

Le charbon comme source de Béryllium,

par J. JEDWAB,

Chercheur agrégé de l'Institut Interuniversitaire
des Sciences Nucléaires.

« Dans la mesure où la consommation du béryllium augmente continuellement et les réserves actuelles s'épuisent, il faudra nécessairement trouver des ressources nouvelles par des voies scientifiques. »

Cette phrase est extraite d'une récente publication (WARNER, HOLSER, WILMARTH et CAMERON, 1959) rendant compte d'une recherche systématique des sources « non-pegmatitiques » possibles de béryllium aux États-Unis. Elle explique suffisamment la floraison actuelle des publications consacrées à tous les aspects géologiques et extractifs de ce métal rare.

Il est très vraisemblable en effet que l'on assiste dans les prochaines années à une augmentation de la demande, provenant principalement des industries nucléaire, aéro- et astronautique. Il est bon d'étudier dès à présent toutes les sources possibles de béryllium, mêmes celles qui ne sont pas économiques suivant les normes actuellement en vigueur. Et comme ces sources ne semblent pas très nombreuses, chaque indice favorable mérite l'attention.

Une de ces sources possibles est représentée par les charbons : on possède depuis longtemps quelques indications sur des charbons relativement riches en béryllium, et chaque recherche entreprise sur une base un peu systématique a toujours contribué à augmenter les signes encourageants.

Mais s'il est vrai que de nombreux travaux de géochimie pure aient été consacrés aux éléments rares dans les charbons, et au béryllium en particulier, l'utilisation éventuelle des cendres comme minerai de ce dernier métal n'a encore été envisagée que par de rares auteurs. L'expérience acquise dans l'extraction du germanium des suies ou goudrons de charbon permet cependant de considérer les résidus de combustion comme des minerais possibles, sous réserve de certaines conditions : rareté des autres sources, teneur de départ raisonnablement élevée, procédé d'extraction économique.

Nous avons tenté de réunir dans la présente note les données positives les plus importantes sur la concentration du béryllium dans les charbons sans prétendre à un traitement exhaustif de la question. Telles quelles, ces données nous autorisent à mettre le béryllium sur le même pied que le germanium dans les charbons, en ce qui concerne la répartition et les teneurs. Ceux qui voudraient aller plus loin dans l'étude des éléments rares des charbons pourront se servir de la précieuse bibliographie réunie par LEUTWEIN et RÖSLER (1956).

1932-1933 : Goldschmidt et Peters.

Dans des recherches systématiques sur la géochimie du germanium, du béryllium et des charbons en général, ces auteurs montrent que toute une série d'éléments sont enrichis dans les charbons, comparativement aux moyennes dans les autres matériaux terrestres. Du fait que ces éléments appartiennent à des groupes chimiques très différents, des processus également très différents doivent avoir présidé à leur concentration. Ces processus agissent pendant la vie de la plante, pendant la putréfaction, pendant et après la houillification, par l'action des eaux circulantes.

Si l'on compare la composition chimique minérale des plantes actuelles (abstraction faite, mais c'est difficile, des variations spécifiques ou génériques) à celle des charbons, on constate dans ces derniers un appauvrissement en éléments les plus solubles : alcalins et alcalino-terreux.

Élément.	%	%	%
	dans les cendres d'un hêtre actuel.	dans les cendres d'une tourbe.	dans les cendres d'un charbon (Ruhr).
Mg O	11,83	4,97	1,7
Ca O	28,85	6,96	1,8
(Na + K) ₂ O	32,87	2,31	4,8

L'enrichissement relatif des éléments mineurs dû à l'extraction des éléments solubles peut être égal à vingt fois les concentrations initiales.

L'extraction des éléments apportés par les eaux peut se faire suivant les mécanismes suivants : adsorption, réduction, basification, précipitation par les composés sulfurés.

Les auteurs remarquent la dépendance directe de la richesse en éléments rares de la teneur en cendre : plus un charbon est pauvre en cendre, plus la teneur en certains éléments rares dans celle-ci est élevée. A titre d'exemple, ils donnent une série d'analyses de charbons silésiens :

Matériel analysé.	% cendre.	% Ge.	% Be.
Charbon	1,6	0,2	0,1-1
Charbon	2,0	0,1-0,01	0,01-0,1
Charbon	4,3	0,05	0,1
Charbon	14,1	0,01	0,1-0,01
Charbon	27,5	0,001-0,01	0,01
Schiste argileux	84,3	0,001	0,001

De plus, ils notent la dépendance de la richesse en éléments rares de la nature des constituants des charbons : les vitrains sont les plus riches.

