

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira- Bejaia



Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Mémoire de Magister

Présenté par

M^{me} NASRI-MOUSSAOUI Fadila

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie

Option : Chimie et Environnement

Thème

*Étude comparative des minerais de phosphate naturels noir et beige de
la région de Djebel Onk (Tébessa).*

Soutenu le **20/10/2011**, devant le jury composé de :

M^r Moussa KERKAR , Professeur, Université de Bejaia	Président
M^r Mohamed BOUNOUALA , Professeur, Université d'Annaba	Examineur
M^r Hamid BOUKERROUI , Maitre de Conférences A, Université de Bejaia	Examineur
M^r Nacer BEZZI , Maitre de Conférences A, Université de Bejaia	Rapporteur

2010-2011

Résumé

L'Algérie avec les gisements de Djebel Onk, dispose des réserves importantes en phosphate. La production annuelle actuelle est d'environ 2.3 à 2.5 millions de tonnes de minerai titrant de 25 à 26% de P_2O_5 . L'horizon productif est constitué par des phosphates de couleur claire (brun-beige) ou par des phosphates sombres (gris-noir). Ces teintes sombres sont liées en partie à l'existence de composés organiques attestant que la couche phosphatée n'a pas subi d'altérations météoriques importantes et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation. Cependant, la présence de cette matière organique dans le phosphate noir influe considérablement sur les rendements en phosphate, en raison de la formation des mousses en quantités importantes. Dans ce cadre, des études détaillées sont nécessaires pour mieux appréhender les caractéristiques physico-chimiques et pétro-minéralogiques, en vue de définir un plan d'exploitation approprié. A cet effet, nous nous sommes intéressés à une étude comparative entre ces deux minerais (beige et noir) de façon à mieux appréhender leur comportement minéralogique, chimique, granulométrique et thermique. Cette étude est basée sur une caractérisation par différentes techniques d'analyses qualitatives et quantitatives (DRX, IR, ATD-ATG, MEB, BET, CG-MS, HPLC...etc.). L'étude a été appliquée sur les phosphates bruts et ceux des fractions granulométriques (< 40, +40-500 et >500) μm . Les résultats obtenus ont montré des différences appréciables entre les deux minerais.

Mots-clés : Phosphate noir et beige, environnement, minéralogie, chimie, caractérisation, analyses.

Abstract

Algeria with the layers of Djebel Onk, has the important phosphate reserves. The current annual production is approximately 2.3 to 2.5 million tons of titrating ore from 25 to 26% of P_2O_5 . The productive horizon is consisted by phosphates of clear color (brown-beige) or dark phosphates (gray-black). These dark colors are partly related to the existence of organic compounds attesting that the phosphatic layer did not undergo important meteoric deteriorations and that it was protected from the phenomena of oxidation. However, the presence of this organic matter in black phosphate influences the phosphate yields considerably, because of the formation of foams in significant amounts. Within this framework, detailed studies are necessary to better apprehend the physicochemical and pétro-mineralogical characteristics, in order to define a suitable plan of exploitation. For this purpose, we were interested in a comparative study between these two ores (beige and black) in order to better apprehend their behavior mineralogical, chemical, granulometric and thermal. This study is based on a characterization by various techniques of qualitative analyzes and quantitative (DRX, IR, ATD-ATG, MEB, BET, CG-MS, HPLC... etc). The study was applied to rough phosphates and those of the particle shapes (< 40, +40-500 and >500) μm . The results obtained showed appreciable differences between the two ores.

Key words: Phosphates black and beige, environment, mineralogy, chemistry characterization, analyzes.

ملخص :

تحتوي الجزائر على ثروات طبيعية هائلة من الفوسفات في منطقة جبل عنق، حيث يقدر الإنتاج السنوي حاليا حوالي 2.3 إلى 2.5 مليون طن من هذه الثروة التي تحتوي على 25 إلى 26 % من P_2O_5

يوجد نوعان من الفوسفات الأول ذو اللون الفاتح و الثاني رمادي أسود. هذه الأنواع والألوان لها علاقة بوجود مادة عضوية التي تؤثر على نسبة تواجد الفوسفات لذلك توجب دراسات دقيقة للتعرف على الخصائص الفيزيائية – الكيميائية من أجل استغلال جيد لهذه الثروة الطبيعية.

لهذه الغاية نحن مهتمون بدراسة مقارنة بين هذين النوعين من الفوسفات وذلك باستعمال عدة تقنيات من التحليل منها : . (MEB, ATD- ATG, IR, DRX, BET, CG- MS etc)

الدراسة طبقت على الفوسفات الخام، ذات الأجزاء الحصوية $(\mu m) (500 >, 40-50, <40)$ ، النتائج المتحصل عليها بينت وجود فرق كبير بين هذين النوعين من الفوسفات.

REMERCIEMENTS

Je commence mes remerciements, en exprimant tout d'abord ma profonde gratitude à mon encadreur M^f BEZZI A/Nacer maître de conférences A à l'université de Bejaia d'avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie pour ses conseils scientifiques et ses qualités humaines ainsi que pour sa disponibilité, sa patience, son encouragement, ses suggestions bien fondées, qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Je remercie très chaleureusement monsieur le professeur KERKAR qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de jury M^f BOUKERROUI Hamid, Maître de conférences A à l'Université de Bejaia et M^f BOUNOUALA Mohammed, professeur à l'Université d'Annaba d'avoir eu l'amabilité de juger ce travail.

Je remercie profondément le professeur ZAIDI de m'avoir accueilli dans son laboratoire au bloc de biologie et a mis à ma disposition le matériel nécessaire pour effectuer une partie de mon travail.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés à monsieur le professeur MEKLATI et au D^f LADJI de l'Université Houari Boumediène (USTHB) pour leur précieuse contribution.

Mes sincères remerciements vont également à M^{elle} HAMOUDI et M^f AIT MERZEG pour leur aide et leur soutien.

Je remercie particulièrement ma sœur Ouacila, pour l'aide morale qu'elle m'a apporté.

Mes plus vifs remerciements vont aux corps techniques du bloc 11 et du bloc de génie des procédés.

Je tiens à remercier toute l'équipe du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP).

Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenue de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie le bon Dieu pour tout ce qu'il m'a donné.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon père

La mémoire de mes beaux parents

La santé de ma mère.

Mon mari Fakhir, et mes fils Kocila, Fakry et Sammy.

Mes frères et sœurs.

Mes amis et mes collègues.

SOMMAIRE

Introduction 1

Chapitre I : Généralités sur les phosphates naturels

I.1. Les principales caractéristiques des phosphates naturels	3
I.1.1. Les apatites.....	4
I.1.1.1. Structure de l'apatite	4
I.1.1.2. Différents types d'apatites	6
I.1.2. Les minéraux de la gangue	6
I.2. Caractéristiques pétrographiques des phosphates naturels.....	7
I.2.1. Les phosphorites.....	7
I.2.2. Les phosphatites.....	8
I.3. Caractéristiques minéralogiques des phosphates naturels	9
I.4. Nature et composition des phosphates naturels	9
I.5. Les phosphates dans le monde	10
I.6. Qualité des produits marchands	13
I.7. Domaines d'utilisation des phosphates	15
I.8. Traitement et enrichissement des minerais de phosphate naturels	16
I.8.1. Méthodes de traitement	16
I.8.2. Étude de la matière organique dans le minerai sédimentaire	18
I.8.2.1. Origine de la matière organique sédimentaire	19
I.8.2.2. Nature de la matière organique et son impact sur l'environnement	19
I.8.3. Méthodes de séparation et caractérisation de la matière organique	20
I.8.3.1. Les méthodes de séparation de la matière organique.....	21
I.8.3.1.1. Séparation par la technique d'extraction classique	21
I.8.3.1.2. Les nouvelles techniques d'extraction	22
I.8.3.2. Caractérisation des matières organiques.....	23
I.8.3.2.1. Les techniques spectrophotométriques globales	23
I.8.3.2.2. Les techniques de taille	23
I.8.3.2.3. Les techniques d'analyses spécifiques	24

Chapitre II : Aperçu sur les phosphates de Djebel Onk

II.1. Aperçu historique	25
II.2. Situation géographique	25
II.3. Stratigraphie	26
II.4. Composition minéralogique et chimique du minerai de Djebel Onk.....	27
II.5. Enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk.....	29
II .5.1. Préparation mécanique	29
II.5.2. Traitement physico-chimique.....	30
II.5.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage).....	30
II.5.2.2. Traitement par voie humide.....	31
II.6. Aperçu sur les phosphates beige et noir	33
II.6.1. Phosphate beige	34
II.6.1. Phosphate noir	34

Chapitre III : Préparation et caractérisation des phosphates beige et noir

III.1. Introduction.....	36
III.2. Préparation des échantillons.....	36
III.3. Caractérisation des échantillons étudiés	39
III.3.1. Classement dimensionnel	39
III.3.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge (FTIR)	40
III.3.3. Composition minéralogique par DRX	43
III.3.4. Observations microscopiques au MEB.....	49
III.3.5. Analyses thermiques (ATG-ATD)	66
III.3.6. Analyses texturale par la théorie de B.E.T.....	70
III.3.6.1. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote	70
III.3.6.2. Isothermes d'adsorption et la désorption d'azote par le phosphate beige et noir ..	70
III.3.6.3. Détermination des surfaces spécifiques par la théorie de BET.....	75

Chapitre IV : Extraction et caractérisation de la matière organique contenue dans les phosphates

IV.1. Introduction	77
IV.2. Fonctionnement du dispositif Soxhlet	77
IV.2.1. Principe du fonctionnement	77
IV.2.2. Mode opératoire	78
IV.3. Avantages et inconvénients de l'extraction au Soxhlet	79

IV.4. Extraction de la matière organique dans les phosphates	79
IV.4.1. Préparation des échantillons	80
IV.4.2. Extraction des hydrocarbures	80
IV.4.3. Concentration des extraits	80
IV.4.4. Purification et séparation des échantillons concentrés.....	81
IV.5. Caractérisation des hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse.....	83
IV.5.1. Introduction	83
IV.5.2. Analyse des composés organique par spectrométrie de masse.....	83
IV.5.3.1. Mode opératoire de l'analyse qualitative des hydrocarbures.....	84
IV.5.3.2. Identification et quantification des composées.....	85
Conclusion générale	89
Références bibliographiques	92

INTRODUCTION

Introduction

L'Algérie avec les gisements de Djebel Onk, dispose des réserves importantes en phosphates. La production annuelle actuelle est d'environ 2.3 à 2.5 millions de tonnes de minerai titrant de 25 à 26% en P_2O_5 . Le site comprend plusieurs gisements potentiels : Djemi Djema, Bled El Hadba, Oued Betita et Kef Es Sennoun. D'une façon générale, les gisements de Djebel Onk sont caractérisés par la présence de deux types de minerais de phosphate : noir et beige bien différenciables sur les plans minéralogique, chimique, granulométrique et thermique [1,2]. Dans ce contexte, notre laboratoire, en collaboration avec l'entreprise d'exploitation (Somiphos, Tébessa), a inscrit cette thématique dans son programme de recherche dans le but de vérifier si les opérations de traitement minéralurgiques envisagés sont spécifiques de façon à envisager un plan d'exploitation le plus approprié. En effet, cette entreprise qui exploite depuis 1965 le minerai de phosphate beige a envisagé de mettre en exploitation le minerai noir, en vue d'une exploitation rationnelle de ce type de minerai.

Les travaux de plusieurs auteurs sur ce matériau ont signalé la présence de la matière organique dans les phosphates en soulignant une étroite association entre les concentrations des phosphates dans le sédiment et l'abondance de la matière organique planctonique [1,2]. D'autre part, en 1996 il a été montré l'existence de deux stocks de matière organique au sein des sédiments phosphatés, l'un inclus dans les éléments phosphatés, l'autre en association avec l'exogangue accompagnatrice. Ce qui caractérise en partie la couleur brune-marron du minerai [1].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux phosphates noir et beige, issus du gisement de Kef Es Sennoun qui présente des caractéristiques géologiques favorables et un potentiel de réserve en phosphates considérable. L'objectif principal visé est d'identifier avec une meilleure exactitude possible leurs comportements

minéralogique, granulométrique, chimique et thermique de manière à orienter les opérations de traitement en vue de leur exploitation optimale.

Les travaux de caractérisation envisagés consistent en des analyses sur :

- La granulométrie (classement dimensionnel) par tamisage par voie sèche ;
- La spectrométrie Infrarouge ;
- La composition minéralogique par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- Le comportement thermique par thermogravimétrie (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) ;

- La surface spécifique par la méthode de BET ;
- L'extraction de la matière organique par la méthode de Soxhlet ;
- Le comportement de la matière organique par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/MS).

Le présent travail comporte quatre chapitres :

- Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique sur les phosphates naturels : les caractéristiques pétrographiques et minéralogiques, la qualité des produits marchands ; les domaines d'utilisation des phosphates, ainsi que leur traitement et leur enrichissement ainsi que les méthodes de séparation et de caractérisation de la matière organique.
- Le chapitre II est consacré à la présentation des phosphates de Djebel Onk : situation géographique, la stratigraphie, la composition minéralogique et chimique, ainsi que les différentes méthodes de traitement utilisés.
- Le Chapitre III portera sur la préparation et la caractérisation physico-chimique des minerais de phosphate beige et noir à partir d'échantillons représentatifs. L'étude englobe les analyses granulométriques, minéralogiques et thermiques des minerais bruts.
- Le chapitre IV présentera les méthodes d'extraction et de caractérisation de la matière organique contenue dans les phosphates beige et noir.

On termine par une conclusion générale suivie de références bibliographiques et d'une annexe.

CHAPITRE I

Généralités sur les phosphates
naturels

Chapitre I : Généralités sur les phosphates naturels

I.1. Les principales caractéristiques des phosphates naturels

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate PO_4^{3-} . Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes d'origine diverse [1,2].

Les phosphates ne sont, en général, présents qu'à l'état de trace dans les sédiments (0,1%), toutefois certains dépôts, les phosphorites, présentent des concentrations élevées (>37% en P_2O_5). Elles sont essentiellement constituées d'une famille de minéraux *les apatites* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, constituant minéral des os des vertébrés. La collophane correspond à une forme mal cristallisée d'apatite [3,4].

Les roches phosphatées sont essentiellement constituées de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ minéral très légèrement soluble dans les eaux chargées de gaz carbonique. Les phosphates proviennent à l'origine des minéraux phosphatés des roches éruptives et métamorphiques dont le plus commun est l'apatite. Par dissolution, l'apatite libère des phosphates, et ces derniers sont entraînés par les eaux courantes jusqu'à la mer. Les phosphates mis en solution sont utilisés par les organismes végétaux et animaux. Les os des vertébrés en contiennent jusqu'à 60%, les dents jusqu'à 90%. Les invertébrés contiennent aussi une quantité de phosphate [5, 6].

Un lien a été établi entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires qu'ils contiennent. On se basant sur la composition minéralogique les roches phosphatées sont classés en trois familles:

- Les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques ;
- Les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ;
- Les phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite [1].

D'autres minéraux secondaires de certains gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Cependant, les minéraux les plus répandus sont les apatites [1].

I.1.1. Les apatites

Les apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ représentent une famille de minéraux phosphatés constituée de diverses variétés en fonction des teneurs en fluor, chlore et groupement hydroxyde. La *carbonate fluorapatite* $\text{Ca}_5(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3$ est la variété la plus courante des dépôts marins. Elle porte le nom de *francolite* si la teneur en fluor est supérieure à 4% et *dahllite* si elle est inférieure à 1%. La collophane correspond à une apatite mal cristallisée (cryptocristalline) [7, 8].

Dans le monde organique, l'apatite joue un rôle fondamental en tant que composant minéral des os et des dents. Elle est importante aussi dans le domaine paléontologique.

I.1.1.1. Structure de l'apatite

Les apatites appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale : $\text{Me}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$, avec **Me** : cation divalent alcalino-terreux, **XO₄** : anion plurivalent et **Y** : anion monovalent [1].

L'apatite la plus simple la fluoroapatite, de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, est souvent reconnue comme référence. La maille cristalline est représentée dans la figure 1. La structure apatitique résulte d'un agencement tridimensionnel de tétraèdres XO_4 dont la cohésion est assurée par les cations Me. L'arrangement quasi compact de ces ions XO_4 constitue le squelette de la structure apatitique. Cet assemblage rigide fait apparaître trois types de sites : 2 pour les cations Me et 1 pour les anions Y [9].

Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions. Dans la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxyapatite et la chlorapatite. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{2-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions F supplémentaires contribue à préserver la neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} [10].

Dans les apatites sédimentaires, les minéraux phosphatés les plus communs sont :

- la carbonate-fluoroapatite : $(\text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$;
- la carbonate-hydroxyapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$;
- l'hydroxyapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [10].

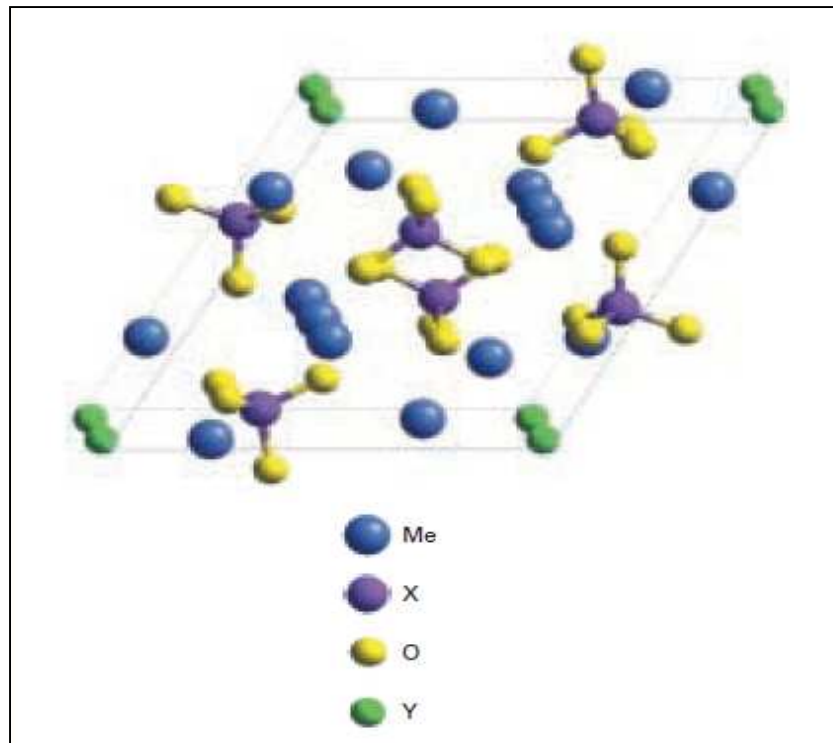


Figure 1 : Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de fluorapatite [9].

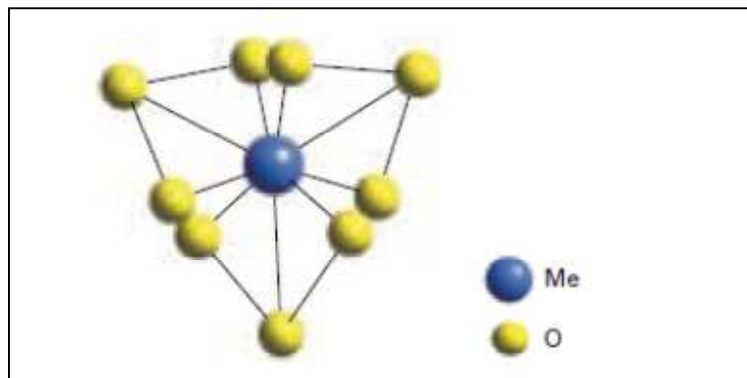
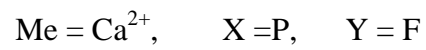


Figure 2 : Site I de Me (Ca²⁺) [9].

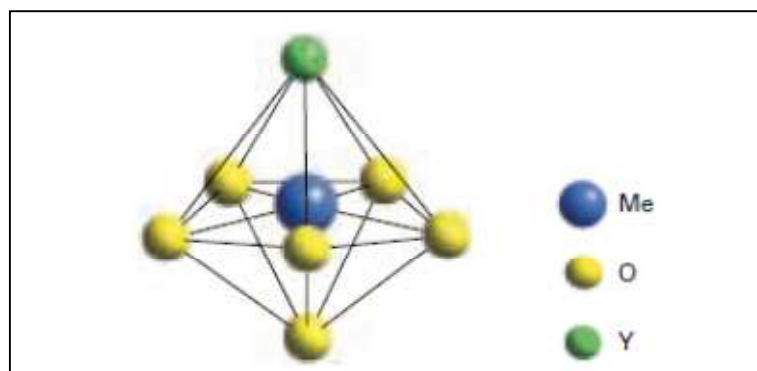


Figure 3 : Site II de Me (Ca²⁺) [9].

I.1.1.2. Différents types d'apatites

a. Apatites sédimentaires

Elles fournissent plus de 85 % de la production mondiale, elles sont très répandues et se rencontrent dans des étages géologiques très variés. Toutefois, les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables, et ce, en raison de leur situation géographique, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai, et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand. La formation de ces gisements résulte de la précipitation des phosphates au fond des mers peu profondes [2,11].

b. Apatites magmatiques ou ignées

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 12 % de la production mondiale de phosphate. Ces gisements contiennent jusqu'à 35 % et 37 % de phosphore exprimé en P_2O_5 . On les rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée [2].

Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du super phosphate (20 % P_2O_5) soluble dans l'eau; leur inconvénient c'est qu'elles exigent des précautions et des traitements en cours de fabrications et de mûrissement que les phosphates sédimentaires ne réclament pas [12,13].

I.1.2. Les minéraux de la gangue

Les minéraux des gangues associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont très nombreux. Il s'agit principalement :

- Des minerais sédimentaires, principalement représentés par du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulгите, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, etc....

- Des minerais provenant des roches ignées et alcalines, représentés par de la néphéline, du quartz et par les minéraux des pegmatites, des pyroxénites, des carbonatites, des ijolites, etc.... [8,14].

- La matière organique est le plus souvent présente en très faible quantité entre 0,25 à 1% en moyenne de carbone organique. Des teneurs faibles en matière organique suffisent à colorer un sédiment en gris sombre ou noir, d'où la couleur brune du minerai [15]. Les principaux constituants de la matière organique dans les sédiments phosphatés sont : Des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques polycycliques, les lipides, les acides gras, les composés humiques, etc. [15,16]. La matière organique est à l'origine des difficultés rencontrées au cours des traitements (formation des émulsions gênantes, mousses,...etc.), plus particulièrement le phosphate noir [12].

Tableau 1 : composition typique de quelques minerais phosphatés exprimée en pourcentage massique [9].

Composition	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	SiO ₂	F
Minimale	27,34	41 ,1	0,004	0,03	0,01	0,16	0,08	0,60	0,10	1,10
Maximale	40,11	54,2	1,70	2,10	1,30	3,40	5,30	6,60	7,80	4,04
Moyenne	33,17	48,9	0,42	0,52	0,17	1,63	1,35	3,30	2,81	3,17

I.2. Caractéristiques pétrographiques des phosphates naturels

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects très variés qui les rendent souvent difficiles à reconnaître macroscopiquement. Ils peuvent être formés de grains de différentes tailles, de nodules, de coprolithes, de débris d'os, de dents ou de fossiles divers plus ou moins épigénisés en phosphates. Cette variété de caractéristiques pétrographiques conduit à une nomenclature spécifique telle qu'elle est décrite ci-dessous [17].

I.2.1. Les phosphorites

Les phosphorites, roches sédimentaires contenant plus de 18% de P₂O₅, se caractérisent par leur contenu en matière organique. Celles-ci se partagent entre deux compartiments de la roche: le fond argilo-carbonaté « exogangue » où la matière organique est un kérogène, constituant organique « habituel » dans des roches n'ayant jamais été enfouies au delà de quelques centaines de mètres de profondeur, et de grains « pellets » phosphatés dans lesquels la matière organique est de type humique [18].

I.2.2. Les phosphatites

Ce sont des roches sédimentaires composées en majorité de minéraux de la série de l'apatite. Dans une phosphorite ou phosphatite, la phase non phosphatée est appelée traditionnellement «endogangue» lorsqu'elle est située à l'intérieur des grains, nodules ou éléments figurés phosphatés, et «exogangue» lorsqu'elle est à l'extérieur. D'une façon générale, le nom de la roche dépend de la présence des éléments figurés phosphatés (grains de diamètre supérieur à 10 microns) et de leur taille dès qu'ils représentent au moins 10 % de cette roche. Les nomenclatures proposées par Smani, 1973 et Slansky 1986, permettent de distinguer deux types de phosphatites :

-Phosphatite contenant moins de 10% d'éléments figurés phosphatés : la granulométrie de la fraction phosphatée est essentiellement inférieure à 10 microns. Le nom choisi pour cette roche formée de micro éléments est : microsphatite. Elle peut être argileuse, dolomitique, siliceuse, glauconieuse, calcaire, etc...

- Phosphatite contenant plus de 10 % d'éléments figurés phosphatés : ce cas est de loin le plus fréquent. Le nom de la roche dépend alors d'abord de la taille des grains (ou éléments figurés) les plus nombreux. On associe un préfixe qui traduit la présence des éléments figurés (taille des grains) et qui indique leur taille dominante [1].

Les éléments phosphatés ou « allochèmes », rencontrés dans les phosphorites des grands gisements mondiaux sont constitués par des éléments de nature et d'origine variée : encroutements, nodules, grains revêtus, et pellets.

-Les pellets : Ils constituent la fraction la plus abondante dans les sédiments phosphatés qui sont reconnus comme des « phospharénites pelloïdales ». La microstructure des pellets est variable et l'on reconnaît, d'une strate à l'autre et même au sein de la même strate, les quelques structures suivantes au sein de ces grains :

- Les plus nombreux ne présentent aucune structure interne ;
- D'autres montrent quelques enveloppes périphériques concentriques ou des couches sombres alternent des couches claires ;
- Certains grains présentent un cortex, plus ou moins épais, de couleur claire [17].

-Les coprolithes : Les coprolithes, particules phosphatées de taille supérieure à celle des pellets, se distinguent aisément de ces derniers par leur faciès typiquement d'origine fécale. C'est des formes fécales fossilisées d'organismes nectoniques marins (poissons) ou benthiques (crustacés), se présentent sous forme allongée à effilée, à contour irréguliers, souvent torsadées et présentant des sillons indicateurs d'un cheminement à travers les voies intestinales. Certains contiennent des fragments squelettiques témoignant du régime carnivore

de leurs auteurs. La teinte de ces coprolithes est plus claire que celle des pellets témoignant d'une concentration plus faible en matière organique en leur sein.

