

Analyse thermique différentielle : application au problème des carbonates

Autor(en): **Nicolet, J.-P. / Vernet, J.-P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **69 (1965-1967)**

Heft 318

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-275794>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Analyse thermique différentielle : application au problème des carbonates

PAR

J.-P. NICOLET et J.-P. VERNET¹

Laboratoire des argiles, Universités de Lausanne et Genève

INTRODUCTION

L'analyse thermique différentielle étant une technique couramment utilisée dans les laboratoires de minéralogie et particulièrement dans ceux d'entre eux qui sont spécialisés dans l'étude des minéraux argileux, un appareil de routine a été constitué à l'aide d'appareils acquis pour d'autres études, et c'est donc sans nouvelles dépenses que ce montage put être réalisé.

Les laboratoires utilisant un appareil d'analyse thermique différentielle le construisent généralement eux-mêmes, soit pour des raisons théoriques, soit pour des raisons financières. Il est évident que tous ces appareils diffèrent les uns des autres et qu'il est nécessaire de les étalonner afin de connaître le degré de reproductibilité des mesures et leur degré de sensibilité. On utilise couramment dans ce but des mélanges en proportions connues, de calcite et de dolomite. M. le professeur WOODTLI a chargé l'un des auteurs (J.-P. NICOLET) de ce travail.

Cette note nous permet de décrire l'installation d'analyse thermique différentielle montée au laboratoire des argiles, d'en indiquer la sensibilité et la fidélité, et d'exposer les limites de son application au problème particulier de la détermination quantitative de la teneur en dolomie d'un calcaire.

PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Rappelons sommairement le principe de cette méthode :

En élevant graduellement la température d'une substance cristalline non inerte, il peut se produire toute une série de réactions telles que la déshydratation, l'oxydation, la réduction, la déshydroxylation, le changement de phase cristalline, etc. Ces phénomènes produisent ou absorbent de la chaleur. Dans le premier cas, ils sont appelés exothermiques

¹Travail réalisé avec l'aide du Fonds national de la Recherche scientifique.

et endothermiques dans le second. Ils se traduisent donc par des variations plus ou moins brèves de la force électromotrice du thermocouple plongé dans la substance non inerte. Ces variations sont enregistrées et caractérisent les différents minéraux.

L'analyse thermique différentielle donne des déterminations minéralogiques, qui ne sont, à part des cas particuliers, pas aussi spécifiques que l'analyse aux rayons X. L'A.T.D. est donc le type même d'une méthode de complément.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le four est un four Chenevard-Joumier CT5HT, à cycle thermique imposé, muni de son propre bloc programme à réglage thermostatique « tout ou rien ». Sa montée en température est de l'ordre de 5 degrés par minute.

La canne de mesure est un tube en pyrostea échancré à son extrémité pour recevoir un bloc porte-échantillon carré en nickel. Ce bloc est du modèle décrit par GRIM et ROWLAND (1944) par sa forme et D'ARENS (1951) par ses dimensions. Celles-ci sont les suivantes : 40 mm de côté, 20 mm de hauteur, les creusets ont 10 mm de diamètre et 15 mm de profondeur ; ils sont situés aux quatre angles du bloc, à 5 mm de chacun des côtés. A mi-hauteur du creuset un petit trou a été percé pour permettre l'introduction du thermocouple. Ce dispositif a l'avantage d'autoriser la compression en deux temps de la poudre sans risquer d'endommager le thermocouple. On remplit d'abord le creuset jusqu'à mi-hauteur et l'on tasse, puis le thermocouple est introduit et centré. La seconde moitié du creuset reçoit alors sa poudre qui peut être comprimée de la même façon que précédemment à l'aide d'un cylindre de fer au diamètre *ad hoc*.

