Painter *et al.*<sup>12,20</sup>

Les LTA étudiés ont été réalisés par les laboratoires du CERCHAR de Verneuil en Halatte sur un appareil de type IPC (International Plasma Corporation).

Des analyses qualitatives systématiques ont été réalisées sur les LTA par diffraction X sur poudres désorientées. Le générateur de rayons X est un appareil de type Philips PW 1130 utilisé avec une

sensibilité de  $2.10^{-2}$  CPS et une constante de temps de 10 s. Un programme de recherche automatique des constituants d'un mélange polycristallin a été réalisé sur un ordinateur DIGITAL PDP 11/44 en utilisant le fichier à accès séquentiel MINIF contenant les couples de valeurs des 8 raies les plus intenses de 200 standards (fiches ASTM).<sup>21-23</sup>

Les échantillons, préalablement broyés, sont pesés ( $M_e$ ). Les quantités à peser sont déterminées de manière à obtenir des bandes d'absorption ayant des intensités compatibles avec le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert. Nous avons utilisé des quantités comprises entre 0.2 et 1 mg suivant le type d'échantillon. Environ 150 mg de bromure de potassium sont ensuite pesés avec précision ( $M_{KBr}$ ). Echantillon et KBr sont ensuite mélangés, homogénéisés et broyés pendant environ 20 minutes. L'importance du broyage a été clairement mis en évidence par Painter *et al.*<sup>20</sup> La pastille, obtenue dans des conditions classiques, est ensuite repesée ( $M_p$ ). La masse réelle d'échantillon présente dans la pastille est dans ces conditions:

$$M_r = M_e \times \frac{M_p}{M_e + M_{KBr}}$$

Les pastilles sont desséchées jusqu'à disparition complète des bandes IR d'hydratation. 24 h ou 48 h à l'étuve à 110°C sont généralement suffisantes.

Les spectres sont enregistrés toujours dans les mêmes conditions (100 scans, gain = 1) sur un spectrographe Nicolet 5DX entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Transformés en absorbances, ils sont ensuite normalisés à  $M_n$  mg d'échantillon par  $\text{cm}^2$  en multipliant le spectre par le facteur  $K$ :

$$K = \frac{S \times M_n}{M_r}$$

$S$  étant la surface de la pastille en  $\text{cm}^2$ . Les spectres normalisés sont ensuite stokés sur disques souples et réutilisables à tout instant. Le principe de la soustraction spectrale est le suivant: soit  $Y$  un composé à doser dans un mélange ( $X+Y$ ), il est nécessaire de disposer du spectre du mélange ( $X+Y$ ) (en file échantillon  $S$ ) et de celui du composé  $Y$  pur (en file référence  $R$ ). Le spectre de

soustraction obéit à:

$$\text{spectre de soustraction} = (1 \times S) - (f \times R).$$

$f$  étant un facteur de différence.

En pratique cette opération, nous l'avons vu, revient à annuler les bandes IR dues à  $Y$  dans le spectre du mélange ( $X + Y$ ).

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une bande IR est donnée par:

$$A = \varepsilon l C$$

$\varepsilon$  étant le coefficient d'extinction molaire apparent,  $l$  l'épaisseur de l'échantillon traversée (trajet optique) et  $C$  sa concentration. Dans le cas du mélange ( $X + Y$ ) on a:

$$A_s = \varepsilon_x l C_x + \varepsilon_y l C_{y_1}.$$

$C_{y_1}$  étant la concentration de  $Y$  dans le mélange ( $X + Y$ ).

Pour l'échantillon  $Y$  pur on a:

$$A_R = \varepsilon_Y l C_{Y_2}.$$

$C_{Y_2}$  étant la concentration de  $Y$  pur dans la pastille de référence.

Il faut noter que les pastilles étant obtenues dans les mêmes conditions, l'épaisseur traversée  $l$  est toujours la même.