1936 : Silberminz et Rusanov.

Dans un premier travail systématique, les auteurs avaient recherché le germanium dans plus de 600 échantillons de charbons russes. Les mêmes échantillons analysés pour béryllium ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Les charbons riches en Be sont rares.

Les fortes teneurs en Be (et en Ge et V) se rencontrent dans les charbons les plus pauvres en cendres :

Charbons analysés.	Nombre d'analyses.	% cendre moyenne.	Be ppm.
Donetz	11	3,34	100-1.000
Donetz	126	5,28	10-100
Donetz	150	6,74	0-10
Autres bassins	4	4,3	100-1.000
Autres bassins	27	10,9	10-100
Autres bassins	47	15,4	0-10

Dans le bassin du Donetz où l'on a pu faire intervenir la variable régionale, les teneurs en Be (et en Ge) décroissent de la périphérie vers le centre du bassin : les moyennes passent de 15 à 4 ppm (dans le charbon).

1944 : Gibson et Selvig.

Ce travail constitue une revue de ce que l'on connaissait à cette date sur la concentration de 25 éléments rares dans les charbons du monde entier. Les auteurs concluent au peu d'intérêt économique de ces matières comme sources d'éléments rares, sauf en ce qui concerne le germanium.

1946 : Fleischer et Cameron.

Dans une étude générale sur la géochimie et les sources de béryllium, les auteurs recommandent d'étudier, à part les pegmatites granitiques, les roches du métamorphisme de contact, les intrusions alcalines, les charbons et les bauxites.

1947 : Lopez de Azcona et Puig.

Des études de caractère régional révèlent la présence très fréquente du béryllium dans des charbons d'Espagne.

1950 : Horton et Aubrey.

Les auteurs se sont assigné comme but d'étudier le comportement des éléments minéraux non lavables (cendre inhérente), lors du fractionnement aux liqueurs denses de trois charbons provenant d'une même couche.

L'étude a été conduite sur des fractions de vitrain pur (contrôlées au microscope). De plus, les auteurs ont établi des courbes théoriques de distribution d'un élément rare pour les différentes densités :

1° dans les cendres, en les supposant constituées uniquement de cendre inhérente, ou polluées par de la cendre extérieure dans des proportions de $1/4$, $1/2$, $3/4$;

2° dans les charbons, en supposant que leur cendre contient $1/10$, $1/4$, $1/2$, $1/1$ de cendre extérieure.

En comparant les courbes théoriques aux courbes effectivement observées, on a pu distinguer trois groupes d'éléments :

Éléments liés principalement à la matière organique (fractions de vitrain les plus légères) : Sb, Be, B, Cr, Ga, Ge, Ti, V (Pb).

Éléments liés principalement à la matière inorganique (fractions de vitrain les plus lourdes) : Mn, P, Sn (Pb).

Éléments se retrouvant indifféremment dans toutes les fractions : Co, Cu, Mo, Ni, Zn, Zr.

Les teneurs en béryllium trouvées ne dépassent pas 2 ppm dans le charbon. Les cendres en contiennent de 50 à 110 ppm. Une fraction de vitrain léger en contenait 700 ppm.

1952 : Katchenkov.

L'auteur rappelle les processus primordiaux de concentration des éléments rares dans les charbons énoncés par GOLDSCHMIDT et PETERS, et ajoute les remarques suivantes : certains éléments minéraux des pétroles montrent une affinité marquée pour des fractions chimiques définies (fraction acide : extraite à l'alcool benzylique; fraction neutre : extraite à l'éther de pétrole et au benzène). Le rapport des fractions, caractéristique pour un pétrole donné, pourrait expliquer certaines fortes teneurs en vanadium, que l'on observe dans des charbons russes. (L'étude des charbons par extraction est couramment pratiquée dans les laboratoires de recherche. Il ne semble pas cependant que l'on ait approfondi la question de l'extraction des éléments minéraux et des composés organo-métalliques. Cette méthode permettrait peut-être d'éclairer tant soit peu le problème de l'enrichissement du Be et du Ge dans les fractions les plus légères des charbons. J. J.)