Ce qui distingue notre bloc de ceux des auteurs susmentionnés, c'est le fait que nous avons foré au centre de sa face supérieure un cinquième trou de 5 mm de diamètre et de profondeur qui reçoit une longue tige coudée de nickel. Cette barre permet la mise à la terre de l'ensemble, car partant du bloc elle traverse tout le tube de pyrostea. Sur celle-ci est enfilée une série de cylindres de même céramique percés de 6 trous. Dans ces trous coulissent les thermocouples qui sont de ce fait isolés les uns des autres et suspendus au centre du dispositif. Ils peuvent ainsi être retirés et introduits individuellement et à n'importe quel moment sans risque de perturbation.

A la sortie de la canne de mesure, la barre de nickel et les gaines inox de blindage des thermocouples sont reliées entre elles et mises à la terre. Il est en effet apparu indispensable de réaliser une bonne mise à la terre de tout le dispositif. Les thermocouples utilisés sont vendus dans le commerce sous le nom de « thermocoax ». Ils sont constitués par une

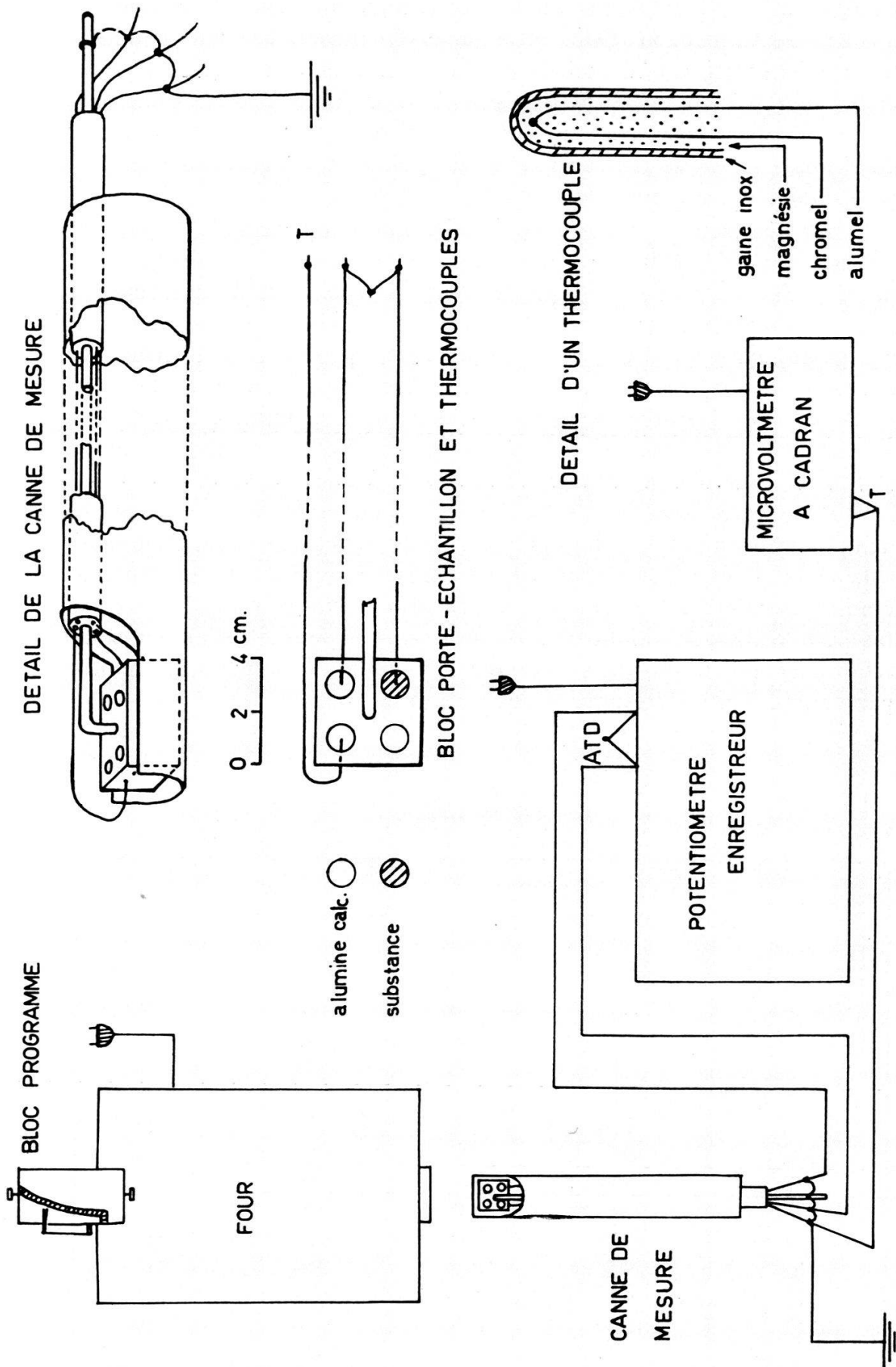


Fig. 1. — Schéma de l'installation d'ATD

gaine en alliage inoxydable qui les protège mécaniquement, chimiquement et électriquement. Dans cette gaine se trouvent les deux conducteurs de chromel et d'alumel du couple dont le diamètre est de l'ordre de 0,2 mm. Ces conducteurs sont isolés l'un de l'autre et de la gaine par un isolant réfractaire (magnésie). Le diamètre extérieur de la gaine est de 1 mm. Un câble d'extension blindé permet d'éloigner du four les connexions des appareils de mesures.

Trois des creusets du bloc porte-échantillon sont remplis d'alumine calcinée qui est la substance inerte de référence que nous utilisons. Un de ces trois creusets ne reçoit pas de thermocouple. Il est là uniquement pour équilibrer thermiquement le bloc. De son voisin sort un thermocouple qui, connecté à un microvoltmètre (Philips GM 6020), permet de connaître la température du bloc porte-échantillon. Grâce à un tableau de conversion, la force électromotrice exprimée en millivolts peut être rapidement transformée en degrés centigrades. La température est ainsi connue et peut être reportée à tout moment sur la courbe d'A.T.D.