-Les bioclastes : Ce sont des débris d'os, des dents, ou des écailles (entières, fragmentées ou usées), tous partiellement ou totalement phosphatés [17].

I.3. Caractéristiques minéralogiques des phosphates naturels

Une analyse du P_2O_5 total d'un minerai potentiel n'est pas un critère sûr pour estimer la teneur en apatite et évaluer un gisement de phosphate. Les minéraux accessoires non phosphatés les plus communs liés au phosphate naturel sédimentaire sont le quartz, les argiles et les carbonates (dolomie et calcite). Les phosphates naturels à ciment carbonaté sont particulièrement remarquables en raison de leur abondance. Le quartz peut se rencontrer en tant que grains détritiques ou en variétés microcristallines. Il peut être particulièrement difficile de détecter un ciment siliceux dans des échantillons en utilisant la microscopie optique en raison de sa nature anisotrope et de son apparence similaire à la francolite microcristalline.

Les minéraux argileux et silicatés trouvés dans les phosphates naturels sédimentaires comprennent des feldspaths et des micas (biotite et muscovite), l'illite, la kaolinite, les smectites ainsi que des zéolithes. Les minéraux fréquemment liés à l'apatite magmatique comprennent la néphéline, les feldspaths alcalins, les micas, les pyroxènes et les amphiboles. Par contre, la calcite, la dolomie et la magnétite sont des minéraux souvent liés aux gisements d'apatite carbonatée [12, 18].

I.4. Nature et composition des phosphates naturels

Le phosphate acquit son caractère physique de tendreté et de dureté par son alliance aux divers constituants tels que : l'argile, le sable, le quartz ou le calcaire. Il se trouve sous différentes formes de gisements, parmi celles-ci on trouve :

a). Le phosphate microcristallin: Ce type de phosphate se trouve dans la plupart du temps compris entre 20 et 100 μ m dans les gisements sédimentaires. L'examen microscopique a permis de déceler les cristaux de 20 μ m.

b). Le phosphate macro cristallin : Appelé aussi apatite, on le trouve dans les roches ignées, et les cristaux sont visibles à l'œil nu.

c). Le phosphate cryptocristallin : Les cristaux sont invisibles à l'œil nu ou avec un microscope ordinaire dans la plupart des gisements sédimentaires. Pour pouvoir les détecter on doit faire appel à un microscope électronique [18,19].

I.5. Les phosphates dans le monde

Les réserves prouvées et probables de minerais de phosphate naturels connus dans le monde sont considérables. D'après l'inventaire du congrès géologique international de Madrid (1928), c'est plus de 1000 ans de vie que représentent les réserves connues [1].

Les concentrés marchands produits dans le monde sont essentiellement des phosphates de calcium, c'est-à-dire des phosphatites. Les phosphorites alumineuses exploitées uniquement au Sénégal ne représentent qu'environ 1,5 % de la production totale.

La production mondiale évaluée en millions de tonnes de concentrés marchands est d'environ 130 millions de tonnes par année. Le tableau (1) montre l'évolution de la production mondiale de l'année 2000 à 2001. La majeure partie de cette production (80 %) revient aux gisements sédimentaires. Celles des gisements magmatiques et des gisements issus des guanos représentent respectivement environ 17% et 3 %. Les pays les plus producteurs de phosphate dans le monde sont le Maroc, les Etats-Unis d'Amérique, la Russie et la Chine. Ils représentent plus de 80 % de la production mondiale. Exprimées en millions de tonnes (Mt) de minerai en place, on s'accorde généralement à leur donner la répartition et les valeurs approximatives données dans les figures (4 et 5) et le tableau 2 [18, 20] :

a. Les gisements d'Europe: Le gisement le plus important est celui de la péninsule de Kola (Russie), où la production est estimée à plus de 20 000 tonnes/J. Il faut cependant signaler que dans les autres pays d'Europe, l'exploitation des gisements a été progressivement abandonnée, c'est le cas de l'Allemagne, la Suède, et la Norvège.

b. Les gisements d'Amérique : Le Mexique et le Chili disposent de ressources assez limitées. Le premier fabricant du superphosphate est le Canada avec un gisement à la limite des provinces du Québec et de l'Ontario. Ce dernier produit environ 150 000 tonnes/an. Les Etats Unis d'Amérique, avec les gisements de Florida et de Caroline du Nord est un grand producteur de phosphate (150 000 tonnes/an).

c. Les gisements d'Asie : Les principaux producteurs sont : l'Israël, la Jordanie, le Japon jusqu'à 1939 à raison de 200 000 tonnes/an. Le Vietnam et la Chine disposent de quelques ressources de phosphate, réparties sur de nombreux petits gisements [20].

d. Les gisements d'Afrique

- **L'Afrique du sud:** Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha.
- **Le Sénégal :** Avec les gisements de Taïba et de Thiès (100 km de Dakar), les réserves sont estimées à plus de 500 000 tonnes.
- **L'Egypte :** Produit des phosphates tricalciques dont la teneur en P_2O_5 varie de 22 à 25%).
- **La Tunisie :** L'ouverture du premier gisement remonte à 1899. Le groupe de mine de Gafsa exploitait régulièrement 1 million de tonnes par an. La Tunisie était en effet le premier exportateur mondial de phosphate pendant de nombreuses années et c'est en 1930 qu'elle atteignait son record de production. Les phosphates tunisiens sont moins riches (25 à 27% P_2O_5) que ceux du Maroc ; par contre leur solubilité critique est meilleure, d'où une utilisation directe en agriculture [17,19].
- **Le Maroc :** Avec les gisements de Youssoufia et de Khouribga, situés à 200 km au sud-est de Casablanca, l'exploitation a commencé en 1925 et actuellement, il fournit des produits d'environ 75% TPL [12].
- **L'Algérie:** Les gisements de phosphate en Algérie sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de M'Zaïta près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 à 800 mille tonnes/an, a conduit à son épuisement. À Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes. Il présente une capacité de réserves d'environ deux milliards de tonnes titrant 53 à 61 % en phosphate tricalcique (TPL). Le phosphate de ce gisement fera l'objet de cette étude [8,12].

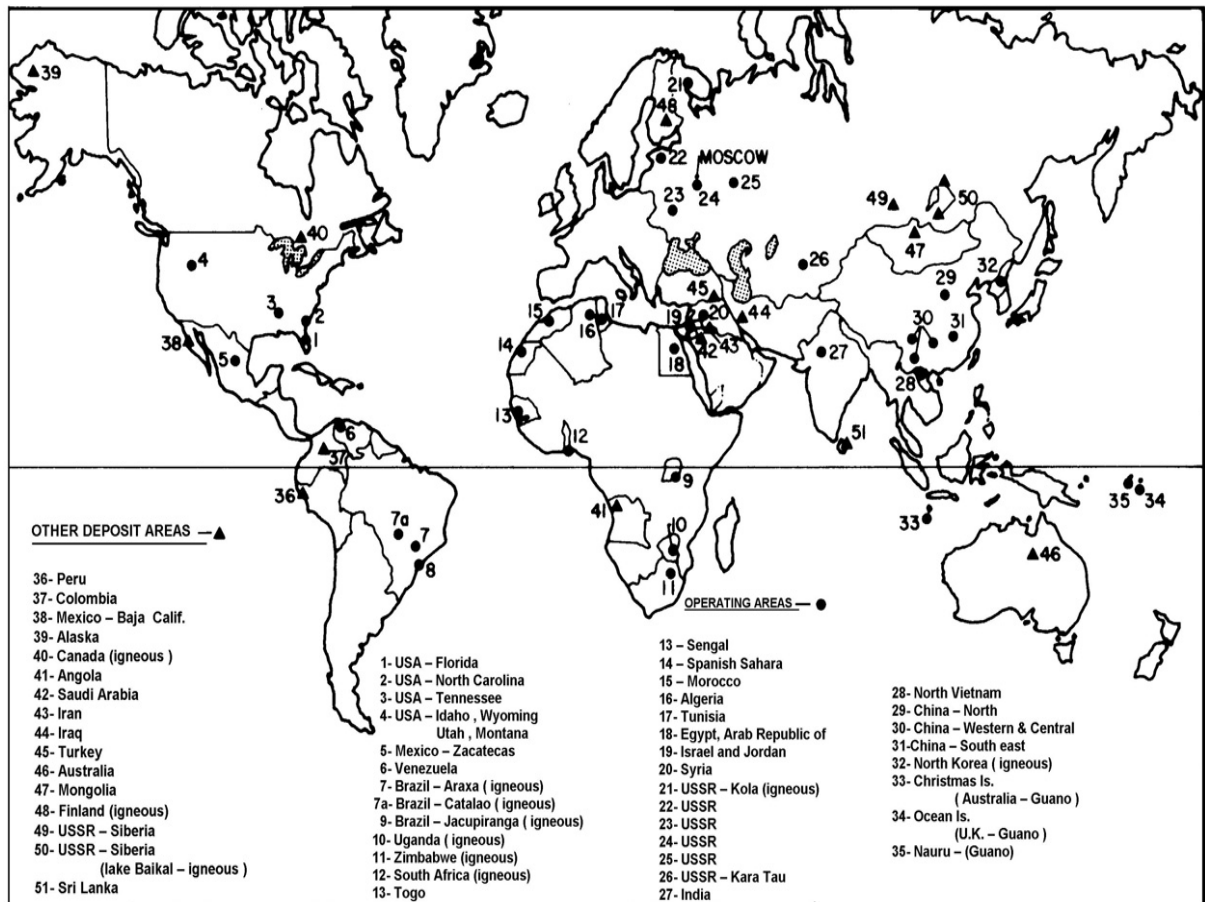


Figure 4 : Principaux gisements de phosphates dans le monde [20].

Production de phosphate (M T)

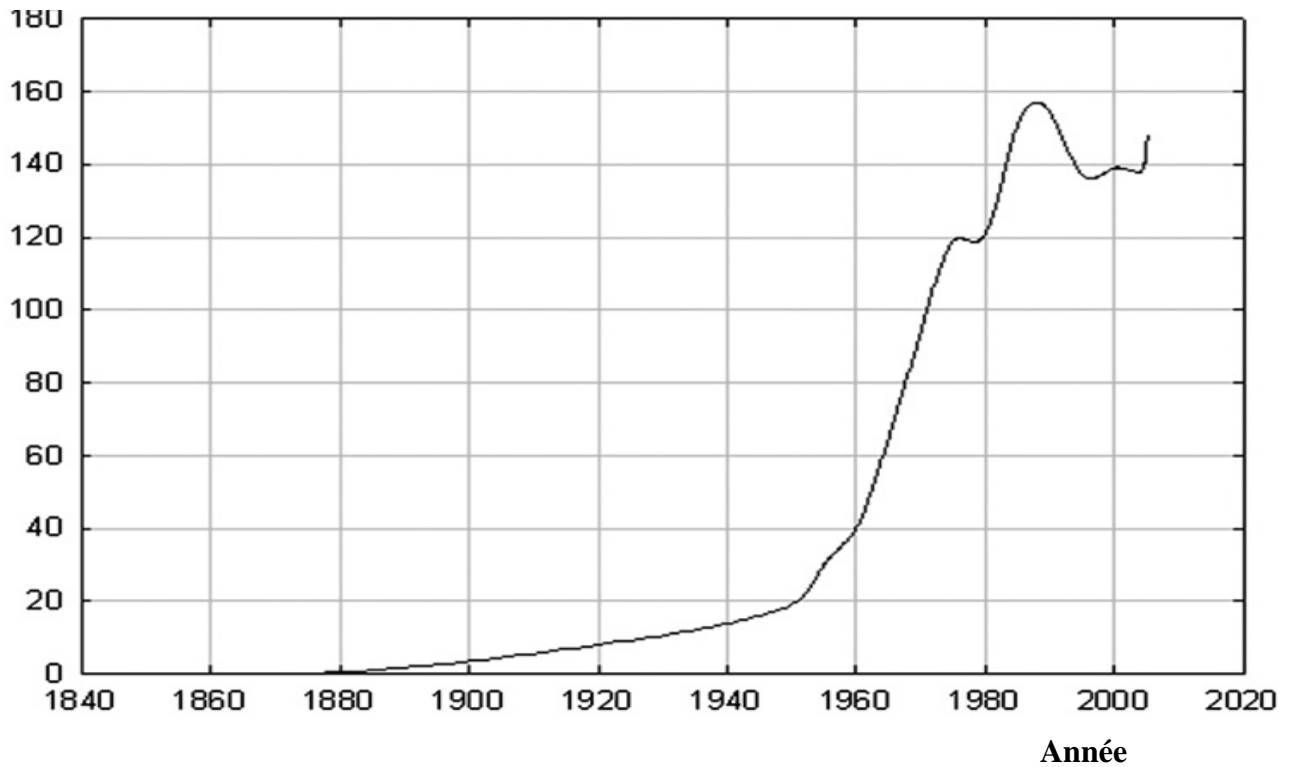


Figure 5 : Production de phosphate dans le monde [20].

Tableau 2 : Ressources et production de phosphate dans le monde (2003) [1].

Pays	Principaux gisements	Ressources (Mt)	Production (Mt/an)	
			2000	2001
Maroc	Yousseoufia, Khouribga	40000	21.6	22
Algérie	Djebel-Onk	2 000	1.1	1.3
Tunisie	Gabes, Metlaoui	1000	7.34	8.1
Egypte	Abou Tartour	1000	nd	nd
Jordanie	El Hassa, Wadi El Abiad	1300	5.5	5.5
Etats-Unis	Floride, Caroline du nord	20000	38.8	34.2
Russie	Kola, Karatau	5000	11.1	10.5
Chine	-- -- --	5000	19.4	20.0
Afrique du Sud	Falaborwa	2.0	2.8	2.8
Sénégal	Taiba	500	1.8	2.0
Togo	Kpémé	50	1.37	0.8
Syrie	-- -- --	450	2.17	2.1
Irak	Alkaim	nd	nd	nd
Brésil	Minas, Gerais, Araxa	400	4.9	5.0
Pérou	Séchura	20000	nd	nd
Australie	Queensland	2000	nd	nd
Vietnam	-- -- --	2000	nd	nd
Israël	Neguev	500	nd	nd

I.6. Qualité des produits marchands

L'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique absorbe plus de 90 % de la production des concentrés de phosphates. Cependant, cette filière impose des exigences de qualité à ces concentrés de phosphates. Ces critères sont en relation avec la nature des impuretés contenues dans le minerai ainsi qu'avec l'importance de leur répercussion sur les

processus de fabrication des engrais. On rencontre ainsi un grand nombre d'impuretés gênantes ou même nuisibles [19].

Les paramètres de qualité sont ainsi liés directement aux teneurs limites en éléments majeurs et traces des produits marchands. Parmi ces paramètres on cite :

a. Teneurs en P_2O_5 : Pour la production d'acide phosphorique par attaque sulfurique, le concentré de phosphate doit titrer au moins 30% P_2O_5 (teneurs $P_2O_5 > 30\%$). La valeur de cette teneur est déterminante dans les rapports pondéraux tels que $(Fe_2O_3 + Al_2O_3 + MgO) / P_2O_5$ ou CaO / P_2O_5 .

b. Teneurs en CaO : La teneur en CaO a une incidence directe sur la consommation d'acide sulfurique lors de l'attaque des concentrés de phosphate. La quantité d'acide sulfurique nécessaire à l'attaque pour passer à l'acide phosphorique dépend ainsi de la valeur du rapport CaO / P_2O_5 . Ce rapport doit être inférieur ou égal à 1,65 ; ce qui correspond à une consommation d'acide sulfurique d'environ 3 tonnes pour une tonne de P_2O_5 traitée.

c. Teneurs en MgO : La teneur en MgO contribue également à accentuer la viscosité de l'acide, et la dolomite a une influence sur la filtration de l'acide. Les teneurs admises en MgO varient entre 0,1 et 0,6 %, en fonction du produit recherché: < 0,8 % pour les acides courants ; < (0,3-0,4%) pour les acides marchands à 54 % P_2O_5 ; < 0,1 % pour l'acide superphosphorique.

d. Teneurs en Fe_2O_3 et Al_2O_3 : La somme des teneurs ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) appelé FERAL doit être inférieure ou égale à 3 % ; ce paramètre a également une influence sur la consommation de l'acide sulfurique qui augmente avec la teneur de ces éléments. Le FERAL est aussi une impureté qui a tendance à accroître la viscosité de l'acide. Le rapport $FERAL / P_2O_5$ doit présenter une valeur inférieure ou égale à 0,9 %. La teneur en Al_2O_3 doit être toutefois supérieure ou égale à 0,20 %. L'oxyde d'aluminium, qui constitue une pénalité vis à vis de la qualité de l'acide, peut freiner le phénomène de corrosion en se combinant au fluor sous forme d'ions complexes moins corrosifs.

e. Teneurs en Na_2O et K_2O : Les alcalins provoquent des entartrages dans les installations de fabrication d'acide phosphorique. Les teneurs admises sont de l'ordre de : $Na_2O < 0.5\%$ et $(Na_2O + K_2O) < 1\%$.

f. Teneurs en SiO_2 : Comme les alcalins, la silice est à l'origine des entartrages (fluosilicates alcalins) dans les réacteurs et les tuyauteries. À des teneurs supérieures à 5%, la silice augmente le phénomène d'abrasion dans l'usine chimique et diminue la filtrabilité de

l'acide. Des teneurs élevées en inertes siliceux amènent une diminution de la capacité de fabrication des unités d'acide phosphorique, notamment au niveau fabrications.

g. Teneur en Cl : Le chlore est à l'origine des phénomènes de corrosion dans les réacteurs et les annexes ; les teneurs maximales admises sont en relation avec la résistance à la corrosion des matériaux utilisés pour la construction des réacteurs : < 300 ppm pour l'acier inoxydable commun 316 ; < 600-700 ppm pour l'acier inoxydable commun 317 ; < 1000 ppm pour l'alliage ferreux (installations de production de H_3PO_4) [1].

h. Taux de matière organique : Les phosphates qui présentent des teneurs importantes en CO_2 organique (plus de 2 %) sont traités en amont par calcination. Les matières organiques incluses dans les phosphates présentent un inconvénient majeur en raison de la formation de mousse et de la difficulté qu'elles engendrent pour la séparation de l'acide phosphorique du sulfate de calcium [12].

I.7. Domaines d'utilisation des phosphates

Actuellement, environ 90 % de la production mondiale de ce minerai est utilisée par l'industrie pour fabriquer des engrais phosphatés, le reste étant employé dans la fabrication d'aliments de bétail, de détergents et de produits chimiques [16].

- Dans la fabrication des engrais, il apporte ses qualités fertilisantes ; la roche phosphatée naturelle d'une teneur moyenne 30% en P_2O_5 , constitue généralement la matière première pour la fabrication d'engrais phosphorés. Celle-ci doit tout d'abord subir un traitement à l'acide pour solubiliser le minéral de phosphore présent [21].

- Dans l'alimentation il est employé pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme.

- Dans la fabrication de l'acide phosphorique qui est la source de base d'importants composés industriels (ciment dentaire, détergents,...etc.) [19].

- Dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, et chélatantes de P_2O_5 [1].

- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois le P_2O_5 apporte des qualités de résistances à l'inflammation [1].

- En chimie, le phosphate est utilisé comme catalyseur, c'est une nouvelle famille de catalyseurs phosphatés qui a été développée telles que la fluorapatite et l'hydroxyapatite cette dernière a une forte stabilité et affinité pour les composés organiques [20, 21].

- En biomatériau, les phosphates de calcium se sont imposés depuis plusieurs années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique, et pour la fabrication des verres optiques [22, 23].

- Dans le domaine de construction :

En construction routière, où l'utilisation du phosphogypse a été envisagée seul en terrassement comme remblai routier, ou en assises de chaussées. Dans quelques pays cette utilisation a donné des résultats satisfaisants [24, 25] ;

La production d'agglomérés, avec des mélanges de phosphoplâtre et de sable ou des mélanges compactés de phosphogypse stabilisé à la chaux, la production de plâtre imitation marbre, la production de ciments d'anhydrite ;

La production de plâtre (ou phosphoplâtre), obtenu par conversion thermique du sulfate de calcium dihydraté du phosphogypse en semi hydraté. Cette production fut la première application intéressante qui est passée à l'échelle industrielle grâce à la teneur élevée du phosphogypse en gypse et l'aspect technique relativement simple de cette application. Les produits et dérivés issus de cette technique sont : les enduits de plafonnage manuel ou à la machine ; les plaques de plâtre cartonées avec ou sans isolant ; les plâtres de collage ; les carreaux de plâtre et enfin les enduits de joints [25, 26] ;

I.8. Traitement et enrichissement des minerais de phosphate naturels

Un minerai est constitué de plusieurs catégories de grains phosphatés ayant des exogangues et des endogangues spécifiques. La détermination des caractéristiques de ces éléments doit être la première phase de l'étude de l'enrichissement d'un minerai de phosphate [27].

Le terme « traitement ou enrichissement des minerais » recouvre toutes les opérations simples ou complexes que peut subir le minerai de phosphate pour devenir un produit commercialisable et utilisable dans des secteurs appropriés. L'enrichissement des minerais de phosphate permet d'augmenter leur concentration en phosphate (teneur en P_2O_5) par élimination des minéraux de la gangue considérés comme impuretés [28].

I.8.1. Méthodes de traitement

L'enrichissement consiste, à utiliser les procédés les moins onéreux possibles, pour libérer les constituants minéraux, et les séparer des impuretés par voie physique, chimique, et thermique. Les méthodes de traitement les plus fréquemment utilisées sont :

- **Classement granulométrique** : le classement granulométrique est parfois réalisable à sec (criblage, sélection pneumatique, etc....) mais le plus souvent par voie humide, en utilisant des appareils spécifiques [18].

- **Séparation magnétique** : cette technique exploite les propriétés magnétiques des matériaux telles que l'hématite, qui est éliminée à haute intensité et la magnétite qui est éliminée à basse intensité. L'organe essentiel d'un appareil de séparation magnétique est la source de champ magnétique qui est à l'origine de la force utilisée pour la séparation [29].

-**Séparation électrostatique** : cette technique permet de réaliser un post-enrichissement sur les concentrés obtenus par lavage. Mais son emploi est mal adapté pour les granulométries fines, et aux produits humides. Cette méthode de séparation consiste à utiliser un champ électrique, ou les particules passent dans un circuit pneumatique ou a lieu le chargement [1].

- **La fragmentation** : La fragmentation est l'opération par laquelle on cherche à réduire la taille et/ou à augmenter la surface développée de l'unité de masse (surface spécifique) de particules solides. Elle consiste à réduire les dimensions des fragments de la roche exploitée afin de libérer les constituants minéralogiques [30]. Elle comprend :

a. Le concassage : Le concassage comprend un enchaînement d'opérations qui délivrent des particules de dimensions inférieures au centimètre. Il consiste à réduire les dimensions des blocs du minerai jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres. Ce processus est en général sec, il se produit par écrasement et trituration des morceaux de minerai dans un concasseur à cône giratoire [31]. On distingue trois stades de concassage : grossier (400 à 150 mm) ; moyen (150 à 20 mm) et fin (20 à 10mm) [1].

b. Le broyage : C'est une opération de réduction des morceaux concassés à une dimension plus fine ($<100 \mu\text{m}$) afin de passer à des opérations d'enrichissement ultérieures [31].

c. Le criblage : C'est une opération de classement dimensionnel des grains, qui s'effectue par présentation de ces grains sur des surfaces perforées qui laissent passer des grains de dimensions inférieures, et retiennent ceux de dimensions supérieures [1].

- **Le débourbage** : C'est un traitement par voie humide, qui consiste à éliminer les argiles. L'élimination de ces argiles s'effectue par un lavage énergétique avec de l'eau recyclée saturée en carbonates, qui aide à la floculation des argiles [12].

-Le séchage : C'est une technique qui peut mener à un enrichissement. On peut citer le séchage en four à lit fluidisé provoquant une attrition des grains et des mixtes minéralogiques. Comme on peut citer le séchage par transport pneumatique dans un fluide caloporteur.

-La calcination : La calcination est pratiquée dans le but de dissocier par voie thermique les carbonates de l'exogangue et de l'endogangue du minerai dans un intervalle de température compris généralement entre 700 et 1000°C. Pour réduire les proportions de CaO et MgO par rapport au P₂O₅, on procède à une opération d'hydratation de ces oxydes pour pouvoir ensuite les éliminer [18,28].

-La flottation : La flottation est une technique de séparation des solides basée sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air. Pour le faire, on disperse des bulles d'air dans une suspension aqueuse de particules solides (pulpe) pour récupérer l'espèce minérale à séparer, rendue préalablement hydrophobe par un ajout de collecteur (surfactant). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une écume surnageante stabilisée par un moussant [32,33]. C'est l'une des techniques la plus importante dans le domaine de traitement des minerais. Elle permet de concentrer de façon économique les minerais pauvres. Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des minerais [27,34].

I.8.2. Étude de la matière organique dans le minerai sédimentaire

Du fait de sa chimie particulière et de sa possibilité d'évolution en gisements exploitables de combustibles fossiles (pétrole, gaz, et charbon), on a longtemps considéré la matière organique comme un constituant à part des sédiments. En fait il s'agit d'une composante banale des roches, bien que la plupart du temps en faible concentration. La granulométrie joue un rôle important, les sédiments fins présentent systématiquement, dans tous les environnements des teneurs plus fortes en carbone organique total (COT). Des sédiments carbonatés contenant au moins 0,3 à 0,6% de carbone organique et des sédiments argileux en contenant au moins 1% sont des roches mères potentielles des pétroles [3, 35].

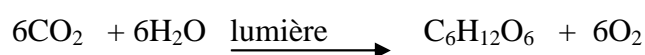
Le caractère sédimentaire des dépôts de phosphate a été reconnu il y a plus d'un siècle d'après les critères habituels utilisés pour la reconnaissance de tels dépôts : gisements stratifiés, présence de fossiles marins, phosphorites constituées d'éléments figurés (pellets, débris osseux, dents, fragments de coquilles,... etc.) [17, 36].

La matière organique est systématiquement présente dans tous les faciès ; phosphatés et stériles. Celle-ci réside soit à l'extérieur des grains (exogangue), soit à l'intérieur de ceux-ci (endogangue), et dans tous les sédiments constituant les niveaux intercalaires [37].