Lors de la soustraction on obtient:

$$A_X = A_S - f \cdot A_R = \varepsilon_X l C_X + \varepsilon_Y l C_{Y_1} - f \cdot \varepsilon_Y l C_{Y_2}.$$

Quand les bandes de  $Y$  sont éliminées dans le spectre de ( $X + Y$ ) on a:

$$A_X = \varepsilon_X l C_X \text{ (Spectre de } X \text{ seul)}$$

et par conséquent:

$$\varepsilon_Y l C_{Y_1} = f \cdot \varepsilon_Y l C_{Y_2}$$

$$\text{d'ou: } f = \frac{C_{Y_1}}{C_{Y_2}}.$$

Si l'on connaît la concentration  $C_{Y_2}$  de  $Y$  dans la pastille de référence on obtient ainsi directement  $C_{Y_1}$ .

On s'est ainsi affranchi de la valeur de  $\varepsilon_Y$  d'ou l'inutilité de courbes d'étalonnage.

Les dosages de soufre total (appareil LECO) et de soufre pyritique (dosage acide) ont été effectués par le CERCHAR.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Analyse de mélanges synthétiques

Les nombres d'ondes ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) des principales bandes des minéraux les plus couramment rencontrés dans le charbon sont donnés dans le Tableau I. Painter *et al.*<sup>20</sup> ont montré qu'il était préférable d'opérer les soustractions spectrales sur l'ensemble du spectre plutôt que sur une seule bande. En effet, dans le cas d'une seule bande et si celle-ci recouvre également une absorption d'un autre composé, le résultat de la soustraction jusqu'à extinction complète de la bande, sera erroné. Si l'on considère l'ensemble du spectre, on arrêtera la soustraction dès la légère apparition en négatif (sursoustraction) d'une des bandes du minéral à doser.

TABLEAU I  
Bandes IR caractéristiques ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) des principaux minéraux pouvant entrer dans la composition du Charbon.

Minéraux	Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
Kaolinite	3696, 1035, 1011, 914, 542, 472, 431,
Illite	1030, 1009, 534, 475,
Montmorillonite	1038, 522, 466
Quartz	1084, 798, 779, 694, 459
Gypse ( $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )	3550, 3404, 1685, 1621, 1147 1115, 669, 601
Bassanite ( $\text{Ca SO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )	3611, 3556, 1620, 1153, 1115 1095, 673, 660, 600
Anhydrite ( $\text{Ca SO}_4$ )	1159, 1122, 678, 614, 595
Calcite	1423, 876, 712
Dolomite	1441, 882, 729
Pyrite	416

La Figure 2, montre la soustraction spectrale de la kaolinite du spectre d'un mélange kaolinite/gypse. On constate que le spectre obtenu est tout à fait comparable à celui du gypse pur. Quantitativement, ce résultat est tout aussi significatif: le pourcentage de kaolinite déterminé par pesée étant de 20, la valeur obtenue par IR-TF est de  $20 \pm 1\%$ .

La Figure 3 concerne un mélange kaolinite/quartz  $\alpha$  (% kaolinite par pesée: 18%, résultat par IR-TF  $17 \pm 1\%$ ) et la Figure 4, un mélange ternaire kaolinite/quartz/gypse (résultat dans le Tableau II).