1953 : Headlee.

L'auteur estime que la récupération du germanium des minerais de zinc est incapable de répondre à l'augmentation de la demande. Il est donc nécessaire de se tourner vers d'autres sources, notamment les charbons.

Dans 35 échantillons moyens provenant de 16 couches de charbons nord-américains, il a découvert des concentrations notables des éléments suivants (dans les cendres) :

Al Fe Ti Be Co Cu Mo Ni P V W : concentrés de 1 à 10 fois par rapport à l'écorce terrestre;

Li Sr Ba Ag As Bi B Ga Ge Hg La Pb Sn Zn Zr : concentrés de 10 à 185 fois par rapport à l'écorce terrestre.

Plusieurs des éléments énumérés pourraient être récupérés dans un processus complexe où l'extraction du germanium supporterait le principal des frais.

Un acheteur éventuel de cendre à germanium proposait un prix de doll. U.S. 75.— la tonne de cendre à 0,2 % Ge.

Les essais d'enrichissement de charbons à Ge montrent qu'il n'est pas possible à l'heure actuelle d'extraire ces charbons spécialement pour l'élément rare : on doit se tourner vers les résidus des centrales thermiques. La limite de rentabilité actuelle est de 0,05 % Ge, mais elle pourra être fortement abaissée par la découverte prévisible de procédés d'extraction meilleurs.

1953 : Otte.

Des charbons ouest-allemands, paléozoïques et wealdiens, ont été fractionnés aux liqueurs denses et analysés pour 15 éléments mineurs. Une étude pétrographique approfondie des échantillons a permis d'évaluer les proportions des divers constituants des charbons étudiés.

Les régularités suivantes ont été observées :

Éléments liés aux fractions légères ($d < 1,4$: vitrite et clarite) : Ga Be Ge V Ni Zr Cr;

Éléments liés à toutes les fractions (vitrite, clarite, fusite et durite) : Ti Cu Mo;

Élément nettement lié à la fraction la plus dense : Mn;

Éléments ne montrant pas d'affinité nette : Co Pb Zn Sb Sn.

Les charbons paléozoïques contiennent un plus grand nombre d'éléments différents que les charbons wealdiens, et plus spécialement Pb Zn Sb Sn. Ce sont précisément les éléments des minéralisations primaires ouest-allemandes.

Les teneurs maxima trouvées pour le béryllium se trouvent dans un charbon wealdien d'Obernkirchen : 0,1 % dans la cendre, soit 0,002 % dans le charbon.

Après avoir discuté les processus d'enrichissement énoncés par GOLDSCHMIDT et PETERS, l'auteur fait d'intéressantes remarques : les teneurs en éléments rares, recalculées pour le poids du charbon total, diminuent généralement d'une puissance de 10. Si l'on admet (avec TEICHMUELLER) que, lors de la houillification, la compaction verticale des plantes originelles est d'environ 7/1, les teneurs diminuent encore de près d'une puissance. Les teneurs en éléments rares sont alors d'un ordre de grandeur comparable à celles des plantes actuelles (et à leurs concentrations dans l'écorce terrestre). Il n'est donc pas

nécessaire de faire appel à des processus spéciaux d'enrichissement pour expliquer les fortes teneurs de certains éléments rares dans les cendres de charbons.

1955 : Krauskopf.

Une discussion générale des principes régissant la distribution d'éléments rares, dont le béryllium, dans les roches sédimentaires ne permet cependant pas de décider quels sont les processus d'enrichissement des éléments dans les matières organiques fossiles, tels que le vanadium et le molybdène dans les schistes noirs et le germanium dans les charbons. (« In summary, a discussion of the role of organic processes in the enrichment of trace elements in sediments goes little beyond an enumeration of possible processes and a tabulation of geologic occurrences.»)

1955 : Stadnichenko, Zubovic et Sheffey.

Nous ne possédons à l'heure actuelle qu'un résumé du travail dont la publication complète est annoncée. Les données suivantes sont extraites de ce résumé :

Plus de 1.200 échantillons de cendres de charbons provenant des États-Unis ont été analysés pour béryllium. Dans 95 % des cas, cet élément était présent en quantités décelables (limite de sensibilité : 1 ppm). La teneur moyenne de l'ensemble analysé est de 45 ppm, c'est-à-dire plus de 20 fois le clarke de l'écorce terrestre (= 2 ppm d'après SANDELL).