Le thermogramme d'A.T.D. est obtenu en montant en opposition deux thermocouples dont l'un plonge dans le troisième creuset d'alumine calcinée et l'autre dans le quatrième creuset rempli de la substance à étudier. Les deux fils de chromel des thermocouples sont soudés ensemble pour réaliser le montage en opposition. Les deux fils d'alumel sont reliés à un potentiomètre enregistreur Philips muni d'un boîtier multi-gamme. La figure 1 résume la description qui précède.

Légende de la figure 2

THERMOGRAMME N°	DOLOMITE		CALCITE	
	%	T en °C	%	T en °C
1	—	—	100	946
2	2	788	98	936
3	5	794	95	938
4	10	793	90	941
5	25	771	75	936
6	40	769	60	924
7	50	769	50	954
8	60	770	40	941
9	75	770	25	943
10	90	766	10	936
11	95	753	5	938
12	100	766	—	939



Fig. 2

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES CARBONATES

L'étude des carbonates par l'A.T.D. a été entreprise par de nombreux auteurs, notamment par GRIM et ROWLAND (1942), BECK (1950), GRAF (1952), ROWLAND et BECK (1952), HAUL et HEYSTECK (1952), FÖLDVARI et coll. (1955), BARON et coll. (1956), et MACKENZIE (1957). Dans ce bref exposé, seules les réactions thermiques de la calcite et de la dolomite seront envisagées.

Le thermogramme de la calcite présente un seul pic endothermique dont le maximum se situe entre 860° et 1000° centigrades. KULP et ses collaborateurs (1951), et MACKENZIE (1957), ont montré qu'une granulométrie inférieure à 75 microns pouvait abaisser de 50° la température du maximum du pic et l'élargir. Le grand domaine de variation de température du pic endothermique est dû, pour une grande part, au fait que les auteurs utilisent des appareils d'A.T.D. qui sont tous différents les uns des autres et d'autre part tient au fait que la granulométrie de leur poudre n'a pas toujours été mentionnée.