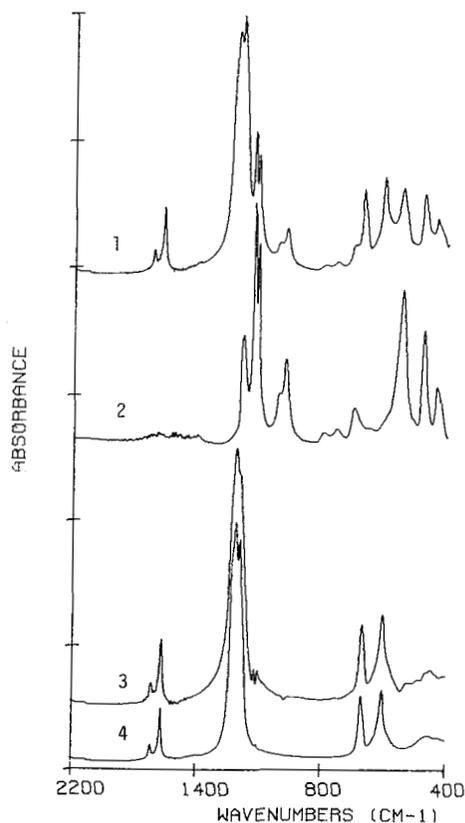


FIGURE 2 Spectres IR-TF ( $2200-400\text{ cm}^{-1}$ ). (1) mélange kaolinite (20%), gypse (80%); (2) kaolinite pure; (3) spectre de différence 1-2; (4) gypse pur.

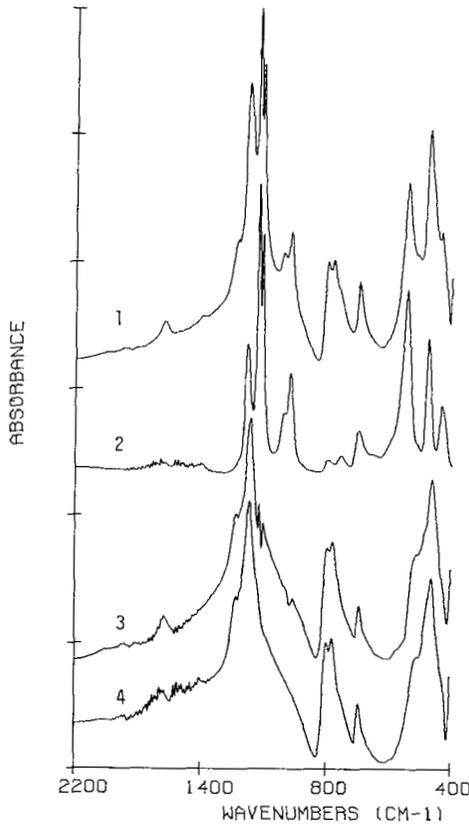


FIGURE 3 Spectres IR-TF (2200—400  $\text{cm}^{-1}$ ). (1) mélange kaolinite (18%), quartz (82%); (2) kaolinite pure; (3) spectre de différence 1-2; (4) quartz pur.

Pour tester la méthode plus efficacement nous avons réalisé différents mélanges synthétiques de minéraux, déterminés les proportions de chaque composant par pesée et dosés ensuite par IR-TF. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau II.

L'incertitude sur la mesure est déterminée par les limites inférieures et supérieures raisonnablement envisageables pour le facteur de soustraction  $f$ .

Le dosage de la kaolinite se fait sans problème majeur en opérant principalement sur les bandes à 3096, 1035 et 1011  $\text{cm}^{-1}$ . La bande la plus intense du quartz à 1084  $\text{cm}^{-1}$ , généralement masquée, ne

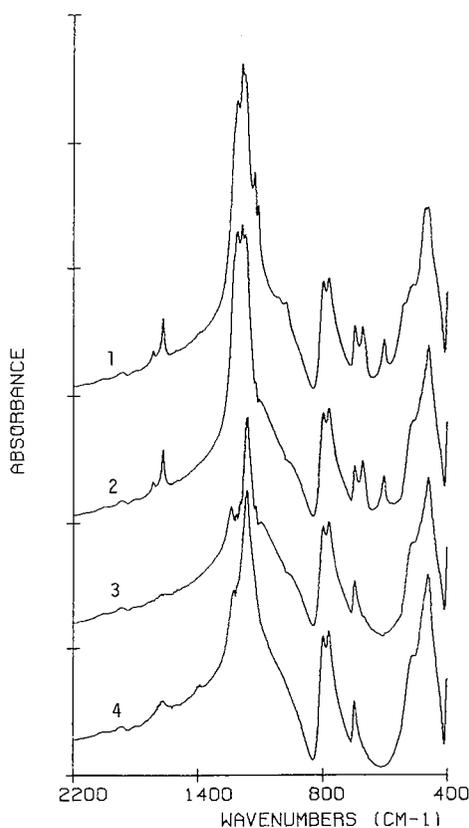


FIGURE 4 Spectres IR-TF (2200—400  $\text{cm}^{-1}$ ). (1) mélange kaolinite (5%), gypse (20%), quartz (75%); (2) spectre de différence 1-spectre kaolinite; (3) spectre de différence 2-spectre gypse; (4) quartz pur.

peut-être utilisée, par contre, les deux sommets à 798 et 779  $\text{cm}^{-1}$  donnent de bons résultats.