Les premières études menées sur des roches totales de phosphates sédimentaires ont ainsi conclu à l'existence, dans les phosphates, d'une association organo-apatitique, le constituant majeur de ces roches phosphatées étant la carbonate-fluorapatite ou francolite. La matière organique au sein de cette association semble bénéficier d'une protection contre l'oxydation physico-chimique et microbienne [38,39].

I.8.2.1. Origine de la matière organique sédimentaire

Le phénomène fondamental de production de matière organique (MO) est la photosynthèse qui produit les molécules organiques à partir de l'énergie lumineuse, de l'eau et du CO₂. Les processus sont complexes mais peuvent se résumer, en prenant le glucose comme exemple, par la formule :



La production annuelle de MO (production primaire) dans la nature actuelle est estimée entre 3 et 15.10¹⁰ tonnes de carbone organique, réparties en proportions pratiquement égales entre les continents et les océans. La MO produite est généralement très rapidement recyclée et moins de 1% de la production est incorporée dans les sédiments ; une teneur de l'ordre de 1% suffit une couleur gris sombre ou noir aux sédiments [4, 37].

I.8.2.2. Nature de la matière organique et son impact sur l'environnement

Les micropolluants organiques (hydrocarbures aliphatiques(HA), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), chlorofluorocarbone (CFC), biphénylpolychlorés (BPC), dioxines, furannes...) sont omniprésents dans la biosphère. Parmi ces micropolluants, figure le groupe des hydrocarbures qui se subdivise en deux sous catégories : les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques. Les hydrocarbures de chacune de ces deux catégories ont des propriétés physico-chimiques différentes et proviennent généralement de sources distinctes [18,40].

Les HAPs sont des molécules principalement formées par la condensation de cycles benzéniques. Cette condensation peut être linéaire (ex: anthracène) ou bien angulaire (ex : phénanthrène). Cependant, bien que la plupart des molécules soit formées par condensation, certains HAPs ont leurs cycles liés par les sommets grâce à des chaînes aliphatiques.

La majorité des HAPs sont constitués de deux à six cycles et les poids moléculaires varient approximativement entre 130 et 280 g/mole. Quelque soit le milieu, ces HAPs sont généralement associés à des particules en suspension. Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire saturée [39,41].

Les hydrocarbures sont émis dans l'environnement par des processus naturels ou anthropiques. Il apparaît que les hydrocarbures d'origine anthropique prennent progressivement le pas de ceux d'origine naturelle. Cette évolution a été mise en évidence grâce à la réalisation des carottes tout autour du globe [35].

Les processus naturels de génération des hydrocarbures sont divers. Parmi eux, les feux de forêt et de prairie sont considérés comme les plus importants. Mais il existe d'autres processus tels que les éruptions volcaniques, l'érosion des roches, les fuites des réservoirs naturels ainsi que la production d'hydrocarbures par des végétaux supérieurs (cires) ou par les algues. La contribution de cette dernière semble, au regard de la littérature, importante. La production de ces végétaux est marquée par la prédominance des n-alcane. Deux sources anthropiques sont généralement distinguées : d'une part les sources pétrolières correspondant à une pétrogenèse à basse température et d'autre part les sources pyrolytiques correspondant à des processus de combustion à haute température [42,43].

I.8.3. Méthodes de séparation et caractérisation de la matière organique

La matière organique (MO) constitue une matrice particulièrement délicate à étudier mais surtout à identifier. Les procédures de caractérisation par fractionnement chimique (selon la polarité) et physique (selon la taille) montrent des limites, tant son hétérogénéité et sa complexité sont importantes. Pourtant une caractérisation précise est nécessaire pour essayer de comprendre ses origines, les mécanismes de sa genèse, ainsi que pour déterminer ses différents rôles environnementaux au sein d'écosystèmes naturels ou artificiels. Plus précisément une meilleure connaissance des processus de minéralisation, d'humification, ainsi que de la biodisponibilité et de la capacité de mobilisation ou d'immobilisation des polluants organiques et des métaux par cette matrice (MO). C'est pour quoi, afin d'obtenir une caractérisation élémentaire structurale et fonctionnelle la plus complète possible, la caractérisation de la matière organique repose sur la combinaison de plusieurs techniques analytiques permettant d'identifier les substances organiques. Cependant, l'hétérogénéité et la diversité des constituants rendent très difficiles et très chères l'utilisation d'une approche par des analyses multiples [18,43].

I.8.3.1. Les méthodes de séparation de la matière organique

De manière générale, la plupart des techniques de caractérisation demande des opérations préalables avant l'analyse de la MO. Elles requièrent souvent de travailler sur des échantillons suffisamment concentrés et purifiés. L'extraction trouve alors un intérêt indéniable pour ces travaux à caractère plus fondamental, nécessitant un contrôle rigoureux des conditions expérimentales [43,44].

L'extraction qui sous entend la séparation de la phase organique de la phase aqueuse contenant les espèces minérales, souvent délicate, s'avère même indispensable à de nombreux outils de caractérisation pour limiter les interférences (interférence dans la matrice) lors de l'étude structurale des matières organiques. L'extraction doit par conséquent séparer les différents composés organiques pour simplifier la matrice de travail et éventuellement limiter les espèces. Elle nécessite en effet la réussite de plusieurs étapes successives (désorption du composé, diffusion de celui-ci à l'intérieur de la matrice, solubilisation par l'extractant, diffusion dans celui-ci, puis entraînement). Il est donc important de choisir correctement les conditions d'extraction, telles que la nature de l'extractant (afin d'assurer la solubilisation du soluté, de préférence sélective pour éviter la présence d'interférents), la température (une température élevée permettant de diminuer la viscosité de l'extractant, d'augmenter les coefficients de diffusion, et de favoriser la désorption des solutés), et la taille des particules de matrice (afin de faciliter le passage des solutés dans l'extractant) [18,43].

I.8.3.1.1. Séparation par la technique d'extraction classique

Les techniques d'extraction classiques (Soxhlet, ultra-son) sont encore très utilisées en raison de leur simplicité et de leur faible coût de mise en œuvre. Toutefois, leurs inconvénients (extractions longues, volumes de solvants importants, températures d'extraction peu élevées, manque d'automatisation) ont donné lieu au développement de nouvelles techniques [45].

a. Extraction au Soxhlet

Il s'agit d'une extraction solide liquide. L'extracteur de Soxhlet permet le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés.

Le corps de l'extracteur Soxhlet, contenant une cartouche remplie de solide, est fixé sur un réservoir de solvant (ballon) et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis

condensé, et reste en contact avec le solide. La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé [46,47].

Les solvants les plus employés sont : l'hexane, le cyclohexane, le dichlorométhane (DCM), le méthanol, l'acétonitrile, le chloroforme, l'acétone, et le toluène. Le benzène, la pyridine, l'éther et le tétrachlorocarbone sont parfois employés [48].

b. Extraction ultrason

Des échantillons sont insérés dans une chambre d'extraction d'acier inoxydable vidangée par le fluide d'extraction (hexane). Le tube est immergé dans un bain d'eau dans lequel une sonde ultrasonique est immergée. Après essai de plusieurs paramètres, les approches les plus efficaces seront gardées pour les autres utilisations [45,49].

I.8.3.1.2. Les nouvelles techniques d'extraction

a. Extraction par les fluides supercritiques (SFE)

Les fluides supercritiques peuvent être utilisés pour extraire les substances à analyser des échantillons. Les avantages principaux de l'utilisation des fluides supercritiques pour les extractions sont: bon marché, sans contaminants, moins coûteux, à détruire en toute sécurité que les solvants organiques. L'extraction de fluide supercritique (SFE) est fondée sur le principe suivant: les solubilités dans un fluide supercritique augmentent en même temps que la densité augmente, et les différents solutés disposent de solubilités différentes aux mêmes conditions [39,43].

b. Extraction en solvant par chauffage sous pression (ASE)

Le rôle de la température est d'augmenter la cinétique de l'extraction. Un accroissement de 10°C entraîne une augmentation de la cinétique d'un facteur 2. La viscosité du solvant diminue sous l'effet de l'augmentation de la température, permettant ainsi une meilleure pénétration du solvant à travers la matrice et un accroissement de la solubilité des analytes. L'effet de la température a également pour conséquences de réduire le temps d'extraction et de diminuer la quantité de solvant utilisée [18,48].

c. Extraction en solvant assistée par micro-ondes (MASE)

L'extraction assistée par micro-ondes est une méthode dans laquelle on a recours à l'énergie micro-ondes pour chauffer les solvants à la fois rapidement et efficacement. L'extraction étant réalisée dans un système fermé, les températures obtenues sont plus élevées ce qui permet d'augmenter considérablement la vitesse d'extraction. L'extraction s'opère soit dans un seul solvant qui absorbe fortement les micro-ondes, soit dans un mélange de plusieurs solvants possédant des propriétés d'absorption différentes, soit dans un solvant à absorption moyenne et combiné à des éléments chauffants. Lorsque l'on utilise des solvants pour réaliser des extractions assistées par micro-ondes, il faut veiller à ce qu'il y ait une quantité suffisante de solvants polaires dans le mélange chauffé par micro-ondes [18, 49,50].

I.8.3.2. Caractérisation des matières organiques

De par sa nature très variable, il est difficile de fournir une « carte d'identité » de la matière organique. La caractérisation avancée de celle-ci consiste en la détermination d'informations sur la structure, les fonctions, la taille des éléments qui la composent. Dans ce qui suit sont présentés les quatre principaux prototypes de méthodes d'analyse utilisées pour caractériser la matière organique :

I.8.3.2.1. Les techniques spectrophotométriques globales

Elles apportent des informations sur des éléments de structures mais qui ne permettent pas une caractérisation moléculaire précise des différents constituants. Les plus couramment utilisées sont l'absorbance UV-Visible, les techniques de fluorescence (spectrophotométrie d'émission, d'excitation et matrices d'Emission- Excitation Synchrones, EES). D'autres techniques moins usuelles comme la phosphorescence, et la photo induction chimique, l'électrophorèse capillaire qui permet d'obtenir une sorte « d'empreinte digitale » de la matière organique et l'analyse de la composition isotopique naturelle renseigne sur l'origine (allochtone ou indigène) de la matière organique présente. Il existe également celles qui permettent de donner des précisions sur les fonctions organiques présentes comme la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie photo-électronique à rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), et les différentes techniques de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [18, 51].

I.8.3.2.2. Les techniques de taille

Elles permettent de déterminer les poids moléculaires moyens et les profils de distribution des masses moléculaires de la MO. On distingue entre autres l'Ultrafiltration

(UF), la chromatographie d'exclusion de taille (Size Exclusion Chromatographie, SEC) et le Fractionnement par couplage Flux-Force (Field-Flow Fractionation, FFF) et la dispersion des rayons X qui se sert des propriétés des rayonnements. Ces méthodes de caractérisation par la taille sont cependant très dépendantes de l'état d'agrégation de la MO et de ses interactions avec le milieu utilisé pour la séparation [18,49].

I.8.3.2.3. Les techniques d'analyses spécifiques

Elles permettent d'identifier des composés simples naturels ou non comme les différents procédés de Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC) et de Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), dont voici un aperçu sur son principe de fonctionnement [50, 52] :

➤ Pyrolyse CG/SM de la matière Organique

La pyrolyse CG/SM (chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse) est un outil analytique puissant qui permet de donner des informations structurales d'un niveau moléculaire. Son application à l'étude de la matière organique naturelle a d'ailleurs servi à l'élaboration de nombreux modèles structuraux de substances organiques. Elle permet également d'obtenir des composés et des fragments dont l'origine aide à comprendre la genèse de la matière organique. Cette technique est utilisée afin d'obtenir des paramètres indépendants sur la composition de la matière organique [51,55].

L'objectif principal de cette étude est d'essayer de comprendre le type de matière organique, son environnement de déposition et la maturité thermique utilisant une combinaison par confrontation d'analyse de pyrolyse Roch-Eval (RE) et de chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS) [55,56].

➤ Chromatographie Liquide à Haute Performance

L'HPLC peut se définir comme une Chromatographie Liquide Haute Pression; en effet, les molécules pour être éluées sont entraînées par un solvant distribué par des pompes créant ainsi une pression dans le système.

Diverses chromatographies peuvent être réalisées en HPLC, tout dépend de la nature des phases stationnaires utilisées et des solvants d'éluion. Aussi un système de programmation informatique permet de travailler en mode isocratique ou gradient en contrôlant les pompes [57, 58].

CHAPITRE II

Aperçu sur les Phosphates
De Djebel Onk

Chapitre II : Aperçu sur les phosphates de Djebel Onk

II.1. Aperçu historique

Les phosphates algériens ont été découverts à Boughari par P. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa (1885). Ce n'est qu'à la fin de 1906 début 1907 que L. Jouleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le sud-est constantinois et souligne les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa. Il fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de ce minerai. Ce n'est qu'en 1931 que les phosphates font l'objet d'une première concession par la compagnie des phosphates de Constantine qui était le principal producteur en Algérie. La connaissance de la géologie régionale et des gisements progressent avec les études de R. Laffitte (1939), L. Cayeux (1939-1941-1950) et Flandrin (1948).

En 1951 et 1952, L. Visse étudie, pour la société de Djebel Onk, le gisement de phosphate de Djemi Djema dont il reprend avec beaucoup de détails la stratigraphie, et dresse les grandes lignes du contexte paléogéographique des gites de phosphates du sud-est algéro-tunisien [59].

II.2. Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière algéro-tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine et le domaine saharien, 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Cette région renferme une série de sept gisements répartis comme suit :

a. Le gisement de Djemi Djema : situé à 5 km au sud-ouest de la ville de Bir El Ater, la géométrie du gisement est plus favorable pour l'exploitation puisque la couche de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte de 30 à 40 m de stérile.

b. Le gisement de Kef Es Sennoun : situé à 2 km à l'ouest de carrière de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale du gisement de Djema Djema Ouest.

c. Le gisement de Djebel Onk Nord : Ce gisement est situé à 15 km à l'est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 km de la frontière algéro-tunisienne, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M' Rarta en Tunisie.

d. Le gisement de l'oued Betita : situé à 35 km au sud du centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1 km de la série phosphatée de Mèdes en Tunisie.

e. **Le gisement de Bled El Hadba** : situé à 14 Km au sud-est des gisements sud de Djebel Onk et à 6 Km de la frontière algéro-tunisienne. La couche de phospharénite est aussi épaisse que le flanc de Djebel Onk (30m) [59,60].

II.3. Stratigraphie

La formation géologique du gisement de Djebel Onk et de ses environs montre la succession suivante de bas en haut :

- **Séonien** : Marnes verdâtres à noirâtres (300 m) très compactes.
- **Maestrichtien** : Le cœur massif de Djebel Onk, il est constitué de calcaires blancs avec des niveaux phosphatés à débris osseux. En haut de cette formation, on observe des horizons de silex et des calcaires.
- **Dano-Montien** : Marnes bigarrées avec un banc phosphaté de 40 m à la partie supérieure. Alternance de bancs marneux et calcaires.
- **Eocène** : est composé de :
 - **Thanétien** :
 - Marnes noires (20 m) avec des couches phosphatées très argileuses à la base, peu épaisses et reposent sur les bancs de calcaires à surfaces taraudées du Dano-Montien ; on y observe d'abondantes restes de vertébrés (dents, vertèbres, débris osseux...etc.).
 - Phosphates : La puissance totale de cette couche dans son ensemble varie entre 30 et 35 mètres. Elle est formée de neuf faisceaux identifiables, sans intercalation stérile. Argileuse dans la moitié inférieure avec des enduits bitumeux liés au ciment.
 - Alternance des bancs calcaires parfois marneux et de couches phosphatées essentiellement coprolithiques (15 mètres).
 - L'yprèsien (35 mètres) : Calcaires à silex avec niveaux à la base, puis vers le sommet, calcaires à silex noirs et des horizons phosphatés peu épais.
 - **Miocène** : est représenté par des formations continentales (sable et argile) qui reposent sur le niveau calcaréo-gypseux à l'ouest.

Les niveaux phosphatés d'Algérie se rencontrent généralement dans des couches marno-calcaires d'âge éocène ou s'intercalent des chapelets de lentilles ou de lits de silex, et assez fréquemment des bancs de phosphate de chaux. Cet ensemble constitue le « faciès éocène phosphaté ». On distingue deux assises :

- L'assise inférieure est constituée d'argile à cristaux de gypse : ce sont des argiles brunes feuilletées, dépôt de comblement dont l'épaisseur est très variable.
- L'assise supérieure est constituée de couches marno-calcaires avec des de silex à la base, de couches gloconieuses et phosphatées surmontées de calcaire blanc [59-67].

II.4. Composition minéralogique et chimique du minerai de Djebel Onk

La composition minéralogique et chimique du minerai de phosphate brut du gisement de Djebel Onk sont données respectivement dans les tableaux 1 et 2. La teneur en phosphate est souvent exprimée en P_2O_5 , ou en phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ en TPL (tri basic phosphate of lime) ou BPL (bone phosphate of lime) par la conversion :

$$1TPL = 1BPL = 2,185 P_2O_5 [59].$$

Sur le plan minéralogique le minerai de phosphate brut de Djebel Onk est généralement subdivisé en deux parties :

- Partie noble qui est l'endogangue soit la fluoroapatite de formule : $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ou parfois le fluor est substitué par le chlore. Elle représente approximativement 5% de la matière phosphatée. Les éléments accessoires qui la constituent sont le quartz, l'illite, l'eau, la matière organique. La teneur en Al, Fe, Mg, Na et Cl dans ce minerai de phosphate est inférieur à 0.3% pour chacun.
- Partie exogangue, qui est composée d'argile, de dolomite, de gypse, de silicate, de calcite, de quartz et autres. L'exogangue peut avoir trois compositions différentes : la première est principalement dolomitique carbonatée, la deuxième argilo siliceuse et la troisième est sulfatique très rare [60].
- L'exogangue carbonaté se compose principalement par la dolomite $Mg_{0,93} Ca_{1,07} (CO_3)_2$.

La silice et les silicates libres représentent l'exogangue d'argilo siliceuse. Il y a quartz rencontré, silice, feldspath, zéolithe, glauconite et illite. Cette exogangue est chimiquement caractérisé par une teneur relativement élevée en Si et en Fe.

- L'exogangue de Sulfatique est rencontré mais rarement [60].

Tableau 3 : Composition minéralogique du minerai brut [59].

Espèce minéralogique	Formule chimique
Phosphate tricalcique	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Carbonate de calcium	CaCO_3
Carbonate de magnésium	MgCO_3
Dolomite	$\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$
Oxyde de fer	Fe_2O_3
Gypse	CaSO_4
Sulfate de sodium	Na_2SO_4
Chlorure de calcium	CaCl_2
Quartz	SiO_2
Alumine	Al_2O_3
Fluor	F
Matière Organique	HAP, HA

Les analyses chimiques d'après les études de M. Larouci (1988), réalisées au BRGM, fournissent une bonne caractérisation pétro-minéralogique et chimique du phosphate tout-venant. Le minerai titre de (27 - 27,5 %) en P_2O_5 (59 - 60,09 % TPL) et de (2,00 - 2,35 %) en MgO, avec un rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,73$ indiquant d'une présence d'une gangue carbonatée importante (ce rapport est de 1,31 dans une fluorapatite pure). Le rapport $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,111$ à 0,127 est plus important que celui de la fluorapatite pure. La teneur en humidité se rapproche de 2 % (Tableau 4) [59-60].

Tableau 4: Composition chimique du minerai brut exprimée en oxydes [59].

Oxydes	% massique	Oxydes	% massique
P ₂ O ₅	27,00 - 27,50	Al ₂ O ₃	0,31 - 0,45
TPL	59,00 - 60,09	Na ₂ O	1,13 - 1,25
CaO	46,75 - 47,50	K ₂ O	0,17 - 0,20
MgO	2,00 - 2,35	PAF	4,2 - 5,2
CO ₂	8,8 - 9,1	F	3,15 - 3,50
Fe ₂ O ₃	0,46 - 0,50	H ₂ O	1,95 - 2,00
SiO ₂	2,70 - 3,00	SO ₃	5,4 - 6,0
Cd, Pb ,Cu ,Zn (ppm)	26, 25, 10, 100		

II.5. Enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk

Le site de production de Djebel Onk possède dans son ensemble de très grandes réserves de minerai de phosphate dont le titre en P₂O₅ varie entre 25 et 28%. Les réserves sont de l'ordre de deux milliards de tonnes, les capacités installées permettent une production annuelle de plus de deux millions par an avec des perspectives de développement pour doubler cette production dans les années à venir [68].

Le tout venant contient des matières indésirables (argiles, silices, matière organique...) qu'il faut séparer du minerai utile afin d'obtenir le produit marchand à plus de 70% TPL.

Le traitement comporte deux étapes bien définies :

- La première étape : Consiste à la préparation mécanique et comprend, le concassage, le broyage et le criblage.
- La deuxième étape : C'est l'étape où s'effectue l'enrichissement du minerai, qui est assuré par deux voies de traitement (humide et sèche) [69].

II .5.1. Préparation mécanique

Le phosphate brut provenant de la carrière avec une dimension d'environ 1000 à 1200 mm, et une teneur d'environ 54% en TPL, subi un traitement mécanique (concassage, broyage et criblage) pour réduire ses dimensions à 15 mm, et un traitement physico-chimique pour aboutir à un produit marchand d'une teneur de 65 à 77% en TPL [70].

a. Le concassage : il a pour but de réduire les dimensions des blocs du minerai, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres. Le processus est en général sec, il se produit par écrasement et trituration des morceaux de minerai dans un concasseur à cône giratoire d'une ouverture de 200 mm et avec un débit d'alimentation de 600 à 1000 tonnes par heure. Avec un degré de réduction :

$$i = D_{\max} / d_{\text{final}} = 1000/200 = 5.$$

D_{\max} : diamètre de la plus grande pierre avant concassage ; d_{final} : diamètre de la plus grande pierre après concassage, ou le diamètre désiré après concassage.

b. Le broyage : Il consiste à réduire le minerai concassé à une granulométrie de 0 à 200 mm à un produit de 0 à 20 mm. D'où le degré de broyage :

$$i = D_{\max} / d_{\text{final}} = 200/20 = 10.$$

Avec : D_{\max} le diamètre du plus gros grain avant broyage ; d_{final} : diamètre du plus grand grain après broyage.

À Djebel Onk, on utilise un broyeur à marteaux composé d'un rotor et d'un stator (mobile et fixe) opérant par percussion, avec un débit d'alimentation de 300 à 350 tours/heure.

c. Le criblage : Le criblage est une opération de classement dimensionnel des grains, et cela en disposant ces grains sur des surfaces perforées (tamis) qui laissent passer les grains de dimensions inférieures aux dimensions des mailles du tamis, tandis que les grains de dimensions supérieures sont retenus et évacués séparément [70,71].

II.5.2. Traitement physico-chimique

Après traitement mécanique, le minerai est acheminé vers deux voies de traitement sèche et humide:

II.5.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage)

Il comprend cinq opérations d'enrichissement : le séchage, le ciblage, le broyage, la sélection et le criblage [68]. Le concentré obtenu titre environ 29 % en P_2O_5 avec un taux d'humidité de 1% [1].

➤ **Séchage au four fluidisé** : après avoir subi les opérations mécaniques, le minerai humide est introduit dans un compartiment de séchage où il est fluidisé et séché par des gaz chauds obtenus en brûlant du pétrole dans une chambre de combustion.

➤ **Criblage (2 mm)** : consiste à éliminer les particules grenues dont la teneur en phosphate tricalcique est insuffisante. Le criblage s'effectue par présentation de ces grains sur des surfaces perforées, qui laissent passer les grains de dimensions inférieures aux dimensions de la perforation tandis que les grains de dimensions supérieures sont retenus et évacués séparément.

➤ **Broyage (1 mm)** : après criblage à 2 mm, le minerai est passé dans un broyeur à marteaux pour un broyage sélectif afin de libérer les grains de phosphate de la gangue collée.

➤ **Sélection** : le but de cette opération, est l'élimination des particules fines qui sont pauvres en TPL. La séparation granulométrique à 80 μm s'effectue dans un courant d'air, les particules fines sont entraînées par le courant d'air ascendant, tandis que les grosses tombent sous l'effet de leurs poids.

➤ **Criblage (0,8 mm)** : c'est l'opération finale du traitement par voie sèche, dont le but est d'éliminer les stériles dans la tranche granulométrique $> 0,8$ mm ayant une faible teneur en TPL [68-70].

II.5.2.2. Traitement par voie humide

Ce type de traitement est utilisé pour les minerais phosphatés sédimentaires, argileux peu carbonatés, et contenant peu de quartz. Le but de ce traitement est partant d'un minerai délivré par une trémie à la maille de 15 mm au maximum après broyage et criblage, et d'une humidité comprise entre 3 à 7% avec un TPL de 54%, on obtient un produit sec à moins de 1% d'humidité ayant une teneur en TPL à 74%. La chaîne de traitement par voie humide se compose de quatre ateliers : le débouillage, la calcination, le lavage et le séchage [71].

➤ **Le débouillage** : le débouillage est une opération de classification dont le but est d'éliminer les particules siliceuses et argileuses de l'exogangue. Lors du processus de la calcination, la silice est gênante à cause de ses réactions avec le calcaire à la température 900°C, en empêchant la dissociation des carbonates et la libération de CO_2 . L'élimination des argiles, s'effectue avec de l'eau recyclée saturée en carbonates, qui aide à la floculation de ces argiles. Cette opération est constituée d'hydrocyclones, d'essoreuses et d'épaississeurs.

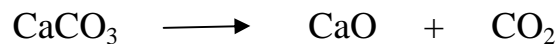
a. Les hydrocyclones : ils sont utilisés pour éliminer les particules fines siliceuses. La séparation s'effectue par la force centrifuge qui crée une dépression dans l'hydrocyclone,

les particules lourdes de phosphate tombent sous l'effet de leur poids, par contre les particules fines se dirigent vers l'épaississeur de décantation.

b. L'épaississeur : c'est un équipement utilisé pour épaissir les shlamms des minerais de phosphate. Il est constitué d'un bassin cylindro-conique et bras racleurs.

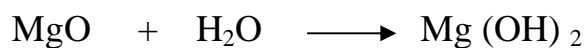
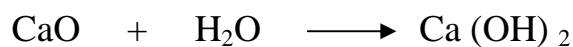
c. Lesessoreuses : leur rôle est celui d'éliminer l'eau contenue dans le produit. Celui ci sort avec une humidité de 10 à 12 %.