Le thermogramme de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ est plus complexe, car ce minéral est un carbonate double de Ca et de Mg. Il est aussi très sensible à la présence d'autres cations tel que le Fe qui est fréquemment en remplacement isomorphique dans la dolomite. Ce thermogramme présente théoriquement trois pics, mais le premier se marque par une faible dépression entre 500° et 600° centigrades, qui n'est que rarement décelable. Il correspond, selon les auteurs, au dédoublement du carbonate de Ca et de Mg. Le deuxième pic est caractéristique puisqu'il est dû à la décarbonatation de MgCO_3 , alors que le troisième pic marque la décarbonatation de CaCO_3 , et se confond donc avec celui de la calcite lorsque dolomite et calcite sont mélangées dans l'échantillon. MURRAY et ses collaborateurs (1951) attribuent au deuxième pic endothermique de la dolomite une température de 735° C et montrent que la présence d'autres sels ou d'eau peut, au maximum, élever cette température de 40° et l'abaisser de 235° C. En résumé, le gaz carbonique s'échappe en deux étapes lorsque la dolomite est portée aux températures voulues.

DOSAGE D'UN MÉLANGE CALCITE-DOLOMITE PAR L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, c'est en utilisant un mélange de dolomite et de calcite pures que l'on a voulu déterminer le degré de sensibilité et de reproductibilité de notre installation d'A.T.D.

La calcite choisie pour cet usage est un carbonate de calcium synthétique chimiquement pur qui a passé dans un tamis de 200 *mesh*. Par contre, la dolomite est un minéral naturel, également broyé et tamisé.

Pour étalonner l'appareil, nous avons réalisé une série de mélanges en partant des mêmes stocks de poudres de calcite et de dolomite. Les mélanges effectués ont des pourcentages de 100 %, 98, 95, 90, 75, 60, 50, 40, 25, 10, 5 et 2 % de calcite et des teneurs complémentaires de dolomite. Aux deux extrémités de cette série se trouvent donc des prises de calcite et de dolomite pures.

Nous nous sommes ainsi aperçus que notre installation était capable de mettre en évidence 2 % de dolomite dans un mélange dolomite-calcite (voir fig. 2). La réciproque n'est pas vraie car le pic endothermique de la calcite étant confondu avec le troisième pic de la dolomite, il devient alors difficile de détecter une faible teneur de calcite dans un mélange dolomite-calcite.

La détection des traces d'un des minéraux dans l'autre ne peut donc s'appliquer qu'à la connaissance de faibles teneurs en dolomite dans un calcaire alors que l'on a de la peine à obtenir des pourcentages corrects si l'on a moins de 25 % de calcite dans une dolomite.

La mesure quantitative est basée sur une courbe d'étalonnage et pour établir ces abaques d'étalonnage plusieurs méthodes furent utilisées. La plus simple est la suivante :

Seules les hauteurs des pics du thermogramme sont mesurées ; cette méthode est très simple et rapide, mais imprécise. Nous appelons A la hauteur du deuxième pic endothermique de la dolomite et B la hauteur du troisième pic de la dolomite, qui est d'ailleurs confondu avec l'unique pic de la calcite. Le rapport A/B porté en ordonnée avec, en abscisse, le pourcentage de nos mélanges, nous donne l'abaque 1 (fig. 3), dont l'erreur relative est de $\pm 5\%$.

Pour diminuer la marge d'erreur, il est évidemment préférable de calculer les aires des différents pics des thermogrammes. Cette deuxième méthode s'est révélée d'un usage particulièrement satisfaisant.

Pour calculer la surface des courbes de la dolomite et de la calcite nous avons plusieurs méthodes à disposition. Celle d'entre elles qui est mathématiquement la plus élégante est la mesure des surfaces à l'aide du calcul intégral mais cette manière de faire exige la connaissance de l'équation exacte de la courbe que nous ne connaissons pas à priori. A cet effet il faut choisir plusieurs points sur la courbe et déterminer la valeur algébrique des polynômes passant par ces points. Plus le nombre de points choisis est grand, plus le degré du polynôme sera grand, mais aussi plus grande sera la précision. L'intégration de ces polynômes algébriques se fait terme à terme et est par conséquent aisée. Cette méthode n'a pas été utilisée car la mise en équation de la fonction est laborieuse et dans le cas traité peu précise du fait que le graphe de la dolomite et de la calcite a une caractéristique pointue.