Dans le cas de ces mélanges synthétiques, nous avons utilisé du gypse dihydrate et par conséquent travaillé sur les bandes IR à 1621, 1115, 669 et 601  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats sont cohérents. La calcite présente des bandes bien individualisées à 1423, 876 et 712  $\text{cm}^{-1}$ . Le dosage de l'illite et de la montmorillonite est déjà plus délicat à cause de la grande similitude de leurs spectres. Painter *et al.*<sup>12</sup> ont proposé deux méthodes pour cette analyse. Celle utilisant les bandes

TABLEAU II  
Analyse quantitative par IR-TF de mélanges synthétiques  
de minéraux.

Composants	Pourcentages pondéraux	
	Déterminés par pesés	Déterminés par IR-TF
Kaolinite	5	4.5 ± 1
Quartz	75	73 ± 2
Gypse	20	18 ± 2
Kaolinite	13.5	13 ± 1
Gypse	13	11 ± 2
Quartz	25.5	26 ± 3
Calcite	29.5	32 ± 3
Pyrite	18.5	—
Kaolinite	6	6 ± 1
Illite	21	21 ± 5
Montmorillonite	73	—
Kaolinite	21	19 ± 2
Gypse	17	16 ± 2
Quartz	19	21 ± 2
Illite	20	20 ± 5
Montmorillonite	23	23 ± 5
Kaolinite	10	11 ± 1
Gypse	8.6	7 ± 2
Quartz	15.3	18 ± 1
Calcite	22	24 ± 3
Illite	12	12 ± 5
Montmorillonite	22.3	18 ± 5
Pyrite	9.7	—

entre 550 et 450  $\text{cm}^{-1}$  donne des résultats corrects avec une incertitude plus grande ( $\pm 5\%$ ). Il convient toutefois de soustraire l'illite avant la montmorillonite. La pyrite ne donne lieu, dans notre domaine spectral, qu'à une seule absorption à 416  $\text{cm}^{-1}$  et de plus celle-ci est déformée par effet Christiansen. Nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats cohérents pour ce minéral.

Ces résultats, dans leur ensemble assez encourageants, nous ont conduit à aborder l'analyse quantitative des LTA.

### Analyse quantitative des LTA

Les caractéristiques spectroscopiques des quatre LTA de référence sur le bassin de Gardanne (Point F, St Victoire, Etoile et Biver) sont présentées dans la Figure 5;

Une étude de diffraction  $X$  qualitative avec un mode de recherche automatique des minéraux présents dans les LTA est réalisée systématiquement. Elle permet de déterminer la présence des minéraux majoritaires qui, suite à leur identification et au choix des références, pourront faire l'objet de soustractions successives.

1) Analyse préliminaire: Une analyse préliminaire est réalisée sur un LTA de charbon de type Illinois no. 6 de la banque d'échantillons CERCHAR 1982. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.

Les résultats sont cohérents avec ceux de Painter *et al.*<sup>12,20</sup> présentés dans ce même tableau.

a) A travers ces résultats, on peut comme Painter *et al.*<sup>12,20</sup> faire remarquer le double problème de l'échantillonnage: échantillonnage sur le lieu de prélèvement à l'intérieur d'un même bassin et échantillonnage des minéraux de référence. Ce problème apparait

TABLEAU III

Analyse des composés minéraux présents dans des LTA de divers charbons des bassins de l'Illinois no. 6.