➤ **La calcination :** le but principal du traitement préparatoire de la calcination est d'éliminer l'eau et les sujets organiques, pour décomposer l'ensemble ou une partie de carbonate de calcium, et pour combiner la chaux formée avec de la silice pour empêcher sa conversion en carbonate par la réaction avec de l'anhydride carbonique. Ces réactions ont lieu entre 100 et 1000°C. Le but de cette opération est la décomposition des carbonates de calcium et de magnésium en oxydes CaO et MgO avec dégagement du gaz carbonique CO₂, selon les réactions suivantes :



La calcination s'effectue à une température choisie qui varie entre 700 et 950°C (selon les caractéristiques recherchées pour le concentré final).

➤ **Le lavage :** il consiste à éliminer la chaux et la magnésie libérées par la décomposition thermique des carbonates. Plus le produit à laver contient une quantité élevée d'alcalins, plus le volume d'eau nécessaire pour le lavage est important.



➤ **Le séchage :** le but de cette opération est d'éliminer l'humidité. Le minerai calciné puis lavé, est finalement séché dans des fours rotatifs dans le but de réduire le taux d'humidité jusqu'à 0,5% [68-71].

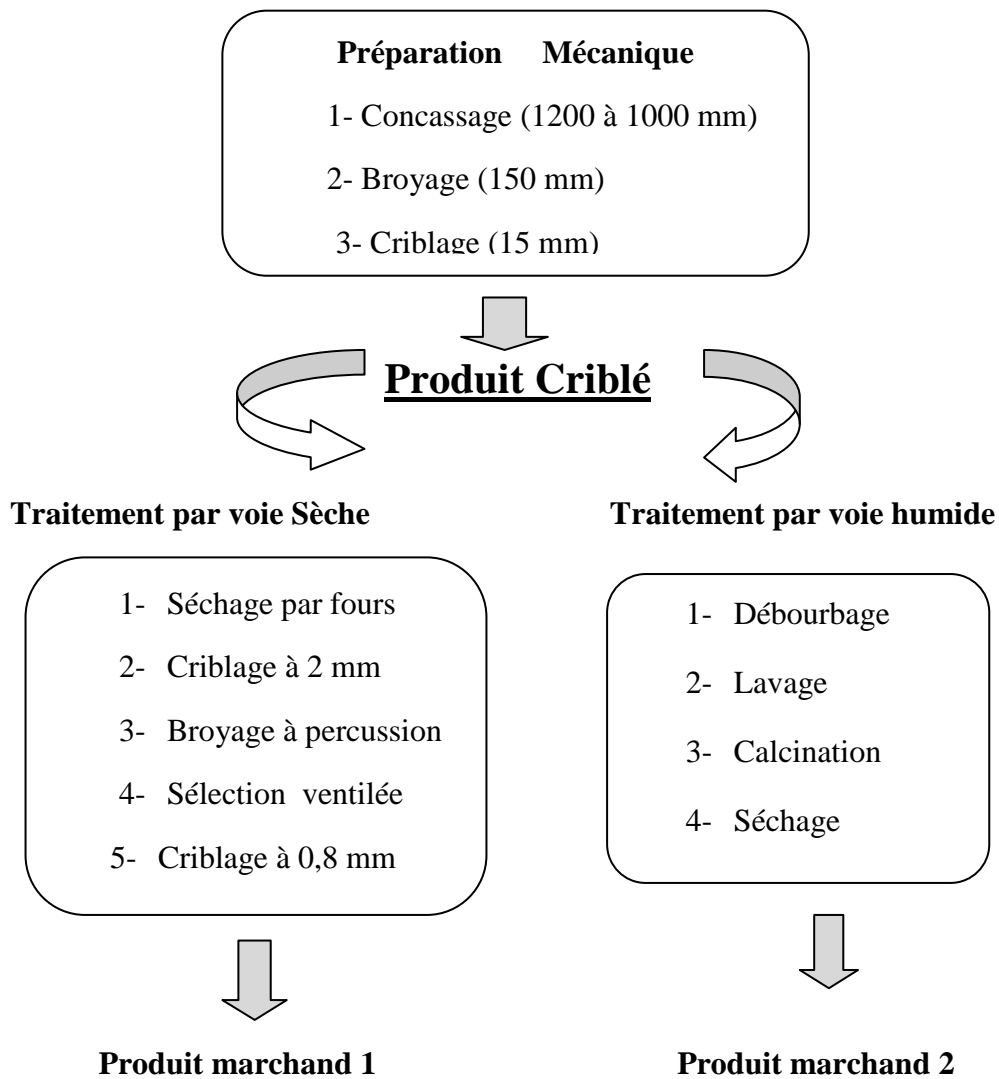


Figure 7 : Diagramme du processus de l'usine de traitement de Djebel Onk

II.6. Aperçu sur les phosphates beige et noir

L'Algérie avec les gisements de Djebel Onk, dispose des réserves importantes en phosphate. L'horizon productif est constitué par des phosphates de couleur claire (brun-beige) ou par des phosphates sombres (gris-noir) [70]. Ces teintes sombres et l'existence de composés organiques, attestent que la couche phosphatée n'a pas subi d'altérations météoriques importantes et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation. Cependant, la présence de cette matière organique dans le phosphate noir influe considérablement sur les rendements en phosphate, en raison de la formation des mousses en quantités importantes [59].

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportion des grains est supérieure à 2 mm). Ces deux types de faciès peuvent être qualifiés respectivement de biophospharénites et de biophospharénorudites [59].

II.6.1. Phosphate beige

Les études minéralogiques sur le phosphate beige ont montré que trois composés principaux constituent ce minerai : des particules de phosphate apatitique (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo-siliceuse (5 à 6%) [69].

II.6.1. Phosphate noir

Contrairement au phosphate clair beige, le phosphate noir présente une couleur assez foncée qui est due à la présence de la matière organique. Ce minerai contient nettement moins de grains phosphatés que le minerai beige [70].

Les analyses chimiques et minéralogiques, effectuées sur les deux types de phosphate ont montré que :

➤ Le minerai sombre se caractérise par une granulométrie très fine, avec une meilleure libération des grains de phosphate de 100 à 200 μm . Il est généralement plus riche en P_2O_5 (26 à 27% soit 58,8 à 59,0% TPL), dolomitique (1 à 3 % MgO) et moins carbonatés ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,71$). Par contre il est plus argileux et plus siliceux (3 à 5% de SiO_2). Sa teneur en carbone organique (0,29% pour 2,36% SO_3) serait de même ordre que celle du phosphate clair, brun beige (0,32 % pour 2,67 % SO_3).

➤ A titre de comparaison, le phosphate noir de Youssoufia , au Maroc , présente les caractéristiques suivantes : 3,33% de matières organiques , 2,24% de carbone organique , prédominance de matières organiques d'origine continentale liées à un réseau fluvial bien développé drainant un continent proche [59,70].

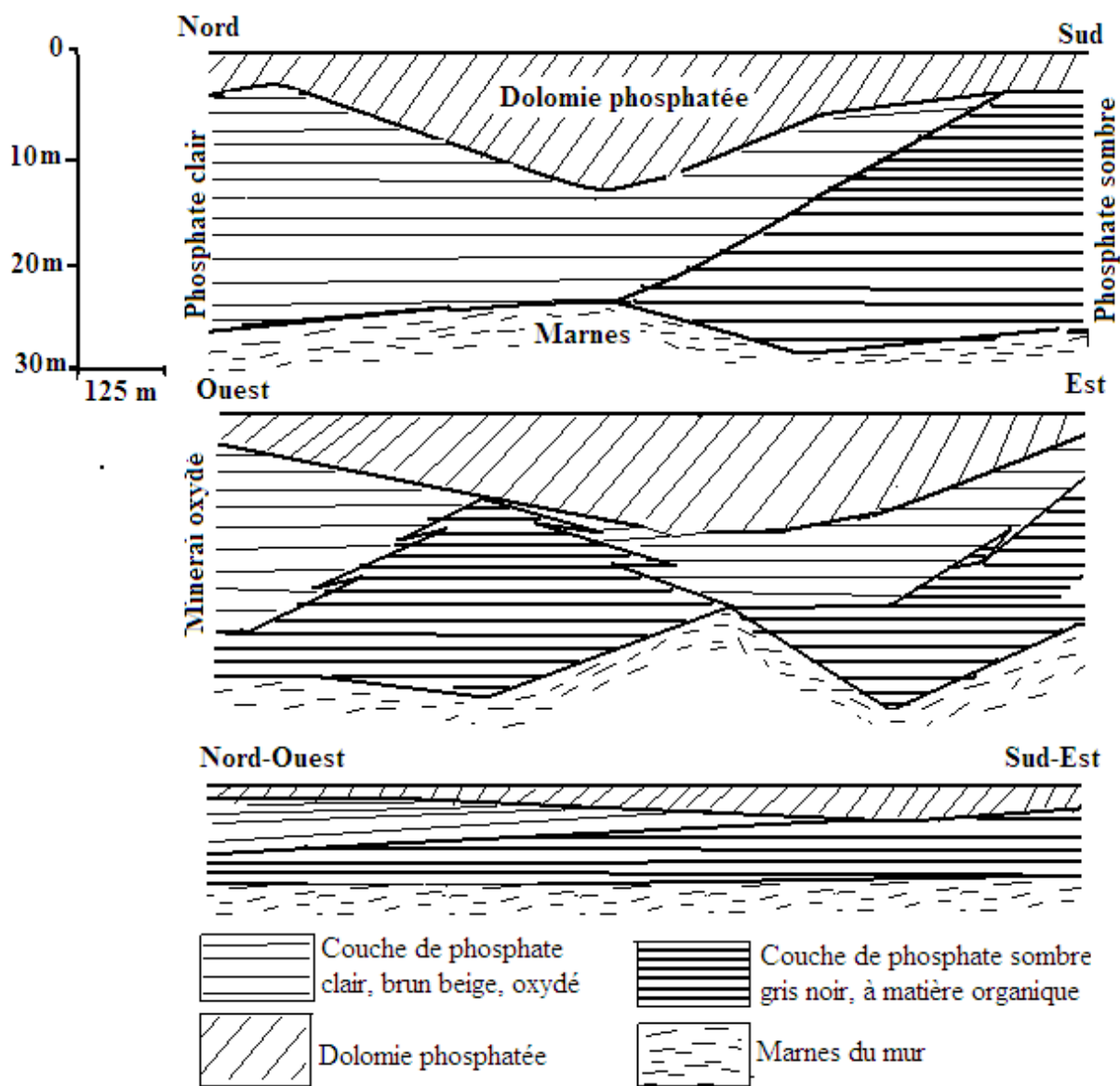


Figure 8. Coupes illustrant les relations entre la couche de phosphate clair et la couche de phosphate sombre dans le gisement de Djemi Djema - Djebel Onk (EREM. 1985-87) [59].

CHAPITRE III

Préparation et caractérisation des
phosphates beige et noir

Chapitre III : Préparation et caractérisation des phosphates beige et noir

III.1. Introduction

La région de Djebel Onk est caractérisée par la présence de deux types de phosphates de couleurs différentes : noir et beige. L'entreprise Somiphos qui exploite le minerai de phosphate beige depuis 1965, a envisagé de mettre en exploitation le minerai noir. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à une étude comparative des deux types sur les plans chimique, granulométrique, minéralogique, thermique et textural. Cette étude devrait permettre de définir un plan d'exploitation approprié de façon à exploiter rationnellement les réserves existantes [1].

Dans ce cadre, plusieurs techniques d'analyses qualitatives et quantitatives (DRX, IR, ATD-ATG, MEB, CPG-MS, HPLC...etc.) sont envisagées. Elles permettront de définir les mailles optimales de libération des éléments phosphatés et ceux de la gangue, d'identifier les espèces minéralogiques existantes, leur composition chimique et leur distribution par fractions granulométriques, et d'identifier la composante organique. La connaissance de ces caractéristiques est vitale pour voir si l'enrichissement appliqué au minerai beige est compatible avec un traitement minéralurgique commun.

III.2. Préparation des échantillons

En vue d'obtenir une meilleure représentativité, d'une part, et de réduire les dimensions des grains d'autre part, le minerai tout-venant est soumis à un traitement mécanique qui consiste en des opérations de concassage, d'homogénéisation, de quartage et de tamisage. Le minerai tout-venant subit un concassage jusqu'à 2 mm, une homogénéisation, ensuite une série de quartage jusqu'à l'obtention d'un échantillon représentatif (0 - 2 mm). La durée de tamisage est limitée à 15 minutes pour éviter les erreurs dues à l'effet de broyage (attrition) [39, 71].

La préparation mécanique des deux types d'échantillons, a été réalisée au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université A. Mira (Bejaia).

a- Le concassage

Le concassage (de 0 à 2 mm) a été réalisé sur un concasseur Pulverisette de marque FRITSCH et de série 01302.

b- Le quartage

C'est une opération indispensable pour une meilleure représentativité de l'échantillon. Avant cette opération, il est nécessaire de procéder à une homogénéisation du minerai. Elle consiste à construire un cône régulier au moyen d'une petite pelle, qu'on transforme sous forme de galette plate de contour plus au moins rond. Cette galette est ensuite partagée en quatre quarts égaux. On prélève deux quarts opposés, alors que les deux autres seront gardés comme témoins. On recommence la même procédure de fractionnement jusqu'au dernier quartage [71].

Le procédé de quartage obéit à la loi de RICHARDS définie comme suit :

$$M_i > K d_{\max}^2$$

$$M < M_i / K d_{\max}^2 \quad \text{or} \quad M=2^n$$

Avec :

d : diamètre maximal du grain ;

n : nombre de quartage ;

K : coefficient de répartition de la minéralisation ;

M_i : masse à quarter ;

M : masse recherchée pour analyses

Le choix de la valeur de K est basé sur des calculs statistiques relatifs au gisement. Dans ce cas, il est évalué à 0,1 (minéralisation irrégulière).

Les différentes opérations mécaniques effectuées sont représentées dans la figure 9.

c- Le tamisage

Il est effectué par voie sèche, à l'aide de tamis de tailles de mailles différentes selon le classement granulométrique voulu.

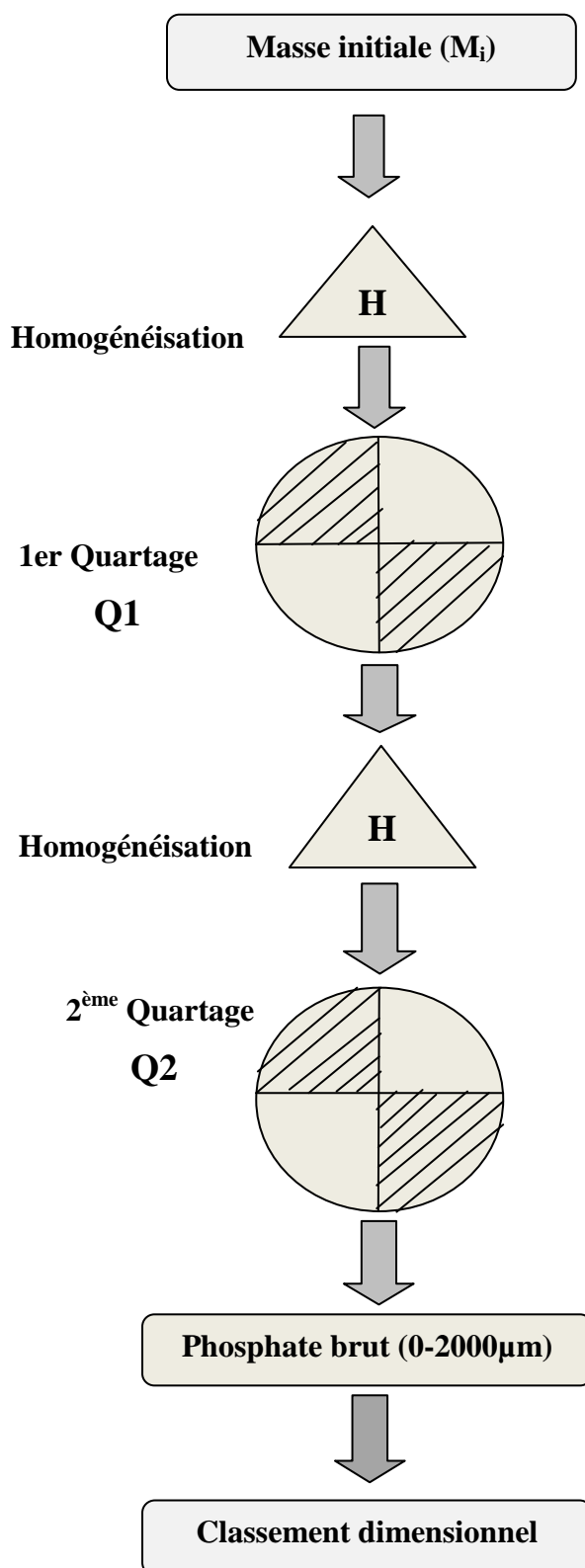


Figure 9 : Schéma de la préparation mécanique de nos échantillons.

III.3. Caractérisation des échantillons étudiés

III.3.1. Classement dimensionnel

Le classement dimensionnel est effectué par tamisage à voie sèche. Il permet de séparer le minerai en fractions granulaires définies par la côte de la maille carrée du tamis.

Il a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse vibrante de marque FRITSCH Industries tr.8 6580 Idar- Oberstein, série 03 502/9377. Elle est équipée d'une série de tamis emboîtés les uns dans les autres, de norme AFNOR X-11-501. Dans le cas de notre travail, nous avons utilisé deux tamis de diamètres 500 μm et 40 μm , afin d'obtenir trois fractions granulométriques : < 40 μm , (-500+ 40 μm) et > 500 μm . Le granulat est placé sur le tamis le plus haut et par vibration, on répartit les grains sur les différents tamis selon leur grosseur. Le temps de tamisage est fixé à 15 minutes.

Avant l'opération de tamisage, il est nécessaire de sécher les échantillons dans l'étuve à une température de 105°C pendant 24 heures ; afin d'éviter le colmatage du minerai (humidité) sur les tamis utilisés [71].

Les résultats du tamisage obtenus pour les deux types de phosphate (beige et noir) sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Composition granulométrique des deux types de phosphate (beige et noir).

Tranches Granulométriques (μm)	Phosphate beige		Phosphate noir	
	Masse (g)	Rendements Pondéraux (%)	Masse (g)	Rendement Pondéraux (%)
FG (> 500)	14	8,64	56	33,33
FI (-500+40)	134	82,70	100	59,52
FF (< 40)	12	7,40	12	07,14
Total	162	98,74	168	99,99

L'analyse granulométrique par tamisage a montré que la majeure partie de la masse globale du minerai brut, se concentre dans la tranche (- 500+40 μm) pour les deux types de phosphate (beige et noir) ; avec un rendement respectif de 82,7% et 59,52%. Cependant, la tranche granulométrique grossière (>500 μm) dans le phosphate noir représente une quantité non négligeable 33,33% en poids du tout-venant ; contrairement au phosphate beige où cette

tranche ne représente que 8,64% en poids du tout venant. Dans le cas des tranches fines (< 40 μm), les deux types de phosphate (beige et noir) ont enregistré des proportions pondérales nettement moins importantes, respectivement 7,4% et 7,14% en poids du tout-venant.

III.3.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge (FTIR)

L'étude par spectrométrie infrarouge a été effectuée à l'université de Tizi-Ouzou, à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR de marque SCHIMADZU de type 8300M, balayant le domaine de fréquence (4000- 400) cm^{-1} .

Les analyses ont été réalisées par la méthode des pastilles de KBr (100 mg de l'échantillon dans 300 mg de KBr) ; sur les échantillons bruts B (0-2000 μm), les fractions grossières FG (d >500 μm), intermédiaires FI (+40-500 μm), préalablement broyées (<100 μm), et les fractions fines FF (d <40 μm), pour les deux types de phosphate (beige et noir).

L'analyse par spectrophotométrie Infrarouge, effectuée sur ces échantillons a mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates et aux ions hydroxydes de l'apatite [72-73].

Les bandes caractéristiques des espèces minéralogiques observées sont réparties dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Position et identification des espèces minéralogiques observées dans les deux types de phosphate (beige et noir).

Bandes (cm^{-1})	Espèces identifiées	Phosphate Beige	Phosphate Noir
		Intensité	
575- 607	PO_4^{2-}	forte	moyenne
603	PO_4^{3-}	faible	faible
1043	"	très forte	forte
873-878	CO_3^{2-} apatitiques	très faible	très faible
1435		moyenne	moyenne
1630	CO_3^{2-}	faible	très faible
734	P-O-C	-	faible
2920 - 2929	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	très faible	faible
3440	OH	large	très large
2530	"	-	faible (FG)
2354-2359	P-H	faible, moyenne (FG)	faible

Les spectres IR des différents échantillons étudiés sont rapportés respectivement dans les figures (10-13).

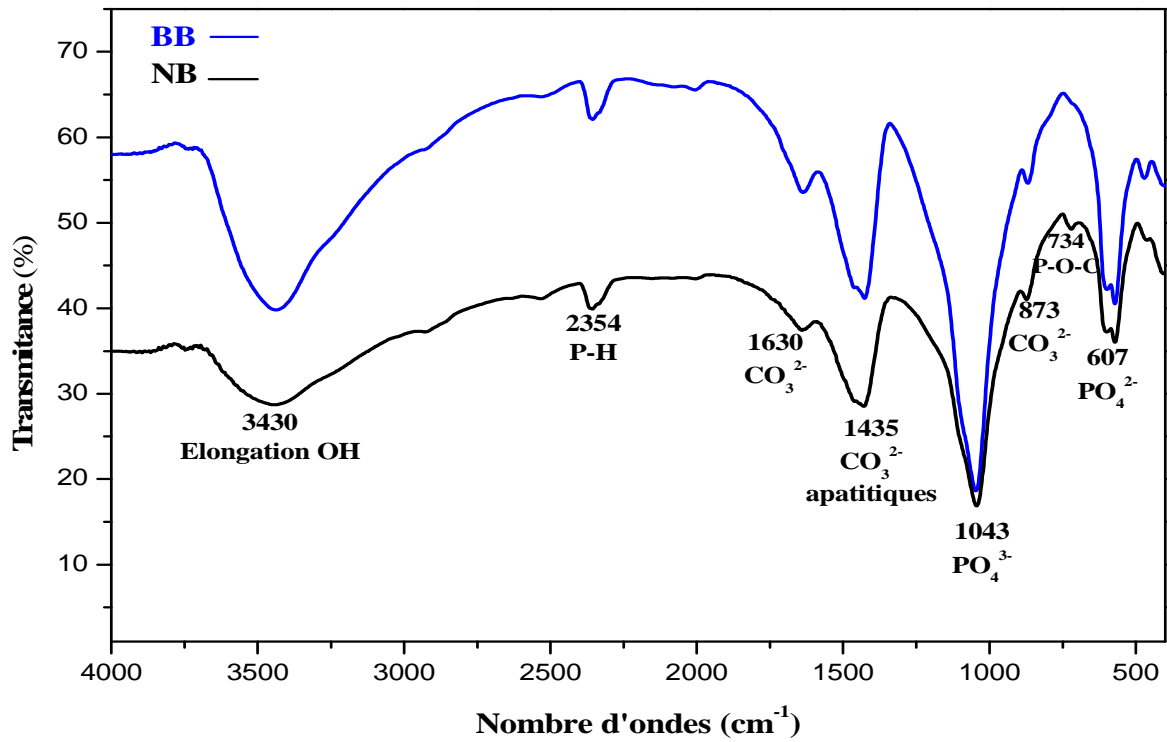


Figure 10 : Spectres IR des phosphates beige et noir bruts.

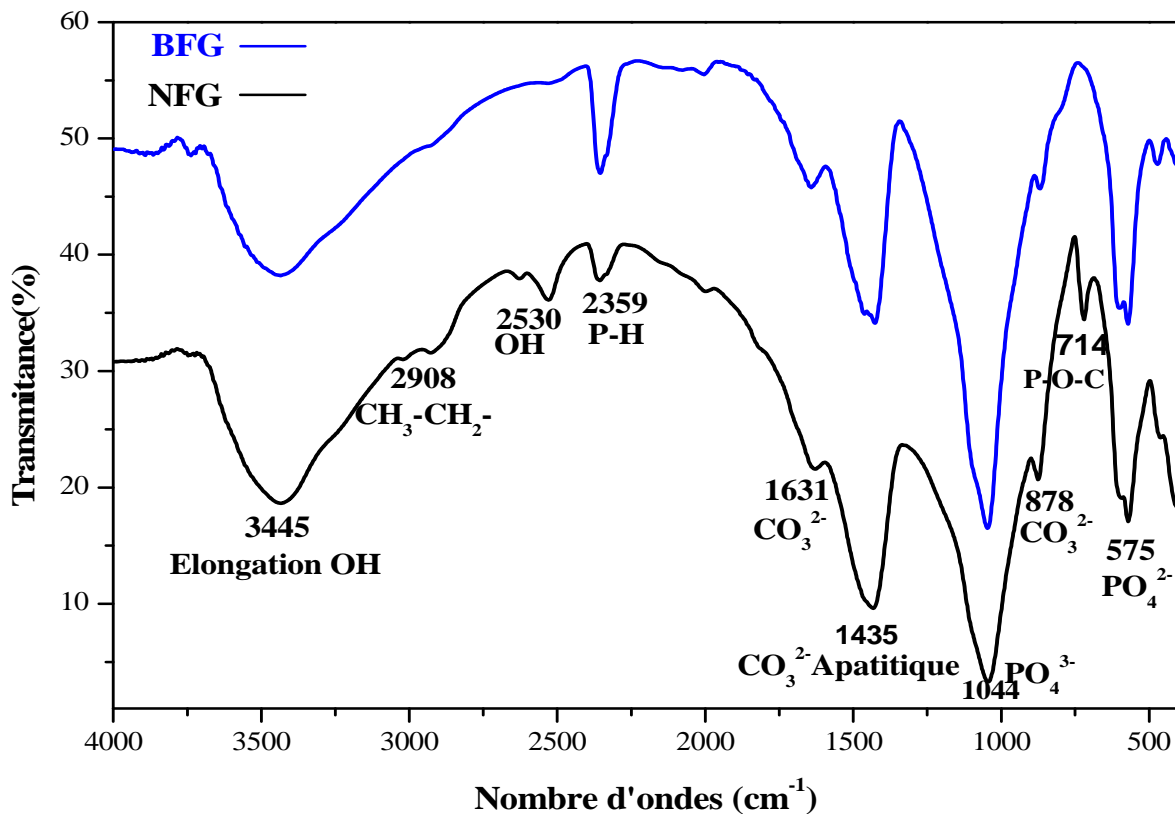


Figure 11 : Spectres IR des phosphates beige et noir (FG).