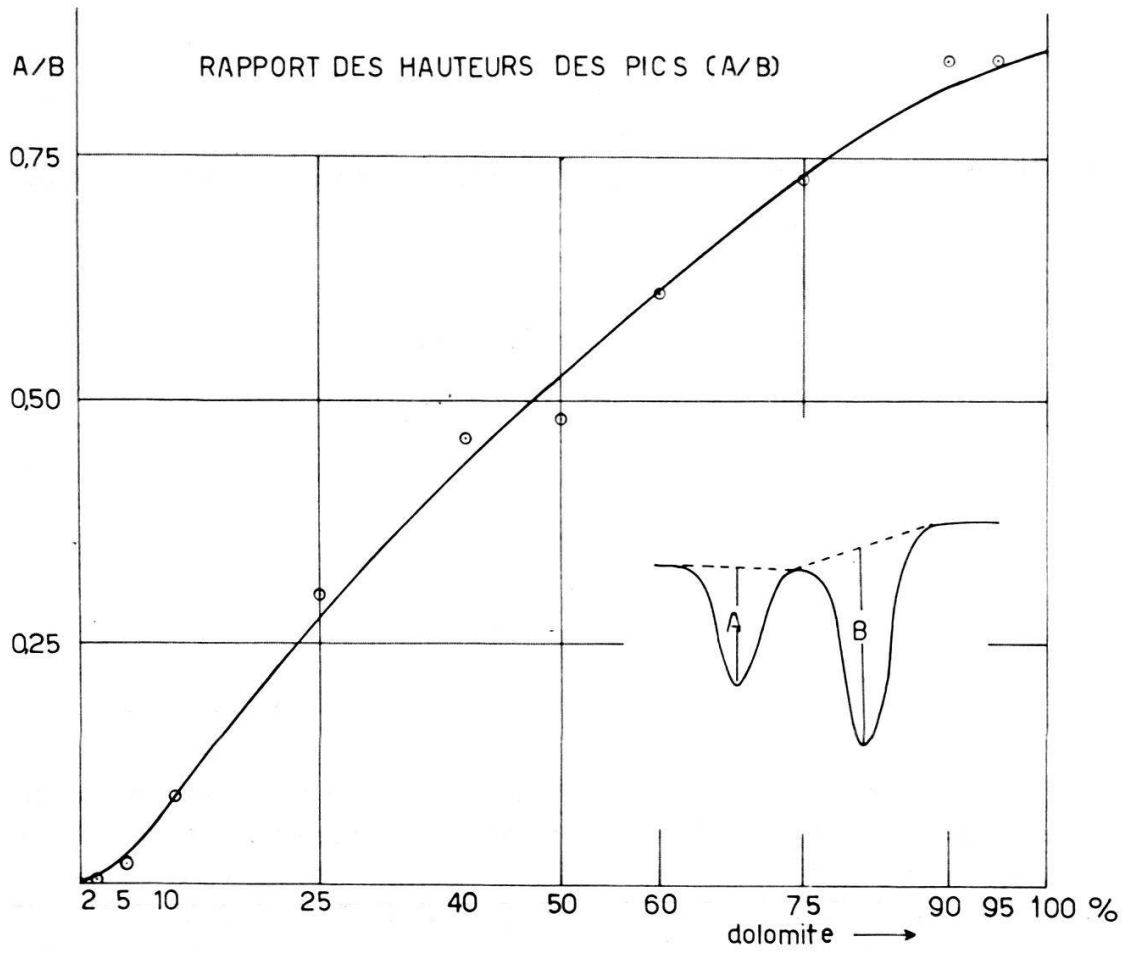


Fig. 3

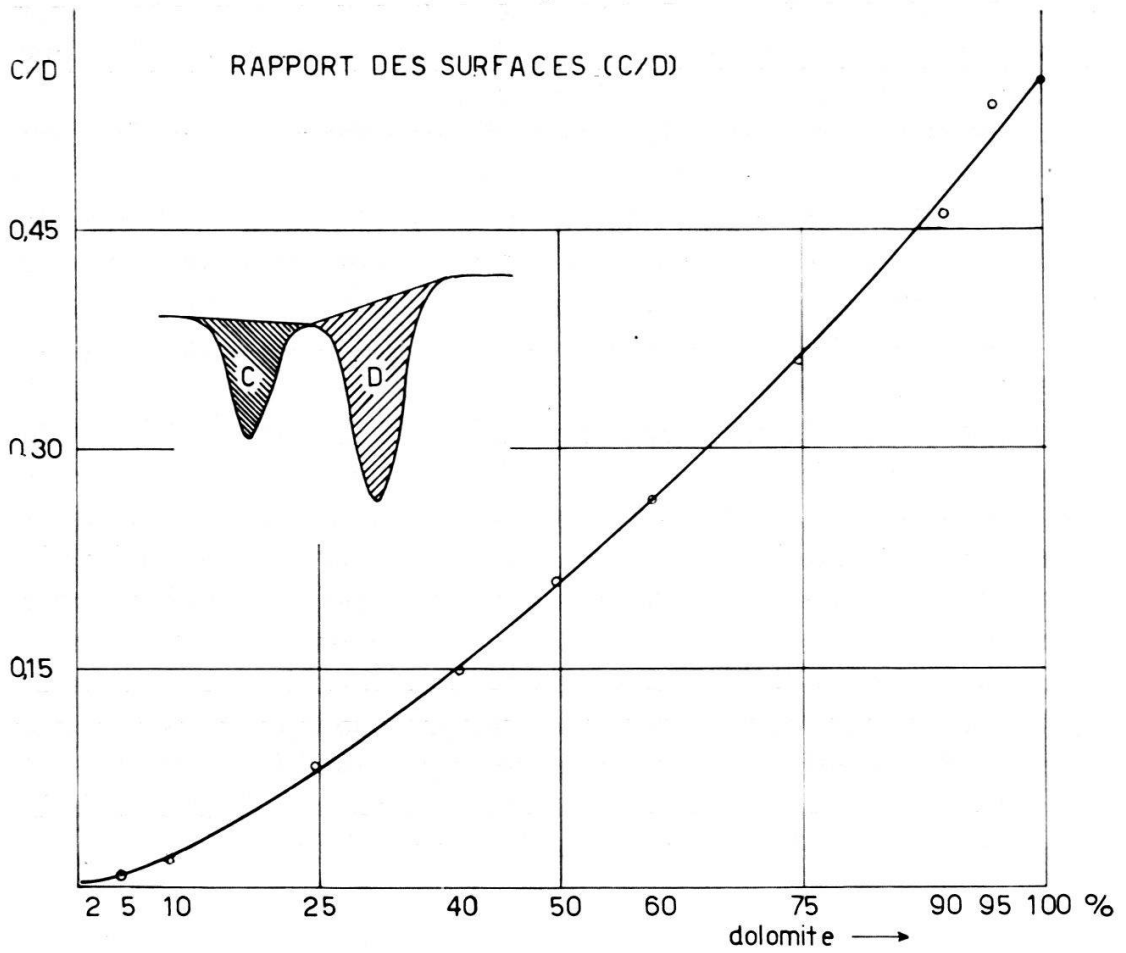


Fig. 4

Une autre méthode fréquemment utilisée consiste à découper notre courbe dans une feuille de papier d'épaisseur constante, à peser cette forme, et à comparer son poids avec celui d'une surface déjà connue et découpée dans un papier de même épaisseur. Le papier sur lequel sont enregistrées nos courbes est trop mince et le poids de la forme devient trop faible pour obtenir une marge d'erreur raisonnable. Pour avoir plus de précision il aurait fallu décalquer ces courbes sur un papier cartonné. Avec une bonne qualité de papier et une balance de précision, l'erreur est de l'ordre de 5-8 %.

La méthode que nous avons préféré utiliser est celle de la mesure des surfaces à l'aide d'un planimètre. Cette façon de faire présente l'avantage d'être rapide tout en étant aussi précise que la seconde des techniques susmentionnées.