Composants	Pourcentages pondéraux Illinois no. 6			
	CERCHAR (présent travail)	Burning Star <sup>12,20</sup>		Monterey <sup>12,20</sup>
		45 $\mu\text{m}$	45-70 $\mu\text{m}$	
Kaolinite	6.5 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1
Quartz	30 $\pm$ 2	23 $\pm$ 2	18 $\pm$ 2	22 $\pm$ 2
Gypse	4 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
Calcite	7 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1	Traces
Illite	18 $\pm$ 3	13 $\pm$ 3	18 $\pm$ 3	11 $\pm$ 2
Montmorillonite	13 $\pm$ 3	6 $\pm$ 2	9 $\pm$ 2	12 $\pm$ 2
Pyrite	21 <sup>a</sup>	32 $\pm$ 5	29 $\pm$ 5	18 $\pm$ 2

<sup>a</sup>Déterminé à partir du taux de Soufre pyritique (CERCHAR).

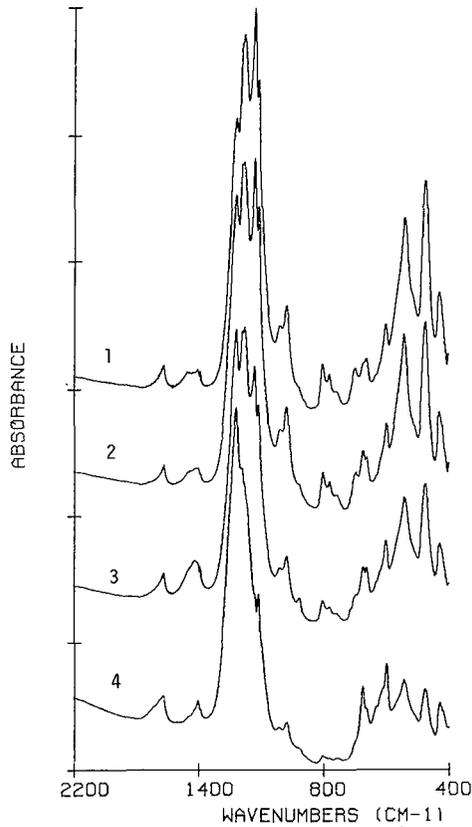


FIGURE 5 Spectres IR-TF ( $2200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) des différents LTA (site de Gardanne). (1) LTA Gardanne Biver; (2) LTA Gardanne Etoile; (3) LTA Gardanne F; (4) LTA Gardanne Sainte-Victoire.

comme primordial avant d'entamer toute analyse des variations minérales observées.

Dans des travaux récents Finkelman<sup>15</sup> montre les interactions qui existent au niveau de l'échantillonnage minéral et plus particulièrement au niveau des kaolinites en fonction de l'origine géographique. Le problème apparaît encore plus pointu quand il concerne les illites et montmorillonites. Rappelons que le taux de kaolinite, illite et montmorillonite ... est obtenu par soustraction du spectre entier. Ainsi il a été montré pour la kaolinite que l'élimination de la bande à

910 cm<sup>-1</sup> conduisait à l'obtention de bandes négatives par ailleurs.<sup>15</sup> On conçoit donc l'intérêt de la technique FTIR par rapport à la technique infrarouge classique indépendamment des problèmes d'échantillons. Ainsi, dans le cas de l'Illinois no. 6 CERCHAR (Tableau III), nous avons pris comme référence la kaolinite C "standart", l'illite de l'Illinois et une smectite (montmorillonite) du Wyoming.† Une étude quantitative de l'illite de l'Illinois montre qu'elle est elle-même un mélange 90/10 d'illite et de montmorillonite. Le principe même de la soustraction de spectre est très affecté par la nature de la montmorillonite de référence selon que l'on utilise une montmorillonite du Wyoming, du Sénégal ou d'une banque d'échantillons française.

b) L'influence de la taille du grain (broyage) a été étudiée par Painter *et al.*<sup>10,20</sup> Les résultats présentés dans le Tableau III pour l'Illinois no. 6 du Burning star montrent que les études quantitatives de spectroscopie infrarouge sont altérées par les interactions taille des cristaux/taille du grain broyé. Les différences observées pour le quartz et les calcaires (calcite-dolomite) montrent la limite de la précision de cette méthode.