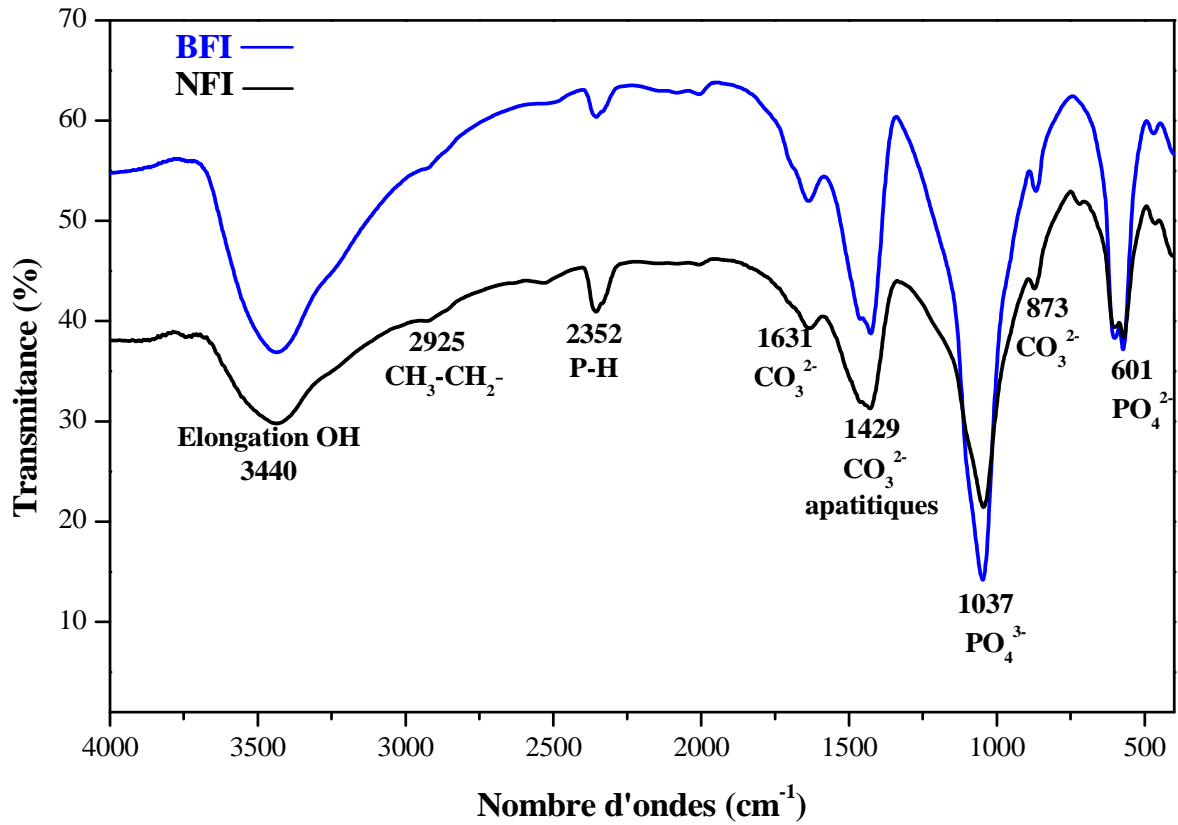


Figure 12 : Spectres IR des phosphates beige et noir (FI).

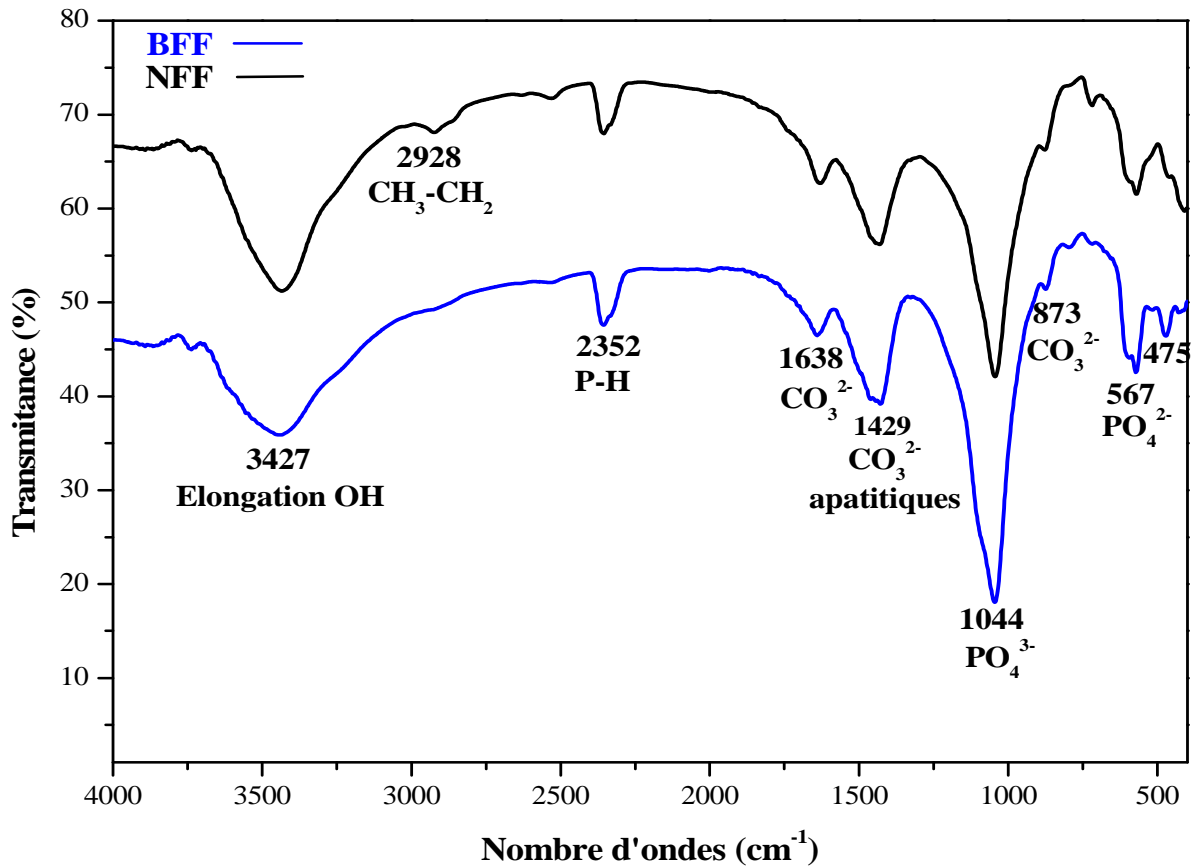


Figure 13: Spectres IR des phosphates beige et noir (FF).

III.3.3. Composition minéralogique par DRX

L'identification des phases minérales de nos échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X'pert prof panalytical type MPD /système vertical θ/θ PDS 4 pass x accélérateur (detector) plate forme (Bracket) (sample-stage) [73-75], au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés de l'université A. Mira Bejaia.

L'étude minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée sur les deux types de minerais que dispose la mine de phosphate de Djebel Onk (beige et noir), pour les différentes fractions granulométriques: brute FB (0-2000 μm), grossière FG (> 500 μm), broyée (<100 μm), intermédiaire FI (-500+40 μm) et fine FF (<40 μm). Les diffractogrammes RX obtenus sont rapportés dans le tableau 7 et figures 14-19.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence des minéraux de la classe apatitique tels que : l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, le carbonate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$, et le carbonate apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ et ceux de la gangue tels que : la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, le quartz SiO_2 , la calcite CaCO_3 , le gypse CaSO_4 , la fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, l'ankérite, et la déérite, et ce pour les deux types de phosphates étudiés (tableau 7 et figures 14-19). Toutefois, des différences appréciables apparaissent sur le plan quantitatif, en particulier la dolomite qui est très présente dans le phosphate noir, et en quantité faible dans le minerai beige sauf dans la fraction grossière FG (>500 μm) cela est dû à la forte présence de l'exogangue dolomitique dans cette fraction. Il faut noter également la présence de certains minéraux, tels que la calcite, et l'ankérite dans le phosphate noir et leur absence dans le beige, ce qui confirme ainsi les travaux de *Merabet et al (2004)* [39] et *Malek (2007)* [18]. Ainsi que la présence de la déérite juste dans la fraction fine du minerai beige.

Tableau 7: Espèces minérales identifiées par DRX du phosphate beige et noir.

		Phosphate Beige	Phosphate Noir
Fractions granulométriques (μm)	Espèces identifiées	Intensité	
B (0 – 2 000)	Eléments phosphatés (Hydroxyapatite apatite, Carbonate apatite, Carbonate hydroxyapatite, Fluorapatite, Carbonate fluorapatite) Phosphate hydraté.	Moyennement intenses	Moyennement intenses
		Moyenne	Intense
	Eléments de la gangue Dolomite Quartz et Ankérite calcite.	Moyenne	Très intense
		Faibles	Faibles
		Faible	Moyenne
	FI (-500+40)	Eléments phosphatés Carbonate apatite, Carbonate hydroxyapatite, Carbonate fluorapatite. Hydroxyapatite Phosphate hydraté	Intense
Intense			Très intense
Moyenne			Intense
Eléments de la gangue Dolomite Calcite Ankérite Quartz		Faible	Très intense
		Intense	Intense
		Moyenne	Intense
FG (> 500)	Eléments phosphatés Carbonate apatite, Carbonate	Moyenne	Moyenne

	fluorapatite, Fluorapatite	Intense	Intense
	Hydroxyapatite, Phosphate hydraté		
	Carbonate hydroxyapatite	Faible	Faible
	Eléments de la gangue		
	Dolomite	Moyenne	Très intense
	Ankérite	Moyenne	Intense
	Quartz	Faible	Faible
	Calcite	Moyenne	Moyenne
FF (< 40)	Eléments phosphatés		
	Carbonate apatite, Carbonate hydroxyapatite	Moyenne	Moyenne
	Hydroxyapatite,	Intense	Intense
	Carbonate fluorapatite,	Moyenne	Intense
	Phosphate hydraté.		
	Fluorapatite	Faible	Intense
	Eléments de la gangue		
	Dolomite	Intense	Très intense
	Déerite,	Moyenne	--
	Quartz, Calcite	Moyenne	Faible
Ankérite	Faible	Intense	

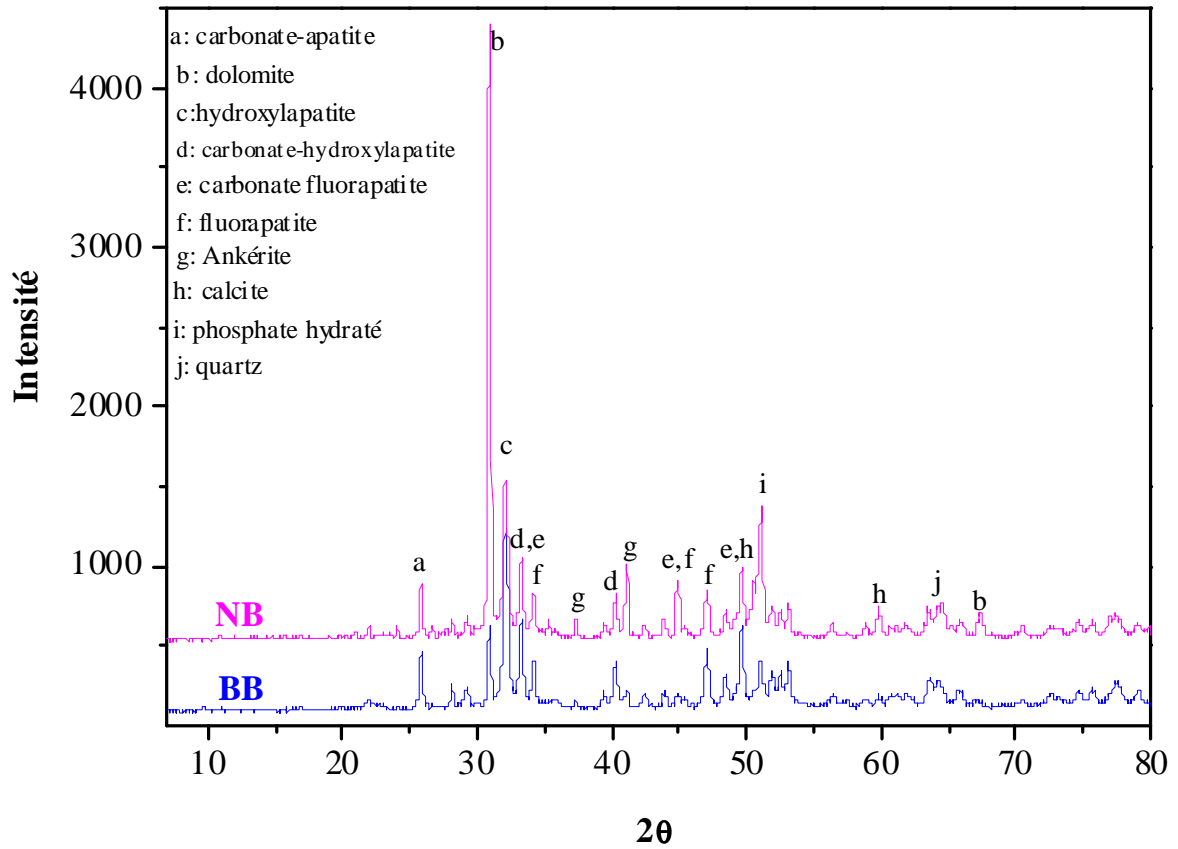


Figure 14 : Diffractogrammes DRX des phosphates bruts beige et noir.

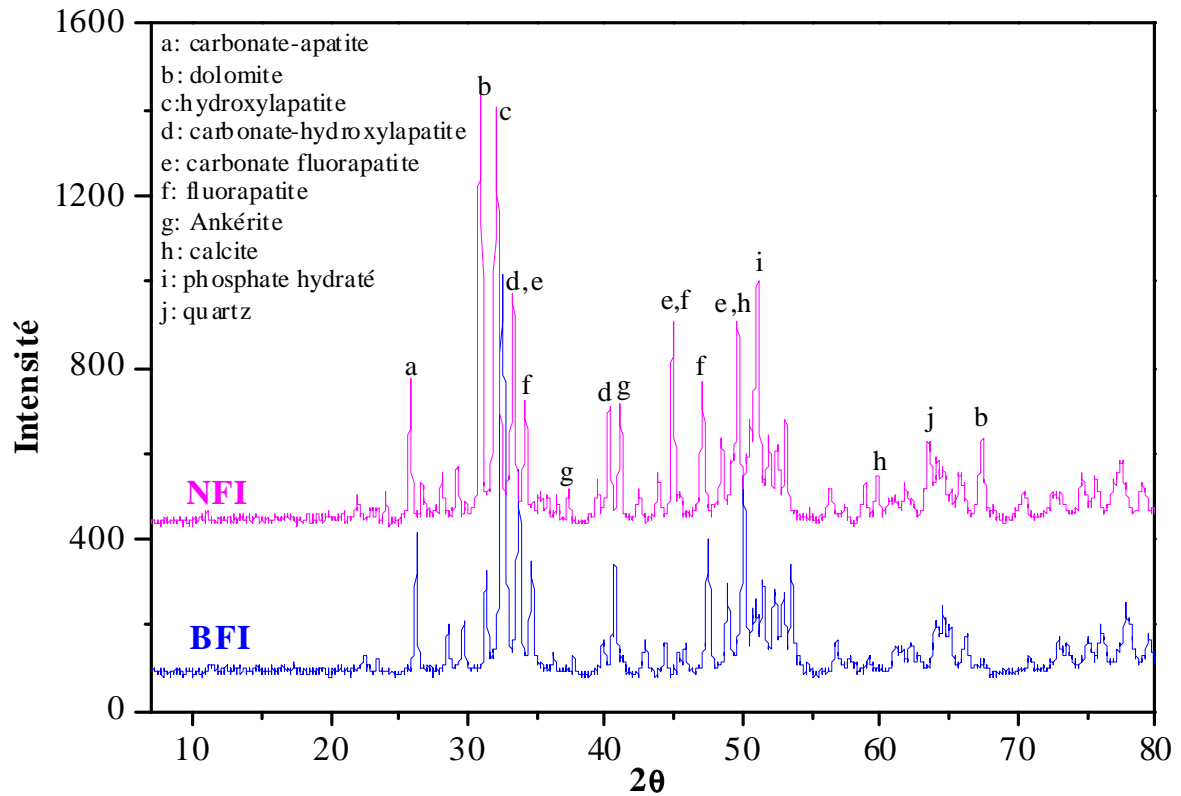


Figure 15 : Diffractogrammes DRX de la fraction intermédiaire (FI) des phosphates beige et noir.

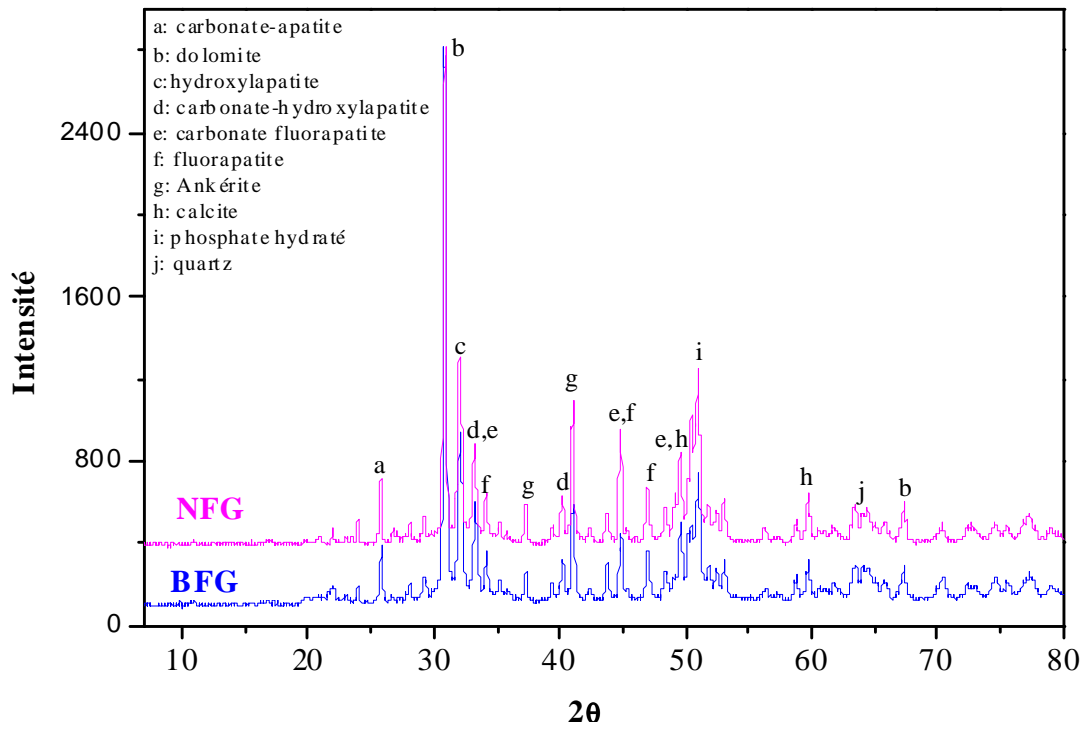


Figure 16 : Diffractogrammes DRX des fractions grossières (FG) beige et noir.

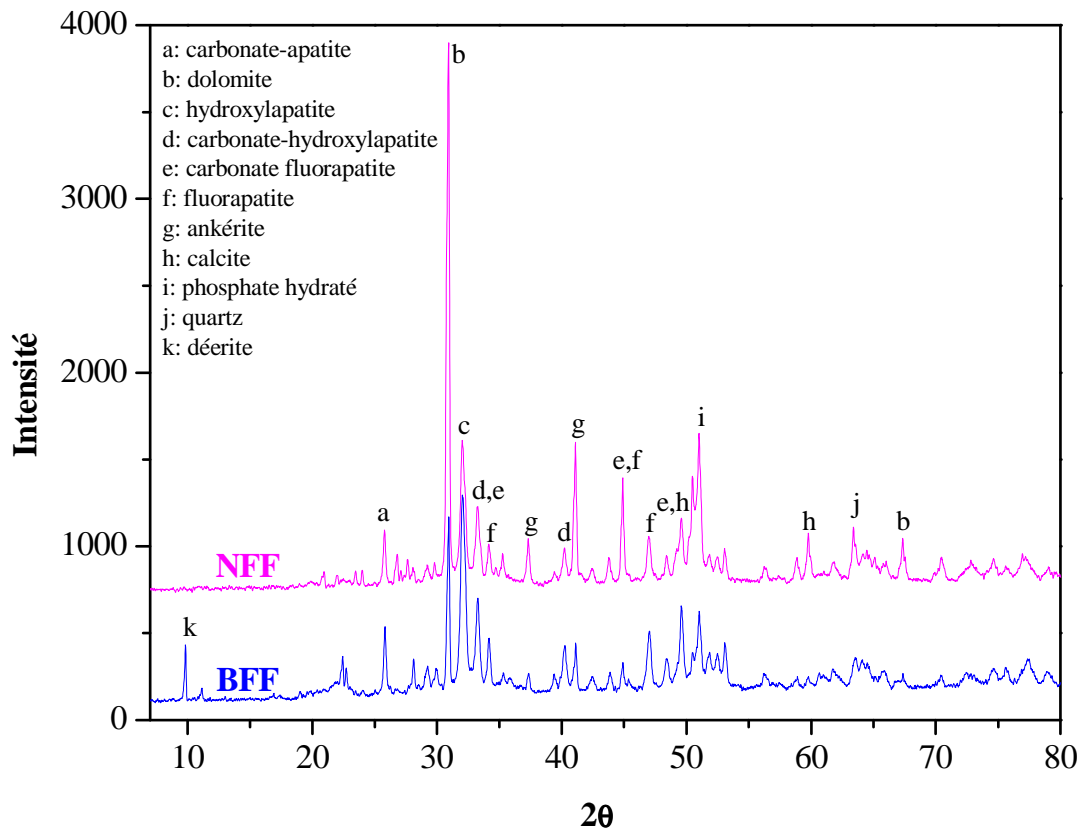


Figure 17 : Diffractogrammes DRX des fractions fines (FF) des phosphates beige et noir.

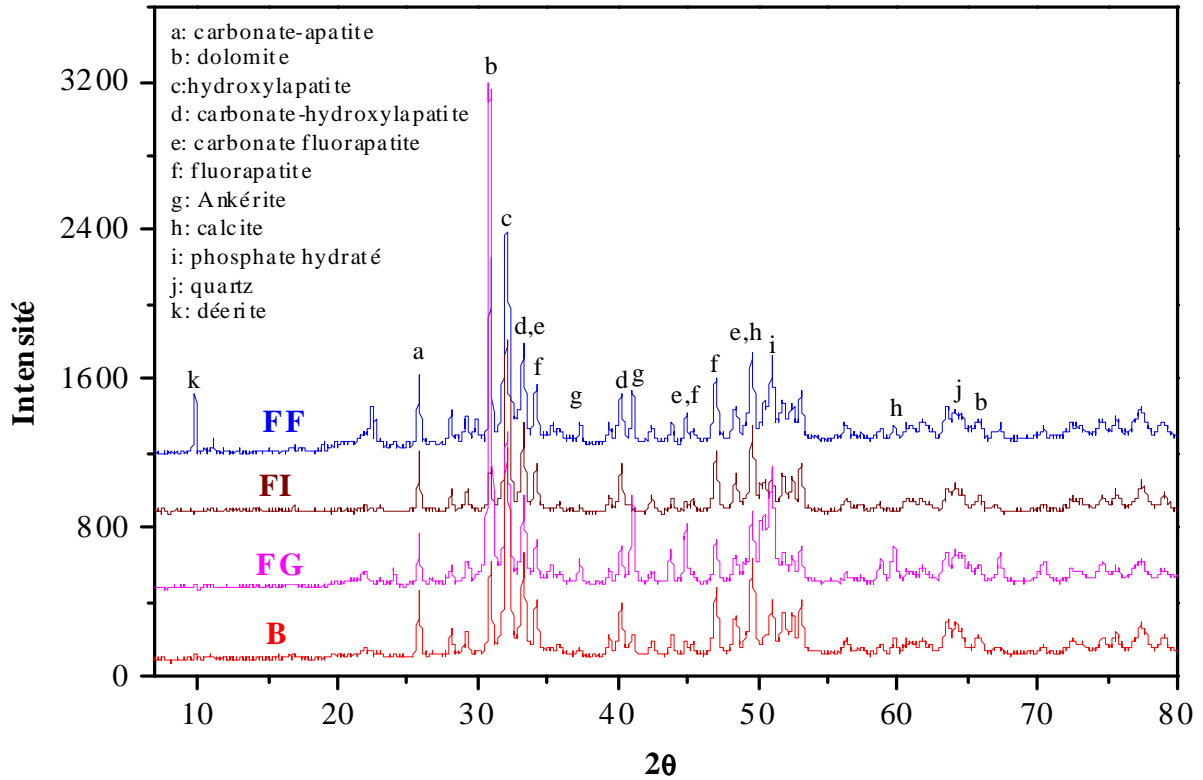


Figure 18 : Diffractogrammes DRX des fractions granulométriques et du brut beige.