Des différences régionales ont été observées : la Province Intérieure est la plus riche, avec une teneur moyenne de 52 ppm. Certains échantillons contiennent jusqu'à 400 ppm. La Province des Montagnes Rocheuses est la plus pauvre, avec une teneur moyenne de 8 ppm.

Deux échantillons de charbons à basse teneur en cendre provenant du Kentucky oriental contenaient 1.700 ppm de Be, soit 140 ppm dans le charbon.

1956 : Leutwein et Rösler.

Ce travail que nous avons déjà eu l'occasion de citer est un des plus importants pour le sujet qui nous occupe, tant par la masse des données analytiques (21 éléments mineurs recherchés

dans plus de 1.000 échantillons de charbons est-allemands) que par le nombre et la nature des variables prises en considération (géologie, paléogéographie, stratigraphie fine, teneurs en cendre, etc.).

Il est difficile de le résumer sans le trahir sur l'un ou l'autre point. Essayons cependant d'en extraire quelques données importantes pour notre propos :

L'âge géologique des charbons a une importance très grande pour la teneur en éléments mineurs : les charbons du Westphalien B et D et ceux du Mésozoïque sont les plus riches.

Les charbons d'un bassin déterminé montrent des variations régionales assez semblables à celles décrites par SILBERMINZ et RUSANOV.

Les auteurs ont pu distinguer quatre groupes d'éléments, d'après les relations avec les teneurs en cendre et les fractionnements par densité :

Éléments presque exclusivement liés à la matière organique :
Ge Be Zr Cr (Cu);

Éléments principalement liés à la matière organique :
Cu Pb Zn Ag As Ni Mo Sb (Sn Ga V Be);

Éléments principalement liés à la matière inorganique :
Ga Co V (Sn B Li Ti);

Éléments exclusivement liés à la matière inorganique :
Mn Sr Ba.

Les teneurs maxima de béryllium observées se trouvent dans le Westphalien B et D de Zwickau et Oelsnitz. Elles montent à 4.000 ppm à Zwickau (soit 40 ppm dans le charbon). Une moyenne calculée sur 134 analyses de charbons de Zwickau donne 310 ppm dans les cendres et 26 ppm dans les charbons.

1958 : Norton, Griffiths et Wilmarth.

1958 : Nininger.

La « Seconde Conférence internationale des Nations Unies pour les applications pacifiques de l'énergie atomique » s'est très peu occupée des ressources en béryllium.

NININGER remarque que de toutes les matières premières nucléaires, ce sont les réserves de ce métal qui sont les plus faibles. Les réserves de minerai à 1 % de béryl en cristaux

centimétriques (extraits à la main) reconnues aux États-Unis contiennent 360 tonnes de métal, soit la consommation annuelle approximative de ce pays.

Les trois autres auteurs prévoient une consommation accrue du béryllium, à condition que les prix, réserves et procédés d'extraction soient plus favorables.

L'étude scientifique des sources non-pegmatitiques pourrait également améliorer la situation des réserves.

1959 : Warner, Holser, Wilmarth et Cameron.

Les auteurs étudient dans une importante partie générale la géochimie et la minéralogie du béryllium, ainsi que ses propriétés, usages, production et chimie analytique. Quelques analyses de charbons nord-américains sont données, avec des teneurs maxima de 100 ppm dans les cendres d'un charbon de Virginie.

Les travaux de STADNICHENKO, ZUBOVIC et SHEFFEY et de LEUTWEIN et RÖSLER n'étaient apparemment pas connus des auteurs, car le manuscrit semble avoir été complété en 1956.

Dans une partie spéciale beaucoup plus étendue, les auteurs examinent les résultats de leur important travail de géologie et minéralogie de terrain, ainsi que des nombreuses analyses pour béryllium effectuées sur les matériaux spécialement récoltés dans toutes les régions supposées favorables des États-Unis. Un effort spécial a été porté sur les gîtes pyrométasomatiques et de contact (à helvite), avec un succès certain.

CONCLUSIONS.

Si nous examinons les données rassemblées ci-dessus, nous pouvons déjà tirer quelques conclusions qui serviront de guides dans les recherches ultérieures :

Il existe des charbons à concentrations notables de béryllium.