L'aire de chaque courbe a été mesurée un certain nombre de fois en centrant l'intégrateur à des endroits différents et en prenant la moyenne des aires trouvées. Rappelons que l'intégrateur mesure des surfaces avec leur signe et par conséquent il faut prendre soin de placer son point fixe en dehors de la surface dont on désire connaître l'aire. Comme vérification nous suivons la courbe une fois dans un sens puis nous refaisons le chemin en sens inverse jusqu'au point de départ ; l'indication donnée par le planimètre doit être égale à zéro. L'erreur propre au planimètre est d'environ 3 %.

On appelle C la surface du deuxième pic endothermique et D celle du troisième pic. On calcule un rapport des aires (C/D) qui, sur le deuxième abaque (fig. 4), est porté en ordonnée alors que le pourcentage en dolomite des mélanges est en abscisse.

Nous estimons que la marge d'erreur obtenue par cette méthode ne dépasse pas 5 %, ce qui est parfaitement satisfaisant, car les calcaires dolomitiques naturels présentent des différences tout aussi importantes. En effet, la forme et l'aire des pics produits par la décarbonatation des minéraux naturels sont fonction de leur cristallinité et de leur substitution isomorphiques.

Lors d'un travail de diplôme effectué il y a quelque temps par J.-D. FAVRE les teneurs en calcite et dolomite d'un certain nombre de roches avaient été examinées et déterminées par d'autres méthodes. Malheureusement ces roches n'étaient pas des calcaires dolomitiques purs, ce qui est un cas un peu différent de celui qui est traité dans ce texte. Cependant, la coïncidence des résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle est bonne dans le cas de trois des quatre échantillons étudiés.

CONCLUSIONS

L'appareil d'analyse thermique différentielle monté au laboratoire des argiles présente une bonne sensibilité puisqu'une teneur de 2 % de dolomite mélangée à 98 % de calcite est détectable sans difficulté.

La reproductibilité des courbes n'est pas aussi bonne, et ceci semble dû au fait que la montée en température du four n'est pas aussi linéaire que nous le désirions. Deux des échantillons ont fait l'objet de plusieurs analyses et la superposition des thermogrammes est satisfaisante, sans plus.

Cet appareil d'analyse thermique différentielle est donc un bon appareil de routine d'un maniement simple et sans défaillance. Sa sensibilité est très bonne, mais sa fidélité l'est moins.

OUVRAGES CITÉS

- ARENS, P. L. 1951. — D.T.A. of clays. Dissertation, Wageningen.
- BARON et coll. 1956. — Analyse thermique différentielle. Appareillage et possibilités d'identification des minéraux argileux et des carbonates naturels. *IFP XI*, n° 6, 818-830.
- BECK, C. V. 1950. — D.T.A. curves of carbonate minerals. *Amer. Miner.* 35, 985.
- FÖLDVÁRI et coll. 1955. — Facteurs de la décomposition thermique des dolomites. *Acta Geol. Hungaria.* III, 16.
- GRAF, D. 1952. — Preliminary report on the variations in differential thermal curves of dolomites. *Amer. Miner.* 37, 1.
- GRIM, R. E. et ROWLAND, R. A. 1942. — Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *Amer. Miner.* 27, n° 11, 746-762.
- HAUL, R. A. W. et HEYSTECK, H. 1952. — Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. *Amer. Miner.* 37, nos 3-4, 166.
- KULP, J. L., KENT, P. et KERR, P. F. 1949. — D.T.A. of Ca-Mg-Fe minerals. *Amer. Miner.* 36, 643-670.
- MAKENZIE, R. C. 1957. — Differential thermal investigation of clay. *Miner. Soc. London*,
- MURRAY, J. A., FISHER, H. C. et SHADE, R. W. 1950. — D.T.A. of limestones. Paper read at 32nd Annual Convention of the National Lime Association, Hot Springs, Virginia, U.S.A.
- ROWLAND, R. A. et BECK, C. V. 1952. — Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. *Amer. Miner.* 37, 76.

Manuscrit reçu le 1^{er} mars 1965.