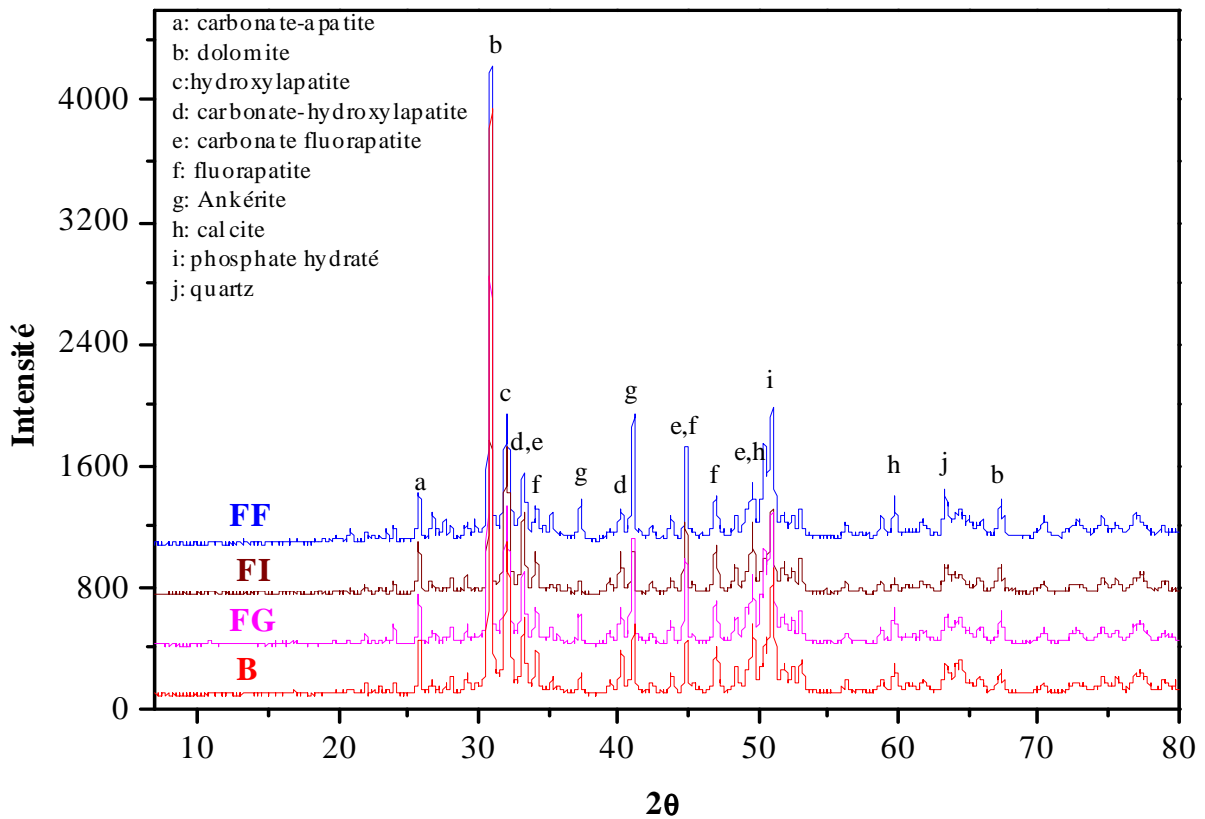


Figure 19: Diffractogrammes DRX des fractions granulométriques et du brut noir.

III.3.4. Observations microscopiques au MEB

Les observations microscopiques sur les deux types de minerais étudiés ont été réalisées par microscope électronique à balayage MEB au laboratoire d'analyses de l'université de Bejaia. Elles ont consisté en des analyses élémentaires par EDX et de l'imagerie à l'aide d'un microscope de marque FTI QUANTA 200 [76,77].

Les observations microscopiques au MEB ont été réalisées sur différentes fractions granulométriques (FB, FG, FI, FF), et ce, dans le but d'identifier les espèces minéralogiques existantes dans les deux types de minerais étudiés ainsi que leur distribution par classement dimensionnel de façon à orienter le traitement du phosphate noir en vue de son exploitation futur [18].

Les résultats obtenus (figures 10-14 (photos 1-6)) ont montré d'une part la présence des minéraux principaux recherchés tels que l'apatite, la dolomite, la calcite, le quartz, le feldspath, et les argiles. Et d'autre part, une grande similitude au niveau de la morphologie des deux types de phosphate. Toutefois, il faut remarquer l'abondance de la matière organique dans le phosphate noir, confirmant ainsi les travaux de *Merabet et al(2004)*, *Malek(2007)*, Cette matière organique pourrait être responsable de la couleur noir [18,39].

D'une façon générale, nous avons observé des grains phosphatés sous différentes formes : arrondie, cylindrique à ovoïde. L'exogangue est dominée par des agrégats dolomitiques, englobant des éléments phosphatés, et par d'autres minéraux accessoires tels que le quartz, le gypse, la calcite, et l'ankérite.

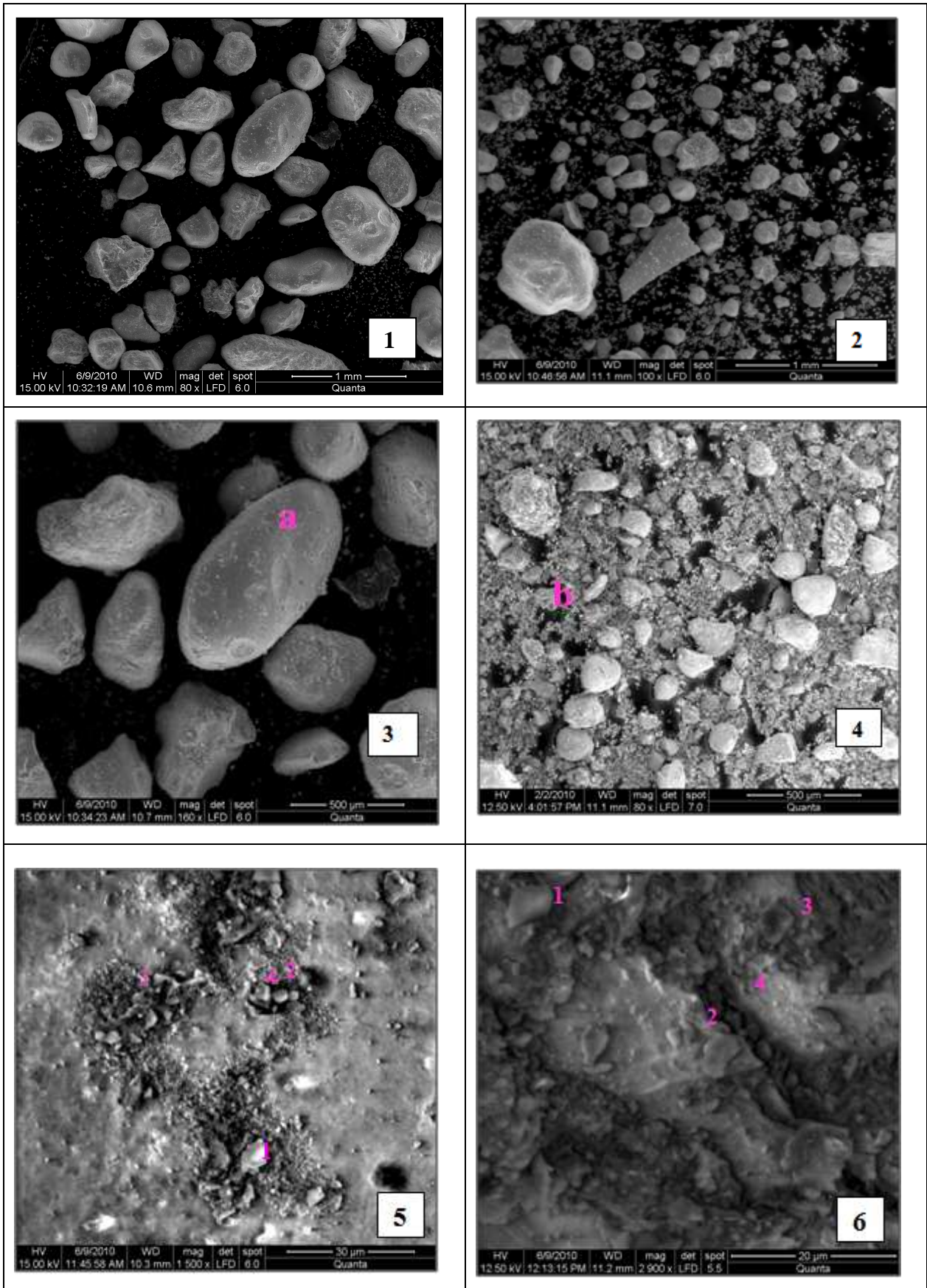


Figure 20 : Micrographies au MEB des phosphates bruts beige (à gauche) et noir (à droite).

Tableau 8 : Micrographie au MEB des minerais de phosphate beige et noir bruts
(0-2000 μm)

PHOTO	Interprétation
Photo 1	Grains phosphatés de forme ovoïde à rectangulaire du phosphate beige.
Photo 2	Grains de phosphate noir de forme arrondie à ovoïde associée à une exogangue.
Photo 3	Grain de phosphate beige de forme ovoïde (coprolithe) du phosphate beige.
Photo 4	Vue générale du minerai de phosphate noir brut, montrant des grains de phosphates et de la gangue.
Photo 5	Surface du grain de phosphate beige (a), formée d'éléments phosphatés (points 1 et 4), du quartz (points 2 et 3).
Photo 6	Exogangue d'un grain de phosphate noir (b), constituée d'éléments phosphatés (points 1 et 2) et de la dolomite (points 3 et 4).

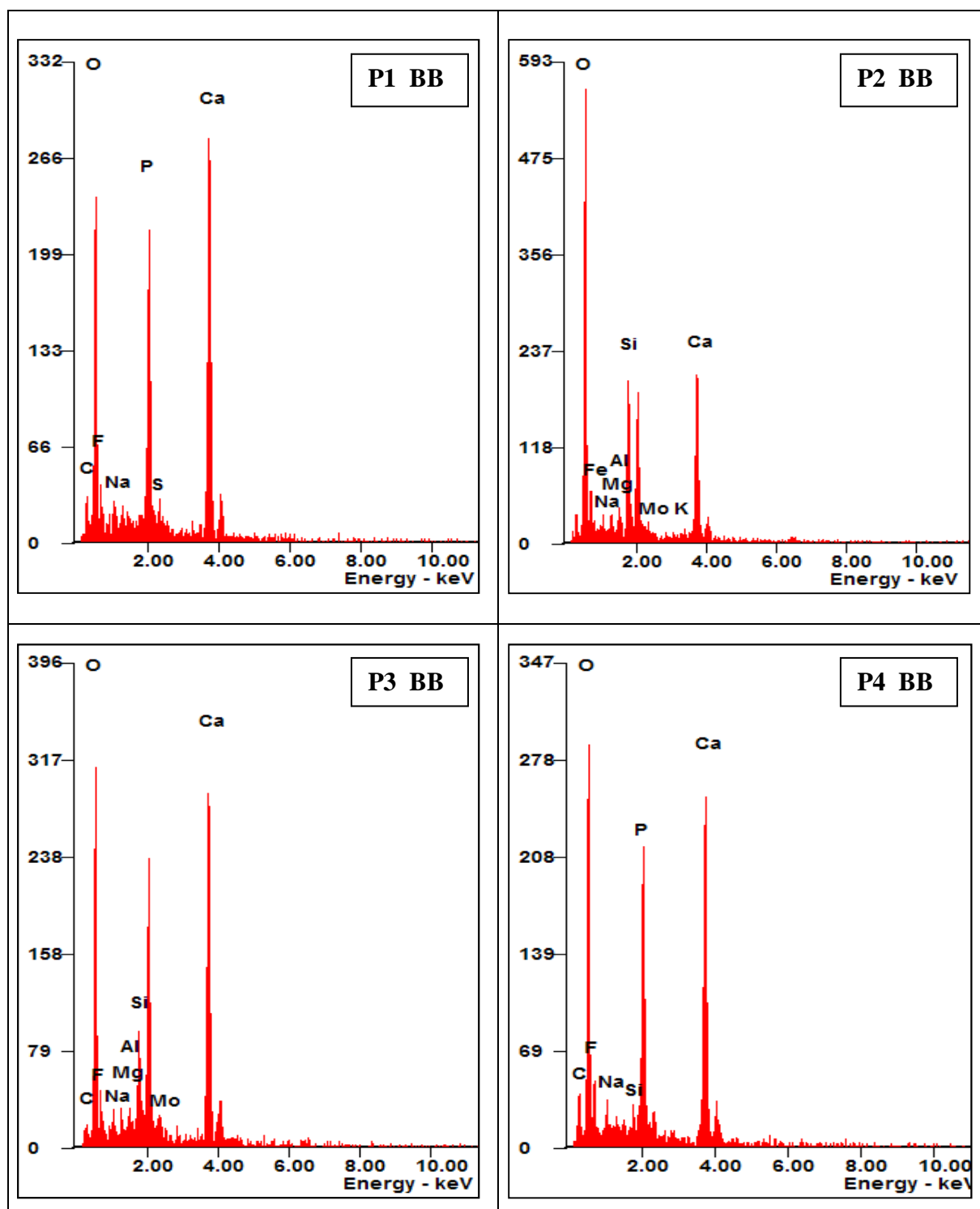


Figure 21 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige brut (points 1-4 de la photo 5, figure 20).

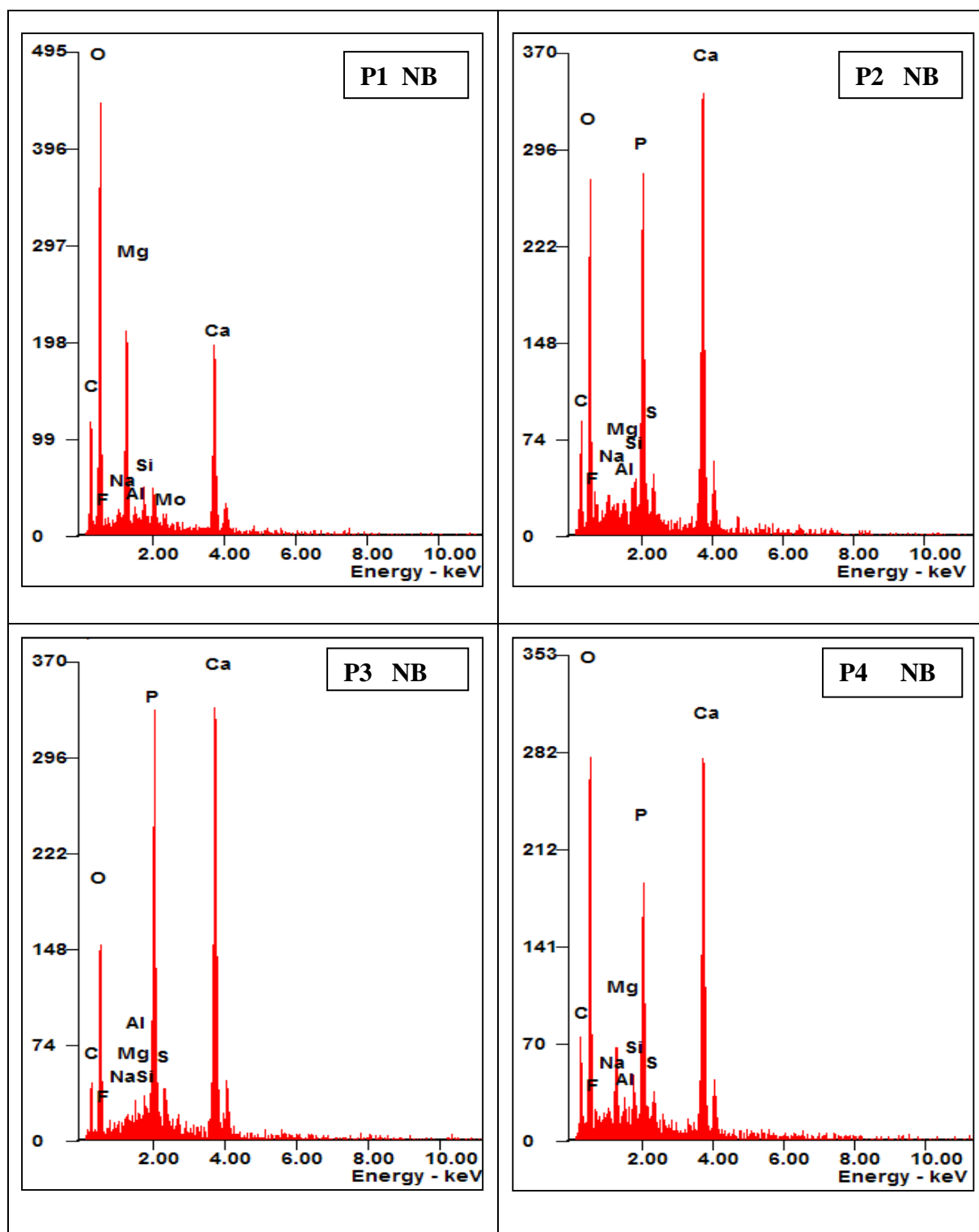


Figure 22 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir brut (points 1-4 de la photo 6, figure 20).

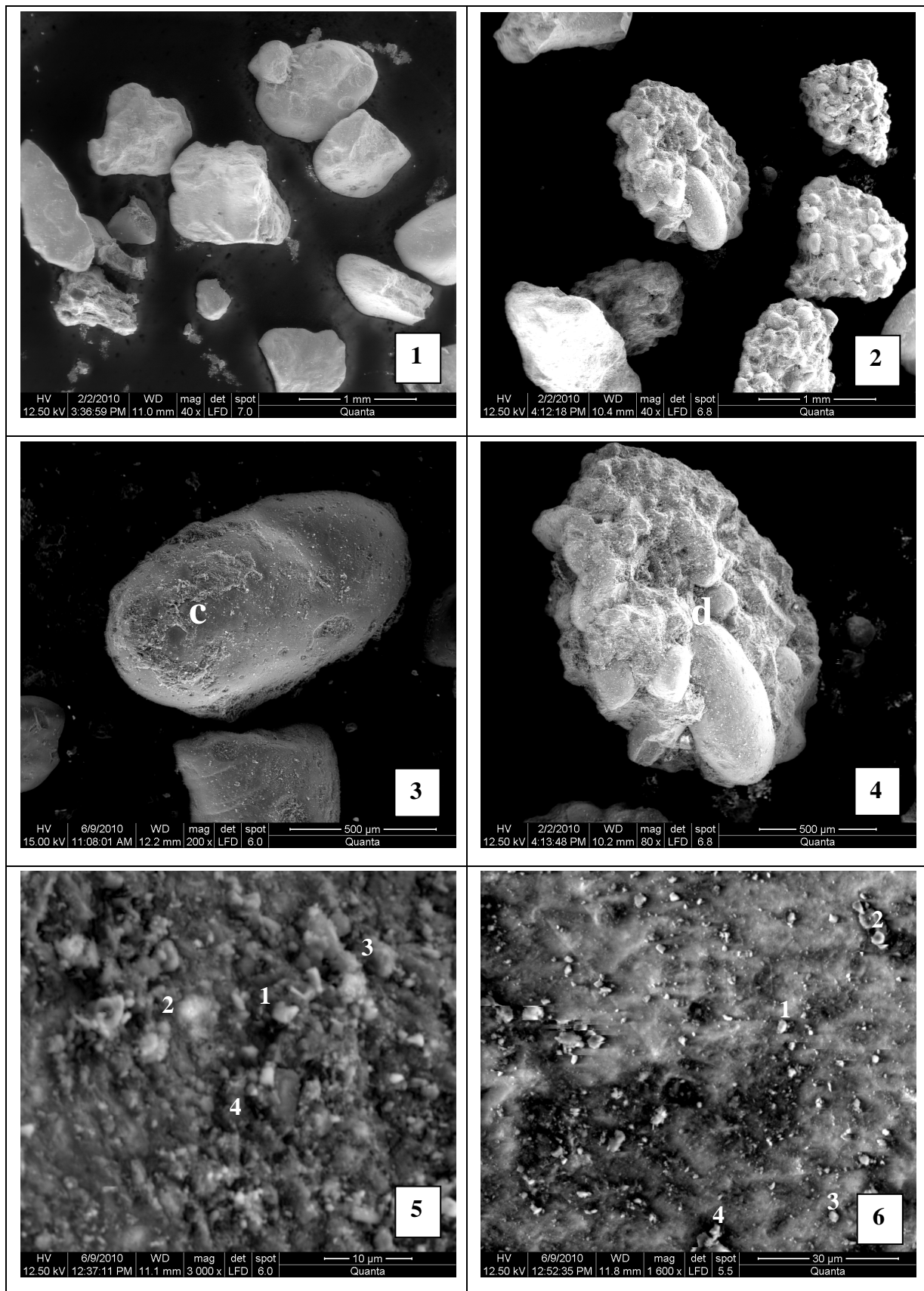


Figure 23 : Micrographies au MEB des FG du phosphate beige (à gauche) et noir (à droite).

Tableau 9: Micrographie au MEB du phosphate beige et noir fraction grossière (FG).

Photo	Interprétation
Photo (1)	Vue générale des grains de phosphate beige (pellets et coprolithes).
Photo (2)	Vue générale des grains de phosphate noir et exogangue.
Photo (3)	Grain phosphaté beige (coprolithe) bien individualisé.
Photo (4)	Grain phosphaté noir entouré d'une exogangue dolomitique et argileuse.
Photo (5)	Exogangue très variée, riche en dolomite (1), de cristaux de quartz (3), de feldspath (4) associée aux grains phosphatés (2).
Photo (6)	Exogangue riche en fibre argileux (1,2), de dolomite (3), associée aux grains Phosphatés.

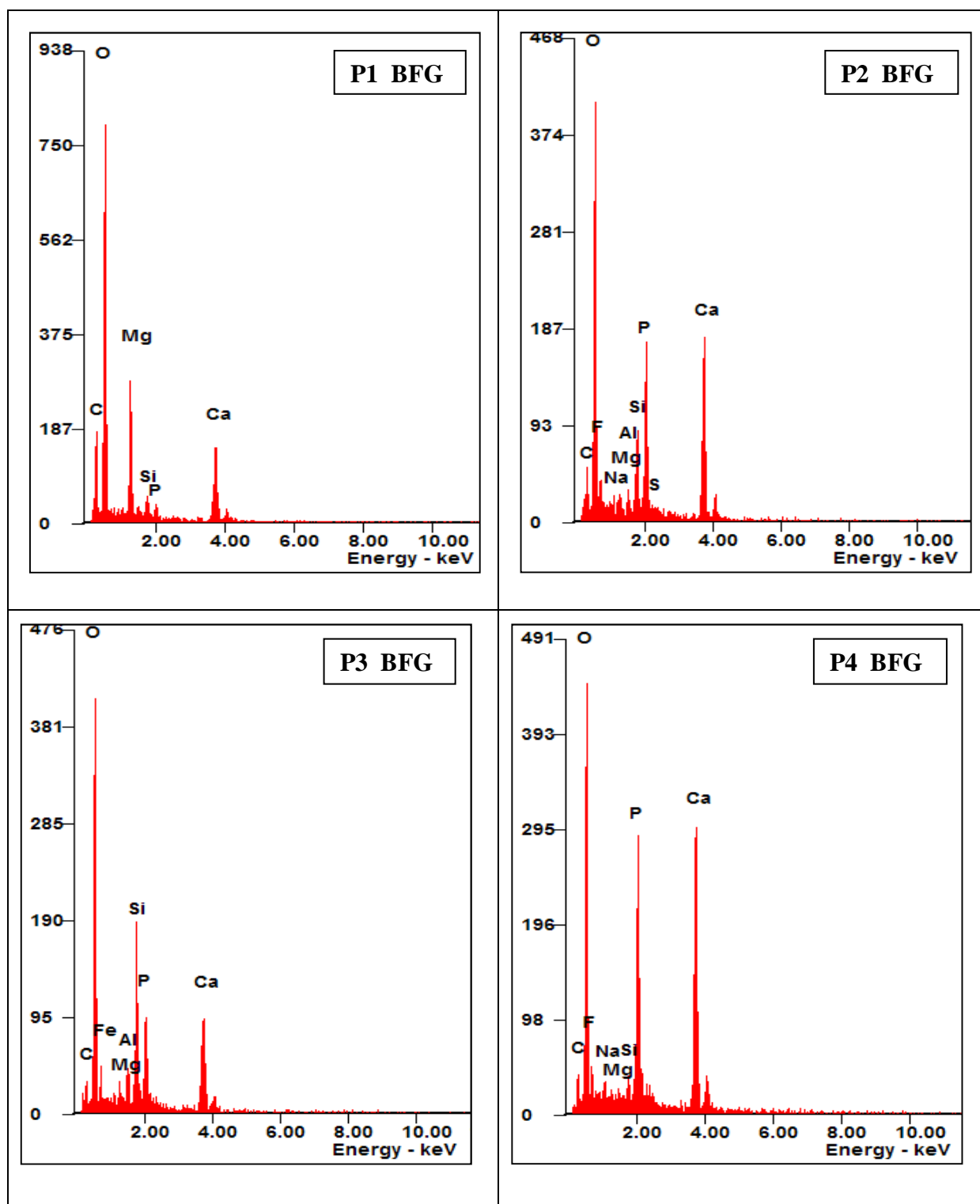


Figure 24 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige FG (points 1-4 de la photo 5 figure 23).