c) Les résultats présentés dans le Tableau III montrent aussi la possibilité de réaliser une étude de site et d'analyser les variations de constituants à l'intérieur d'un même bassin (burning star/Monterey/Round Robin).<sup>10,20</sup>

2) Analyse des LTA du bassin de Gardanne: (a) A partir de ces observations préliminaires effectuées sur les études menées sur l'Illinois no. 6; nous avons cherché à limiter les erreurs d'interprétation en utilisant une argile prélevée directement dans la "Grande Mine" de Gardanne voie 73. Cette argile "grise" correspond en réalité à un mélange kaolinite C, montmorillonite et interstratifié illite/montmorillonite.

Les résultats présentés dans la Figure 6 montrent que la soustraction est remarquable pour les LTA de Gardanne quand on soustrait globalement cette argile de référence.

Les résultats sont plus aléatoires quand on effectue les soustractions successives de la kaolinite C, de l'illite de l'Illinois et d'une montmorillonite du Wyoming qui serait du même type que celle du bassin de l'Arc.<sup>24</sup> De façon séparée, on peut déterminer par

---

†Échantillons transmis par J. P. Durand.<sup>18</sup>

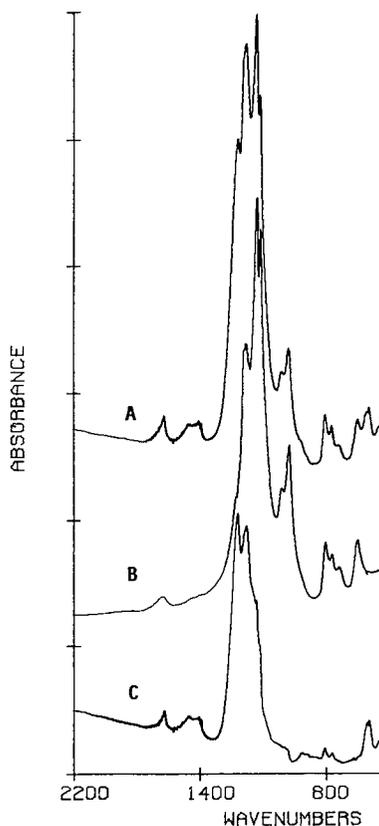


FIGURE 6 Spectres IR-TF ( $2200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). (A) LTA Gardanne Biver; (B) argile locale; (C) = (A) - (B).

soustraction le taux de kaolinite C dans l'argile de Gardanne et donner pour chaque LTA, le taux d'argile global et le taux de kaolinite C; le reste représentant un mélange montmorillonite et interstratifié illite/montmorillonite.

b) En ce qui concerne, les problèmes spécifiques du broyage, si l'on peut penser que le quartz  $\alpha$  n'est pas affecté par le broyage, vue la taille de la maille cristalline, il n'en est pas de même des calcaires (calcite et dolomite) très sensibles à ce traitement. Une dolomite de Gardanne est utilisée, elle est issue du grand banc dolomitique

observé par J. P. Durand.<sup>18</sup> Des essais de soustractions de spectre ont été réalisés avec de la dolomite décalcifiée par HCl dilué et vérifiée par diffraction *X*. Il semble très délicat comme pour les argiles de caractériser les carbonates séparément comme des entités à "structure univoque".

c) L'ordre des soustractions successives est issu des travaux précédents sur des mélanges synthétiques de minéraux connus. Il correspond à l'ordre suivant: Argile/kaolinite, quartz $\alpha$ , gypse, calcite-dolomite.

En ce qui concerne le gypse, nous avons effectué les soustractions en utilisant le gypse LTA (observé en diffraction *X*) comme un mélange bassanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) et anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) et nous avons vérifié en soustrayant successivement la bassanite, l'anhydrite et éventuellement le gypse commun ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV. Le taux de pyrite est calculé à partir du taux de soufre pyritique transmis par le CERCHAR.