Les charbons les plus riches en béryllium sont les plus pauvres en cendre. La liaison avec la matière organique semble vraisemblable. Si cette relation se vérifie, elle pourrait peut-être donner lieu à des procédés d'extraction du béryllium évitant la calcination.

Dans tous les cas où l'on a pu étudier le comportement de plusieurs éléments, on a observé une similitude dans celui du

béryllium et du germanium : ils se retrouvent toujours ensemble dans un même groupe.

Les teneurs auxquelles on peut s'attendre sont de l'ordre de 100 à 1.000 ppm dans les charbons riches. Dans des cas très exceptionnels, on pourra observer des teneurs de 1.000 à 4.000 ppm.

La diversité des pays où l'on a pu trouver des charbons à béryllium, dans des régions sans minéralisation de béryl reconnue, montre que les recherches peuvent être conduites dans des pays dépourvus de manifestations granitiques ou péri-granitiques. Les phénomènes de concentration par compaction naturelle et calcination technique sont généralement suffisants pour expliquer les fortes teneurs observées.

Les prix et tendances du germanium et du béryllium-métal étant approximativement les mêmes, et les charbons les plus favorables pour l'un des métaux l'étant également pour l'autre, il est possible d'envisager l'extraction des deux éléments à partir des mêmes matériaux.

BIBLIOGRAPHIE.

- FLEISCHER, M. and CAMERON, E. N., U. S. Geol. Survey Trace Elements Investig. Rept. 29 (*U.S.A.E.C.*, Tech. Inf. Serv., 1946, 27 p.), cités par WARNER et al.
- GIBSON, F. H. and SELVIG, W. A., Rare and uncommon elements in coal. (*U. S. B. of Mines*, Tech. Paper n° 669, 1944.)
- GOLDSCHMIDT, V. M. und PETERS, C., Zur Geochemie des Berylliums. (*Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, Math.-Phys. Kl., 1932, pp. 360-376.)
- Ueber die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. (*Ibid.*, 1933, pp. 371-387.)
- HEADLEE, A. J. W., Germanium and other elements in coal and the possibility of their recovery. (*Mining Eng.*, 1953, 5, pp. 1011-1014.)
- HORTON, L. and AUBREY, K. V., The distribution of minor elements in vitrain : Three vitrains from the Barnsley Seam. (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1950, 69, pp. S 41-S 48.)
- KATCHENKOV, S. M., Sur quelques régularités dans l'enrichissement des éléments chimiques dans les pétroles et les charbons (en russe). (*C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1952, 86, pp. 805-808.)
- KRAUSKOPF, K. B., Sedimentary deposits of rare metals. (*Econ. Geol. 50th Annivers. Vol.*, 1955, pp. 411-463.)
- LEUTWEIN, F. und RÖSLER, H. J., Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. (*Freib. Forschungshft.*, 1956, C 19, 196 p.)

- LOPEZ DE AZCONA, J. M. et PUIG, A. C., Investigation de elementos exiguos en cenizas de carbonos minerales asturianos. (*Bol. Inst. Geol. y Min. Esp.*, 1947, 60, pp. 393-400.)
- NININGER, R. D., Geologic distribution of nuclear raw materials. (*Peaceful Uses of At. Energy Proc. 2d Intern. Conf. Geneva*, 1958, vol. 2, p. 7-10.)
- NORTON, J. J., GRIFFITS, W. R. and WILMARTH, V. R., Geology and resources of beryllium in the United States. (*Ibid.*, vol. 2, p. 21-34.)
- OTTE, M. U., Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. (*Chemie d. Erde*, 1953, 16, pp. 239-294.)
- SILBERMINZ, W. A. and RUSANOV, A. K., On the occurrence of beryllium in fossil coals. (*C. R. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1936, 2, pp. 27-31.)
- STADNICHENKO, T., ZUBOVIC, P. and SHEFFEY, N. B., Beryllium in the ash of american coals. (*Bull. Geol. Soc. Am.*, 1956, 67, n° 12, part 2, p. 1735.)
- WARNER, L. A., HOLSER, W. T., WILMARTH, V. R. and CAMERON E. N., Occurrence of nonpegmatite beryllium in the United States. (*U.S.G.S.*, Prof. Paper n° 318, 1959, 198 p.)
-