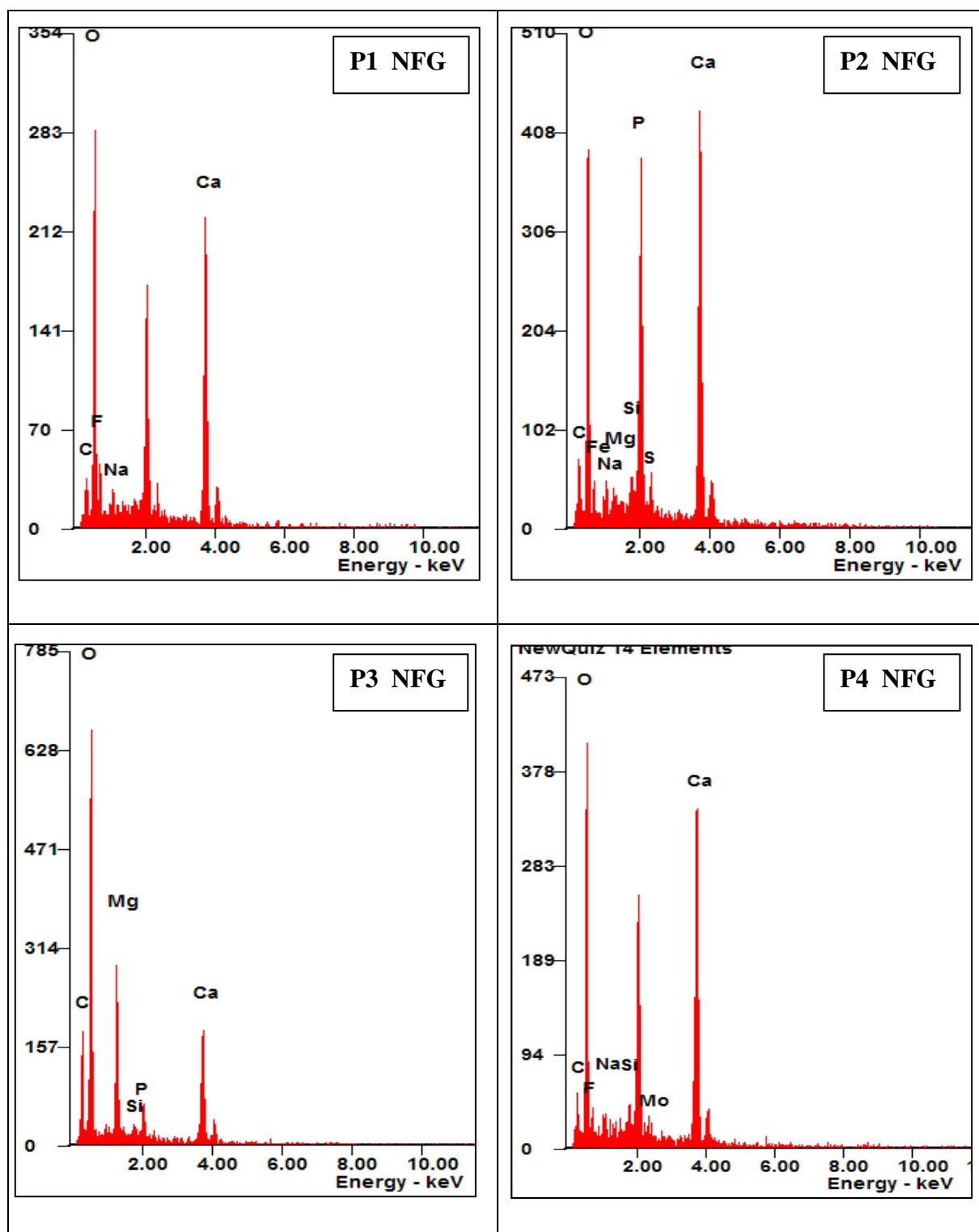


Figure 25 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FG (points 1-4 de la photo 6 figure 23).

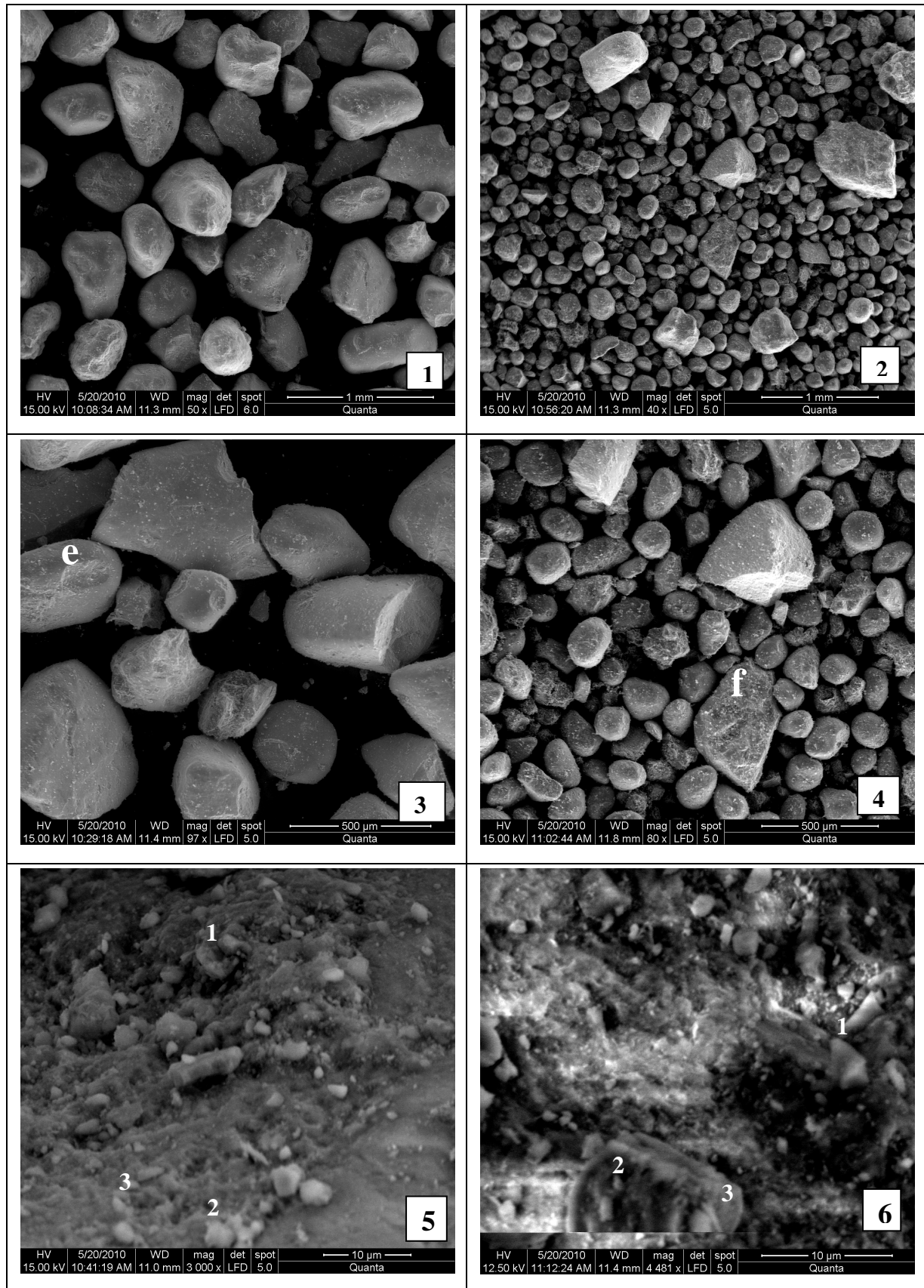


Figure 26 : Micrographies au MEB des FI du phosphate beige (à gauche) et noir (à droite).

Tableau 10 : Micrographie au MEB du phosphate beige et noir de la fraction intermédiaire (FI).

Photo	Interprétation
Photo (1)	Vue d'ensemble montrant des grains phosphatés bien remaniés ronds et ovoïdes et dépourvus de l'exogangue.
Photo (2)	Vue générale des grains de phosphate noir sphériques.
Photo (3)	Vue rapprochée des grains phosphatés beiges (coprolithes et pellets).
Photo (4)	Vue rapprochée des grains de phosphate noir de forme bien sphérique.
Photo (5)	Surface externe du grain (e) du phosphate beige, constituée principalement d'éléments phosphatés (1,3), et de quartz (2).
Photo (6)	Exogangue du grain (f) du phosphate noir, constituée essentiellement de dolomite (1) et d'éléments phosphatés (2et 3).

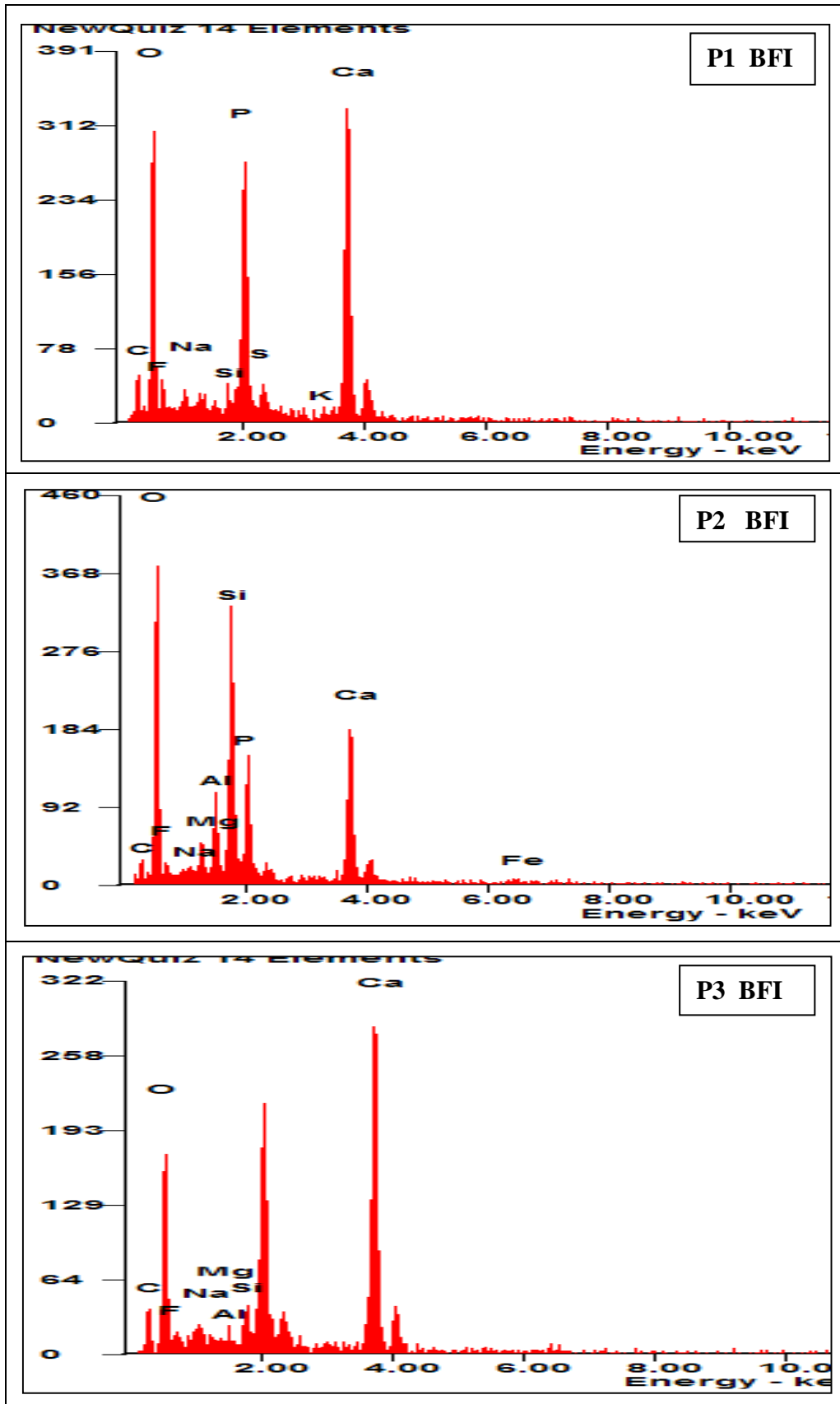


Figure 27 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige fraction intermédiaire (points 1-3 de la photo 5 figure 26).

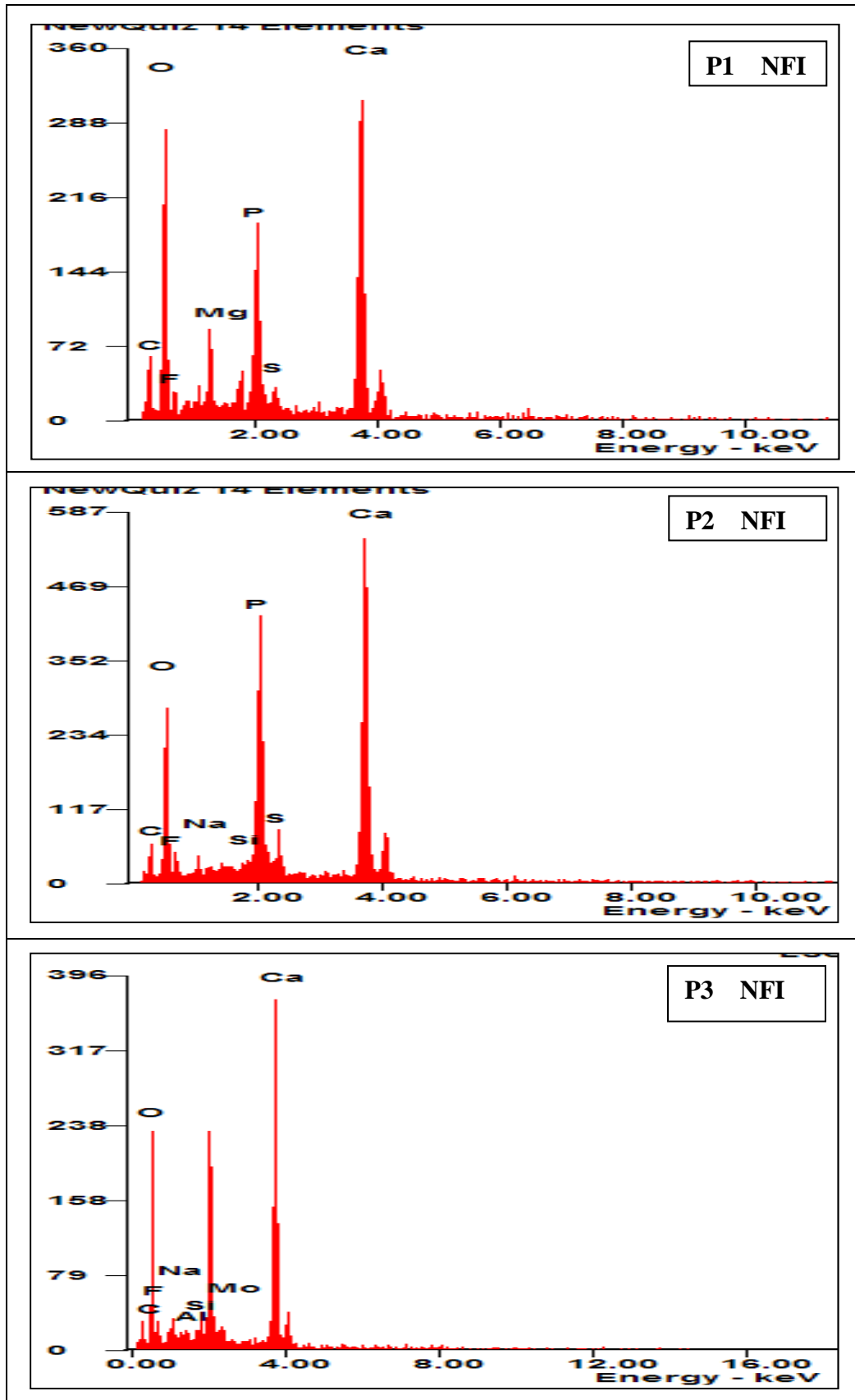


Figure 28 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FI (points 1-3 de la photo 6 figure 26).

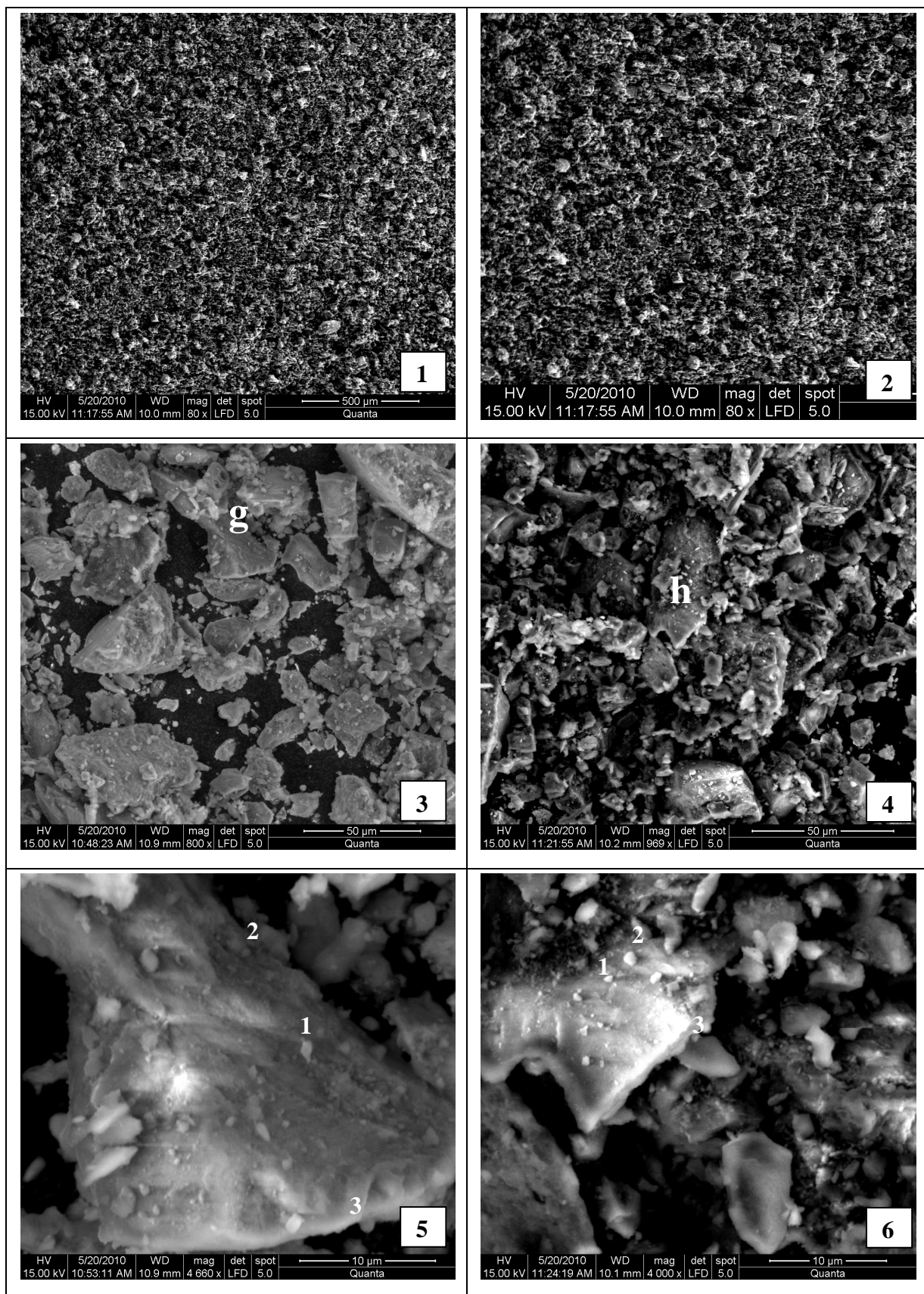


Figure 29 : Micrographies au MEB des FF du phosphate beige (à gauche) et du noir (à droite).

Tableau 11: Micrographie au MEB du phosphate beige et noir de la fraction fine.

Photo	Interprétation
Photo (1)	Vue générale du minerai beige, montrant des grains de phosphate et d'agrégats.
Photo (2)	Vue générale du minerai noir, montrant des grains de phosphate et d'agrégats.
Photo (3)	Vue d'ensemble montrant des grains phosphatés recouverts d'agrégats d'exogangue.
Photo (4)	Vue rapprochée du minerai noir entouré d'un ciment dolomitique et argileux.
Photo (5)	Dolomite (1) entourée de quelques grains de phosphate beige (2,3).
Photo (6)	Exogangue formée principalement de quartz (1,2 ,3).

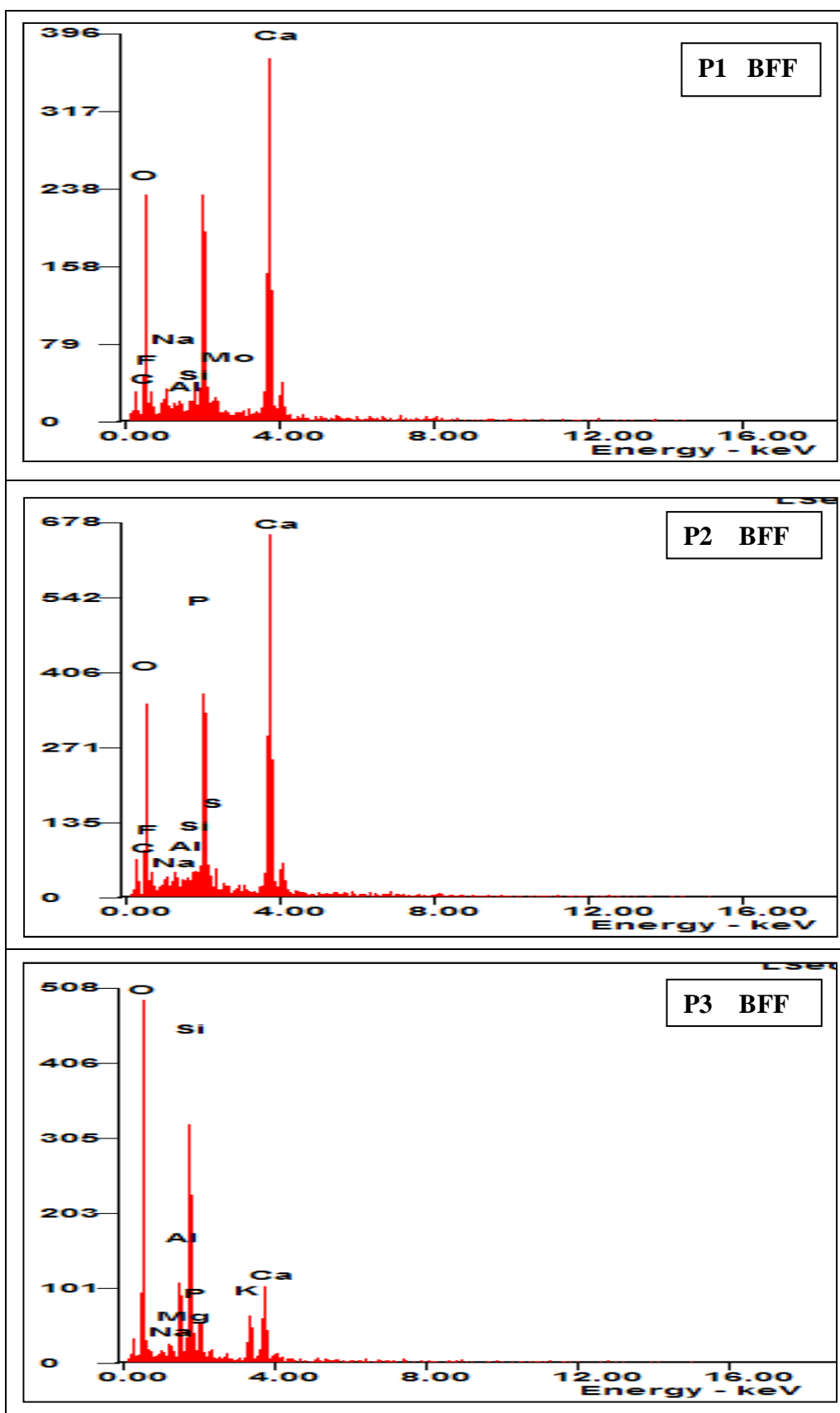


Figure 30 : Analyses chimiques par EDX du phosphate FF beige (points 1-3 de la photo 5 figure 29).

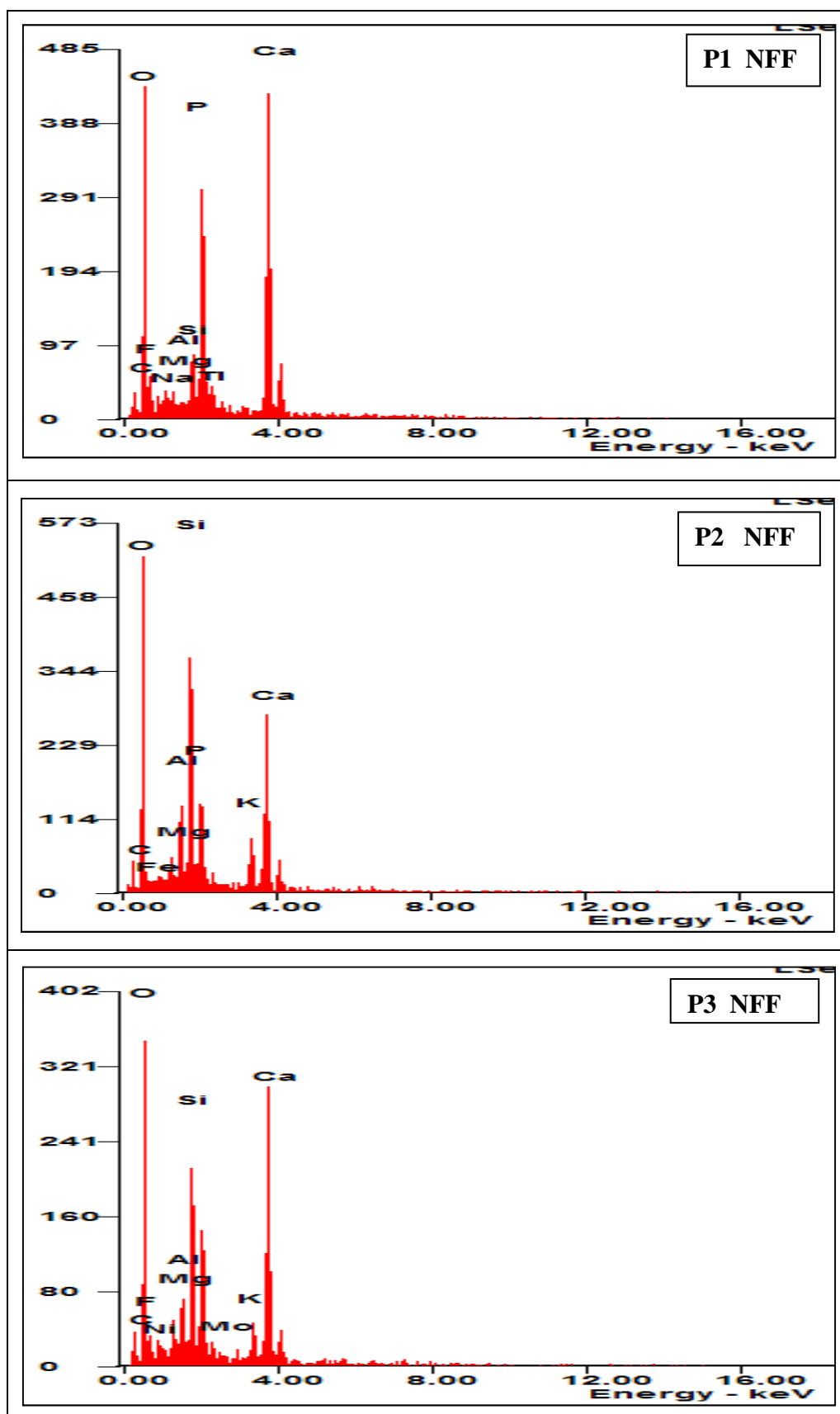


Figure 31 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FF (points 1-3 de la photo 6 figure 29).