Indépendamment du problème de fixation du soufre organique par les calcaires avec formation de gypse secondaire lors de la réalisation des LTA, il faut aussi noter la fixation d'azote organique que l'on identifie à l'état de traces sous forme de nitrates (bande à  $1384\text{ cm}^{-1}$ ). Cette observation a déjà été faite par Painter *et al.*<sup>11</sup>

TABLEAU IV

Analyse des minéraux présents dans les LTA des charbons du bassin de Gardanne.

Composants	Pourcentages pondéraux Gardanne			
	F	St Victoire	Etoile	Biver
Argile	20±2	10±1	29±1	25±1
dont Kaolinite C	5±1	3±1	8±1	7±1
Quartz	16±2	5±1	28±1	29±1
Gypse	14±2	35±2	8±1	11±2
Calcite	14±2	4±1	8±1	5±1
Dolomite <sup>a</sup>	10±2	18±2		
Pyrite	18	16	26	27
Hematite	3	3	3	3

<sup>a</sup>Dolomite purifiée.

Des composés dits "mineurs" (<3%) existent pour ces 4 LTA. On observe en particulier dans la zone spectrale 1350–1500  $\text{cm}^{-1}$  (c'est à dire dans la bande large de la calcite) plusieurs pics (1469, 1445, 1403  $\text{cm}^{-1}$ ) encore non attribués.

Pour limiter les erreurs de l'échantillonnage primaire sur le lieu de prélèvement (Biver, Etoile, St Victoire et Point F), nous avons (avant réalisation du LTA) rendu les échantillons homogènes par broyage de plusieurs échantillons successifs et prélèvements statistiques. Cependant pour éviter un enrichissement intempestif en un type de minéral du à un prélèvement très ponctuel dans une veine, il faudrait aussi effectuer un prélèvement statistique dans la veine elle même.

L'étude parallèle des cendres volantes de la centrale thermique de Gardanne<sup>25</sup> et des cendres hautes températures réalisée au CERCHAR nous permet (en tenant compte des variations observées dans les minéraux présents à cause des barrières thermiques propres à chacun) de vérifier nos résultats sur certains minéraux (quartz  $\alpha$ , oxyde de calcium et magnésium provenant des calcaires et des gypses . . .) ou de retrouver à partir du taux d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), les taux initiaux de pyrite et d'hématite (<3%).

L'analyse brutale des résultats du Tableau IV montre la similitude d'analyse des échantillons de Biver (correspondant au site puit Gérard) et Etoile qui correspondent géographiquement au même quartier d'exploitation.<sup>18</sup>

La différence est relativement importante entre les quartiers en exploitation (Etoile et St Victoire). Ceci est confirmé par les études géologiques effectuées par J. P. Durand.<sup>18, 24</sup>

L'étude de l'échantillon, Gardanne F (CERCHAR), montre bien qu'il est issu des deux quartiers en exploitation St Victoire et Etoile.

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons par cette technique:

- analyser un carottage prospectif (nouvelle zone d'exploitation),
- déterminer l'impact de l'utilisation de tel quartier d'exploitation dans le cas de l'utilisation du charbon comme combustible.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus sur les LTA du bassin de Gardanne sont intéressants et montrent les possibilités et les limites du FTIR et de

la méthode d'identification par soustraction. Les problèmes d'échantillonnage et de broyage doivent être étudiés pour chaque composant.

Le développement de l'utilisation du charbon est lié pour une grande partie à l'amélioration de nos connaissances sur sa structure. Il a déjà été signalé que l'aptitude du charbon à s'hydroliquéfier dépend de caractéristiques physiques *a priori* secondaires (taille des particules, taux de pyrite...). Il faudra aussi connaître les forces de liaison entre matière minérale et matière organique indépendamment de la connaissance de chaque partie. Cette étude est nécessaire pour résoudre un certain nombre de problèmes concrets (séparation des minéraux du brut, réduction de la formation de gaz toxique, corrosion et pollution) liés à une nouvelle utilisation intensive du charbon en particulier comme combustible dans des centrales thermiques, à lit fluidisé circulant recyclé, comme celle de Gardanne au centre du Grand Ensemble de Provence.

## Remerciements

Nous remercions J. P. Durand et J. M. Triat pour la fourniture des minéraux de référence et pour leurs conseils avisés et le CERCHAR pour la réalisation des LTA.

## Bibliographie

1. R. Dumon, *Le Renouveau du Charbon, les Objectifs Scientifiques de Demain* (Masson, 1981).
2. P. Delmon et P. Turpin, *Techniques de l'Énergie: les Techniques d'Utilisation du Charbon et Leurs Développements* **39**, 29 (1980).
3. J. Kister, A. Bononi, H. Dou et J. P. Aune, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11** (1983).
4. A. Bononi, Thèse Docteur Ingénieur, Marseille (1982).
5. H. Dou, J. Kister, J. P. Aune et A. Bononi, *Cahiers du Charbon*, sous presse.
6. J. Kister, Étude en cours.
7. P. R. Solomon, D. G. Hamblen et R. M. Carangelo, *Am. Chem. Soc.* **77** (1982).
8. J. Kister, M. Guiliano et H. Dou, Mémoire en cours.
9. M. Guiliano, G. Mille, J. Kister et H. Dou, *Analisis* **12**, 201 (1984).
10. P. C. Painter, M. M. Coleman, R. G. Jenkins et P. L. Walker, *Fuel* **57**, 125 (1978).
11. P. C. Painter, J. Youtcheff et P. H. Given, *Fuel* **59**, 523 (1980).
12. P. C. Painter, M. M. Coleman, R. G. Jenkins, P. W. Whang et P. L. Walker, *Fuel* **57**, 337 (1978).
13. P. C. Painter et M. M. Coleman, *Am. Lab.* (Fairfield, Conn.) **12**, 22 (1980).
14. P. A. Estep, J. J. Kovach et C. Karr, *Anal. Chem.* **40**, 358 (1968).

15. R. B. Finkelman, F. L. Fiene et P. C. Painter, *Fuel*, **60**, 643 (1981).
16. P. C. Painter, S. M. Rimmer, R. N. Snyder et A. Davis, *Applied Spectrosc.* **35**, 102 (1981).
17. R. Bosman, *Fuel*, **62**, 1009 (1983).
18. J. P. Durand, *Industrie Minérale* **13** (1980).
19. G. Gonzalez, *Industrie Minérale* **37** (1980).
20. P. C. Painter et M. M. Coleman, *Note Digilab no. 35*, 1980.
21. M. Barthelemy, *Travaux non publiés*, 1984.
22. D. Montgomery et D. Defoggi, *Light Metal*, **15** (1983).
23. H. O. Connor et F. Bagliani, *J. Appl. Cryst.* **9** (1976).
24. J. P. Durand, P. Gavigio, J. F. Gonzales et R. Monteau, *Rapport du 5 ième Congrès Européen de Sédimentologie* (Marseille, 1984).
25. G. Mille, M. Mulyono, M. Guiliano, J. Kister et H. Dou, *Analysis* **19**, 13, 10 (1985).

We report in this work quantitative analysis results concerning mineral matter in Gardanne coals (France) using FTIR spectroscopy. The low temperature ashes (LTA) are analysed by successive spectral subtractions of reference minerals which are before identified by X-ray diffraction.

A preliminary study of several mineral mixtures is reported.

The importance of the samples preparation and of the grinding is clearly shown as the possibilities and the limits of the FTIR method.

The use of local minerals (clays, calcite/dolomite) allow us to analyse various LTA samples of Gardanne coals.

These preliminary results will be useful for a further study of Gardanne coal basin in relation with low temperature combustion process involving partial trapping of SO<sub>2</sub> as sulfate.

**KEY WORDS:** Coal, FTIR spectroscopy, low temperature ashes, X-ray diffraction, mineral matter.