III.3.5. Analyses thermiques (ATG-ATD)

De nombreux travaux de recherche sur les phosphates naturels ont montré que lorsque ces matériaux sont soumis à des traitements thermiques, on obtient différentes pertes de masses en fonction de la température [18,78]. Le comportement thermique de nos échantillons a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) à l'aide d'un microanalyseur de marque SETARAM TG/TDA 92, il est composé de nacelle à échantillon de 10 à 20 mg et mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four en milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffage 10°C/mn. Cette analyse a pour but de prévoir la température et les conditions de calcination nécessaires à l'obtention d'un rendement maximum lors des opérations d'enrichissement [18]. Les conditions expérimentales utilisées sont:

- Creuset : platine ;
- Référence : alumine ;
- Gaz : azote avec un débit de 50 ml/min ;
- Montée en température de l'ambiante jusqu'à 900°C : 10°C/min

L'étude a porté sur les deux types de phosphate (beige et noir) à l'état brut ainsi que pour les fractions granulométriques fine, moyenne et grossière, préalablement broyées (<100µm). Le domaine de température utilisé est de l'ambiante jusqu' à 900°C. Les résultats obtenus (figures 32-36) ont mis en évidence trois principales pertes de masses successives, en relation avec trois domaines de températures. Elles sont attribuées respectivement à : l'eau d'adsorption, l'eau de constitution et matières organiques, et enfin à la décomposition des carbonates.

- La première perte de masse est observée entre la température ambiante et 150°C. Elle est attribuée au départ de l'eau d'adsorption (humidité) et est de 9,5% pour le beige brut et près de 1% pour le noir brut. Ceci explique que le phosphate beige brut adsorbe plus l'eau (surface spécifique plus grande) que le noir et elle est de 2% pour les deux fractions fines (beige et noir).
- La deuxième perte de masse est observée entre 220 °C et 550 °C. Elle est attribuée simultanément au départ de l'eau structurale et à la décomposition de la matière organique [39, 43]. Il est à signaler que cette dernière est de 1,56% dans le phosphate noir brut et 2% dans le beige brut. Pour la fraction fine, elle est de 2,5% pour le beige et 2,95 pour le noir. On constate que la matière organique est concentrée dans la fraction fine.

- La troisième perte de masse, la plus importante, est enregistrée entre 600°C et 800°C. Elle correspond à la décomposition des carbonates en libérant le CO₂. L'importance de cette perte est liée à l'abondance du ciment dolomitique (carbonaté). Elle est de 8,3% dans le beige brut et 11,48% dans le noir brut. La fraction fine est de 10,34% dans le beige et 10,74% dans le noir. Ceci explique que le phosphate noir brut est très riche en dolomite (confirmé par l'analyse chimique au MEB et par DRX).

Par ailleurs, l'analyse thermique différentielle (ATD) a mis en évidence des pics endothermiques et exothermiques dans les différents domaines de températures suivants:

- Deux pics endothermiques, le premier est observé à 70°C pour le beige brut et à 74,46°C pour le noir brut. Le deuxième pic est observé à 767,59°C pour le phosphate beige brut et à 701,3°C pour le noir brut, ils sont attribués respectivement à l'eau de constitution et aux réactions de décarbonatations de l'endogangue. (figures. 33, 34).
- Pour la fraction fine le premier pic endothermique est observé à 65,35°C pour l'échantillon beige et à 98,01°C pour le noir, ils sont attribués aux réactions de vaporisation de l'eau d'adsorption. Le deuxième pic endothermique est observé à 688,35°C pour l'échantillon beige et à 701,3°C pour le noir, ils sont attribués aux réactions de décarbonatations de l'exogangue (figures.35, 36).
- Le pic exothermique, enregistré entre 300°C et 580°C, est lié aux réactions de combustion des matières organiques. Toutefois ce pic est plus développé dans le phosphate noir, en raison de sa richesse en matière organique [1,18].

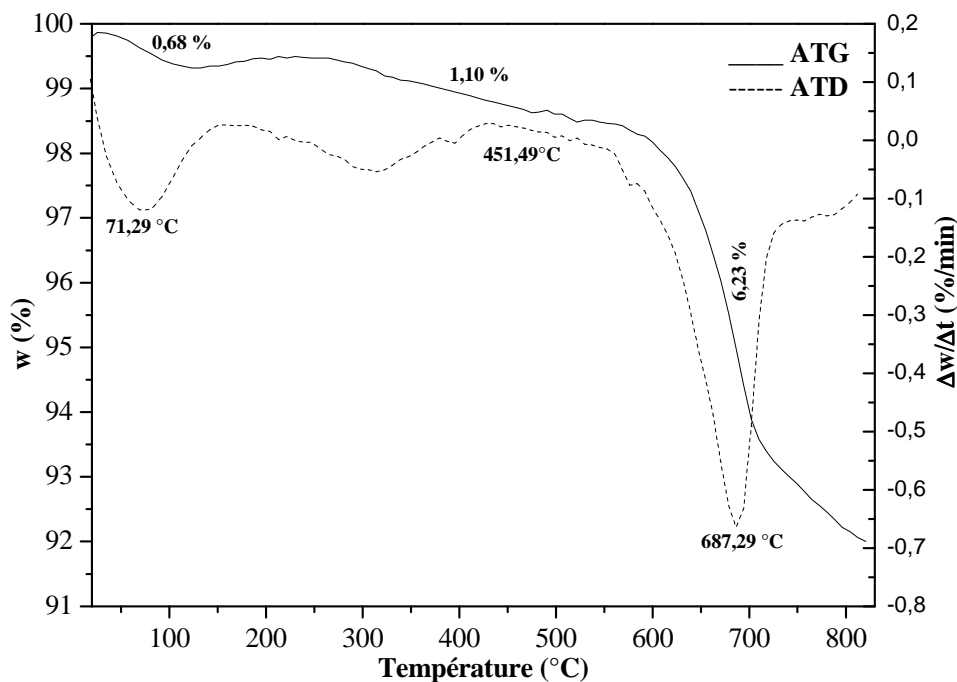


Figure 32 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon beige, fraction intermédiaire FI.

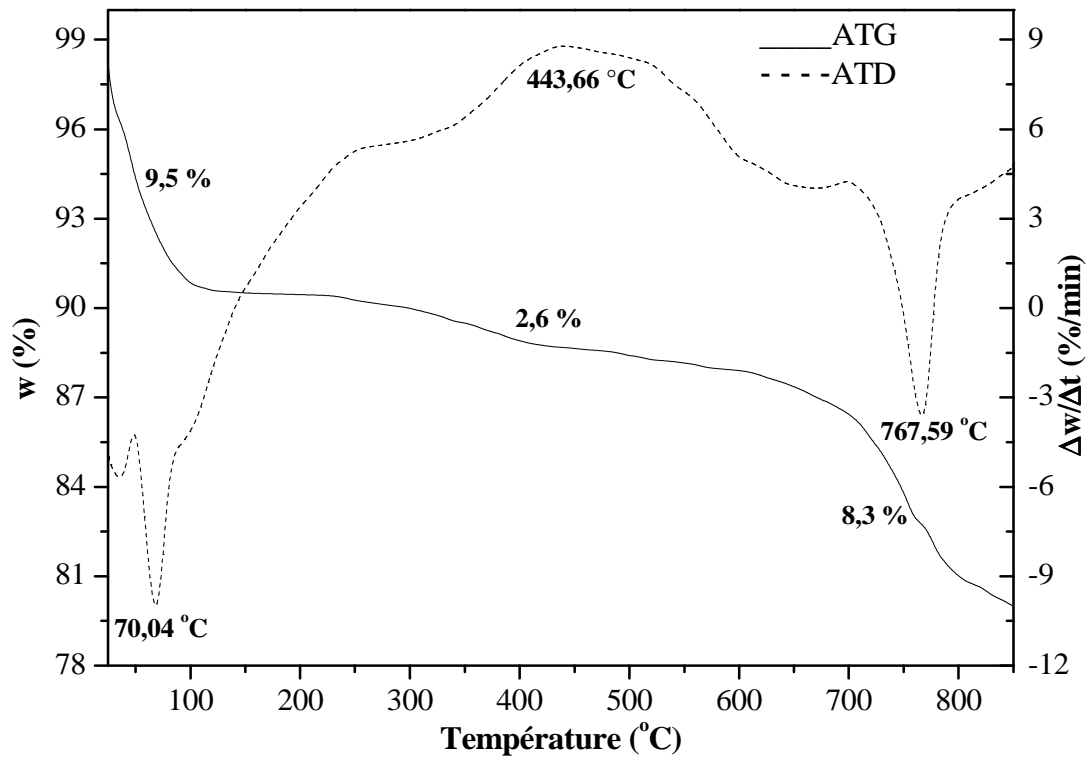


Figure 33 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon beige brut (B).

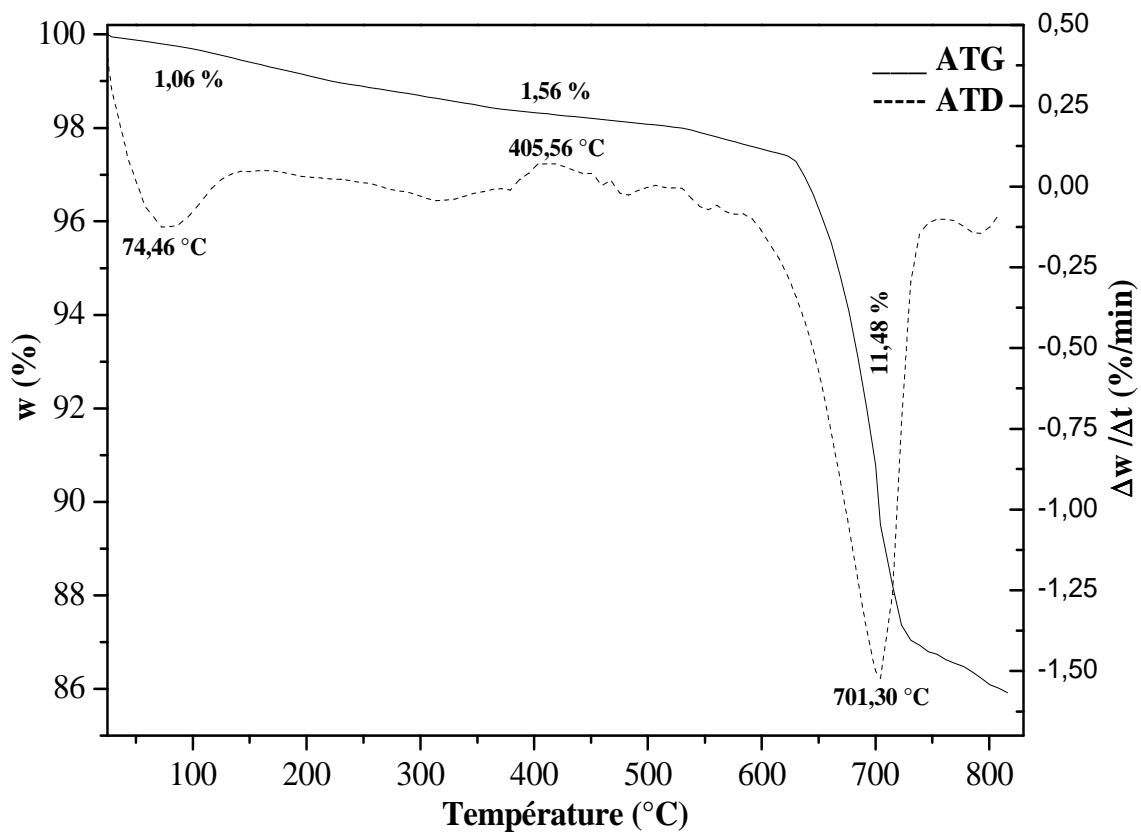


Figure 34 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon noir brut (B)

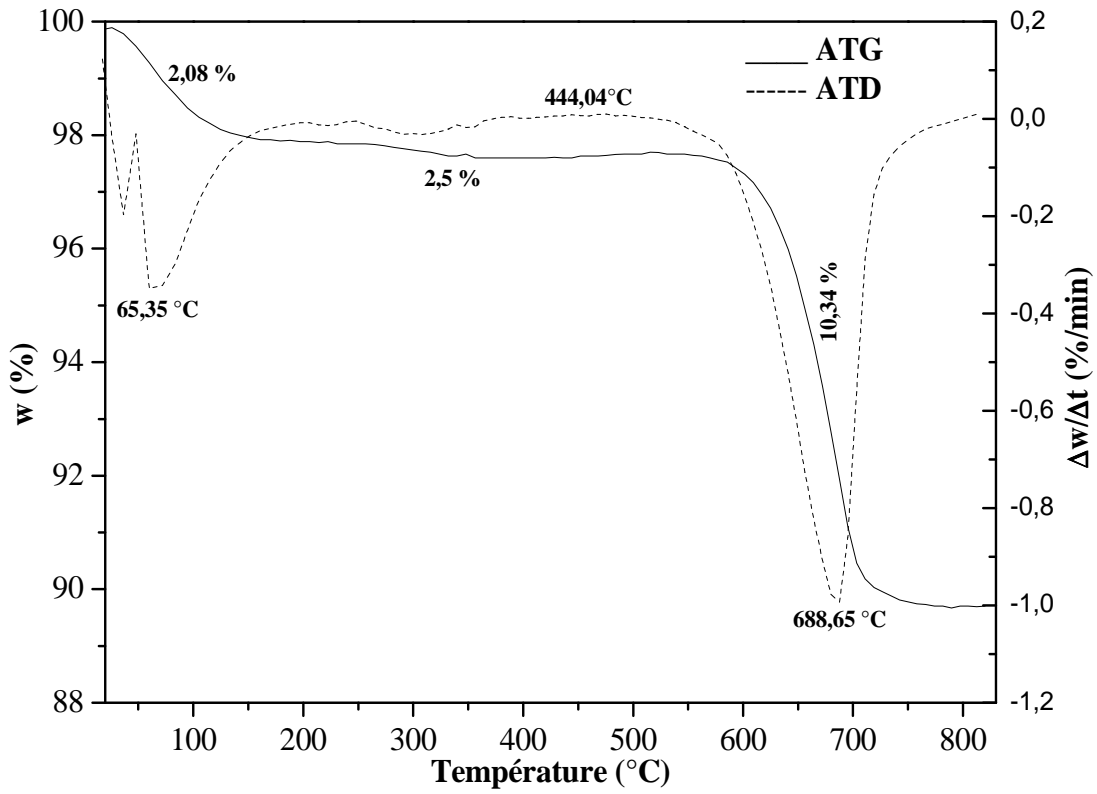


Figure 35 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon beige, fraction fine FF.

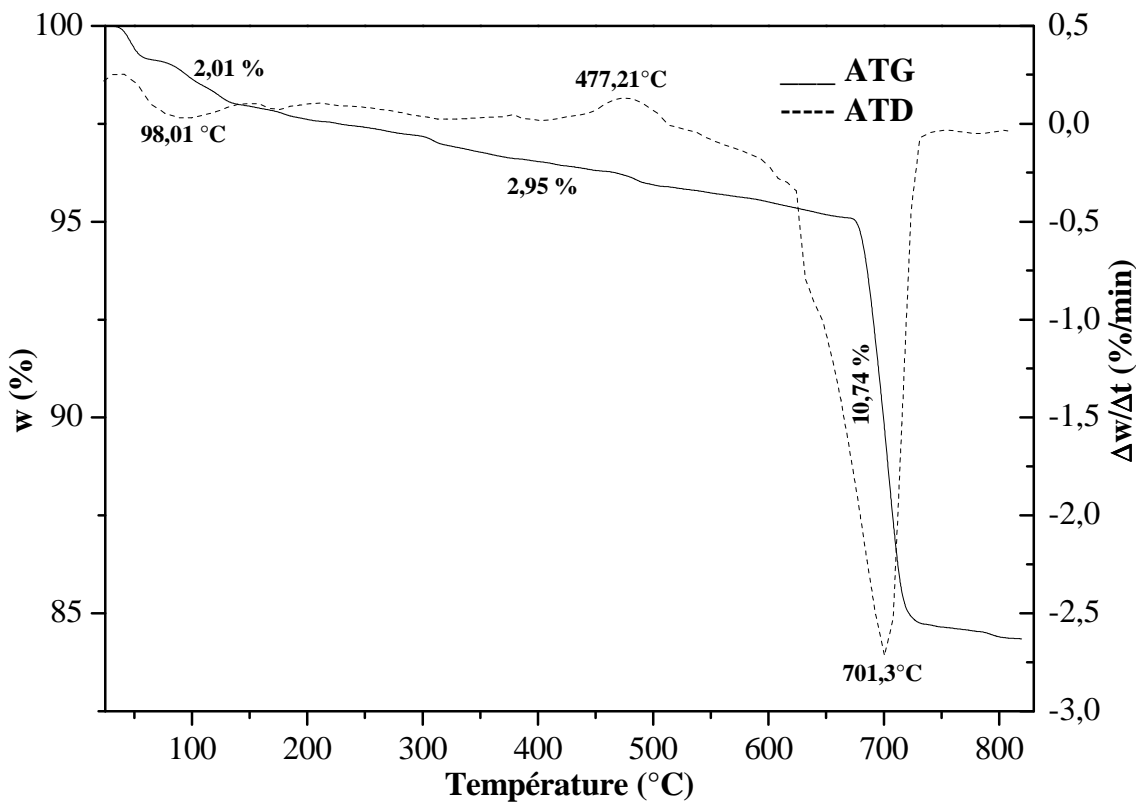


Figure 36: Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon noir, fraction fine FF.

III.3.6. Analyses texturale par la théorie de B.E.T

III.3.6.1. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue, à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère [79,80]

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée ; à l'aide d'un appareil type Quantachrome NovaWin2. Elle a été effectuée au laboratoire de l'école polytechnique militaire d'Alger et au laboratoire de l'université de Bejaia, tout en respectant les mêmes conditions d'analyses [80,81].

L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbées sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassé de toute espèce retenue par adsorption physique (humidité, dioxyde de carbone,...etc.). Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée [81- 85].

III.3.6.2. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote par le phosphate beige et noir

Dans notre étude, le dégazage des échantillons étudiés (FB, FG, FI, FF) a été réalisé à une température de 200°C pendant 4 heures. L'isotherme d'adsorption est déterminée par introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (azote) dans l'échantillon. Chaque fois que l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit, la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les échantillons étudiés sont représentées dans les figures 29 à 36.

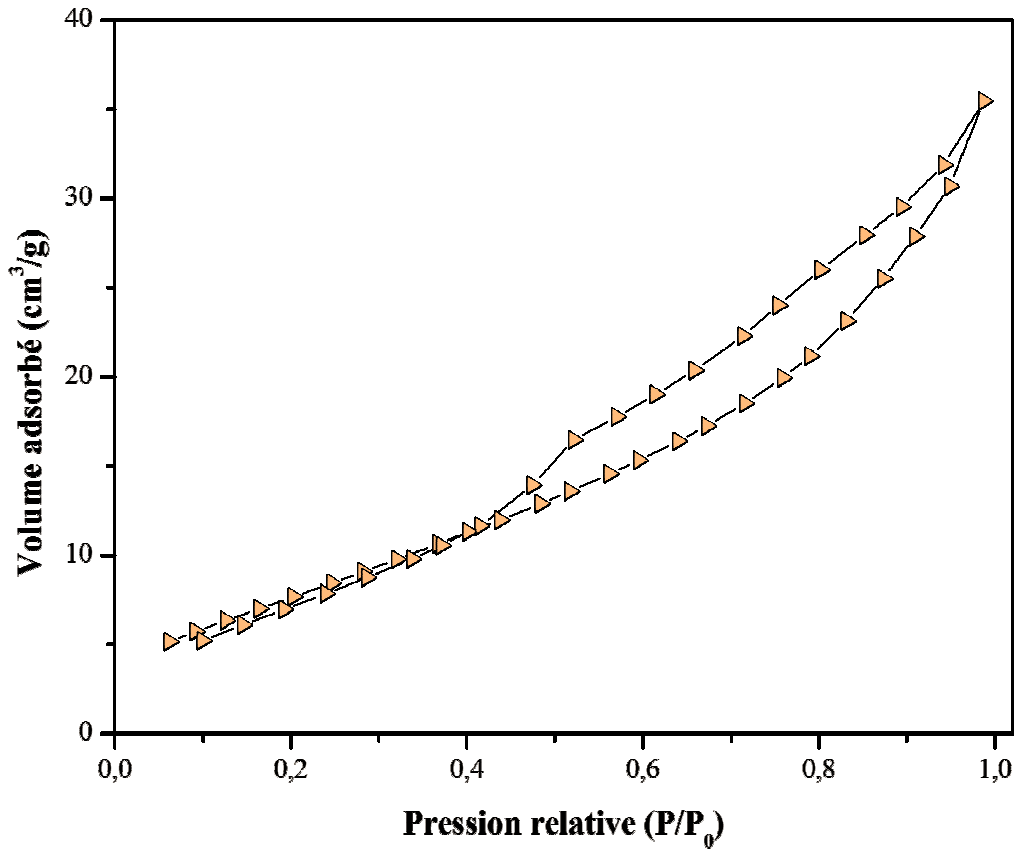


Figure 37 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige brut.

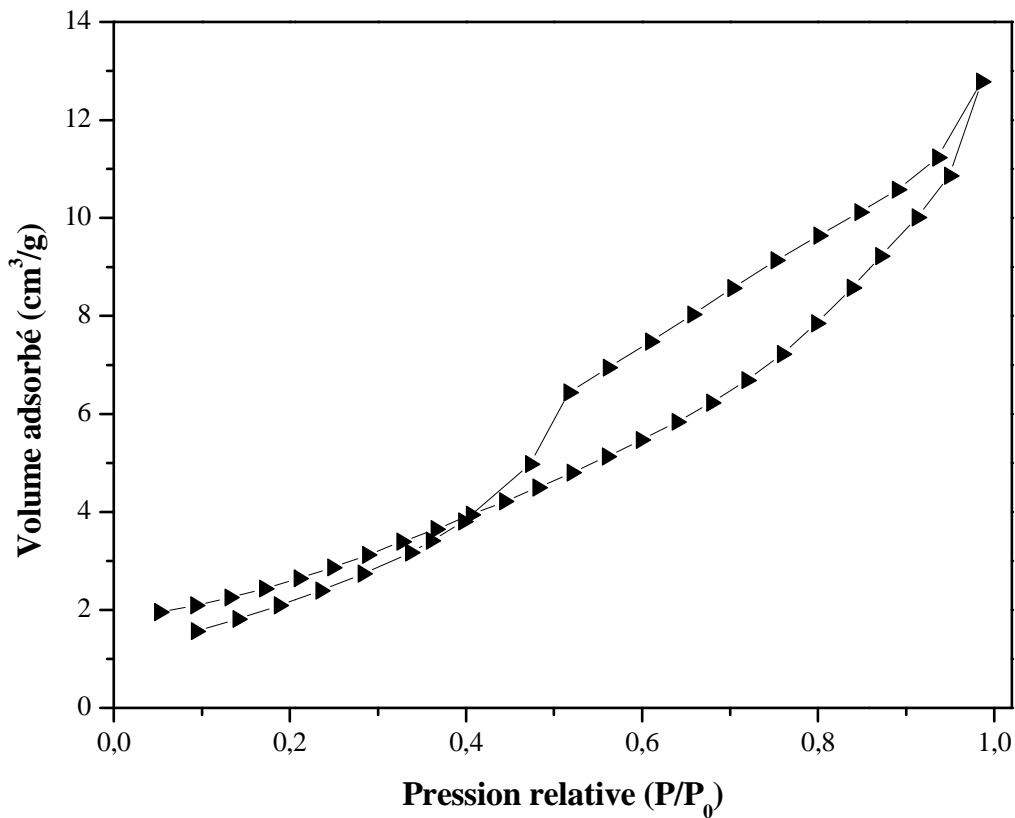


Figure 38 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon noir brut.

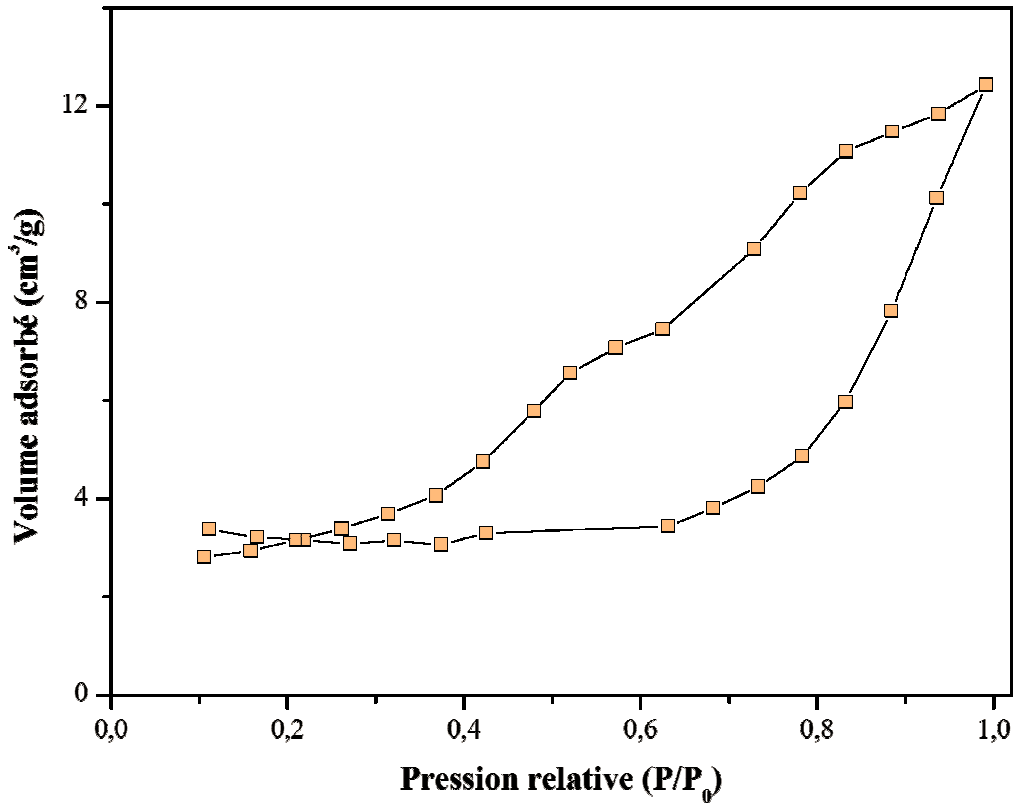


Figure 39 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige FG.

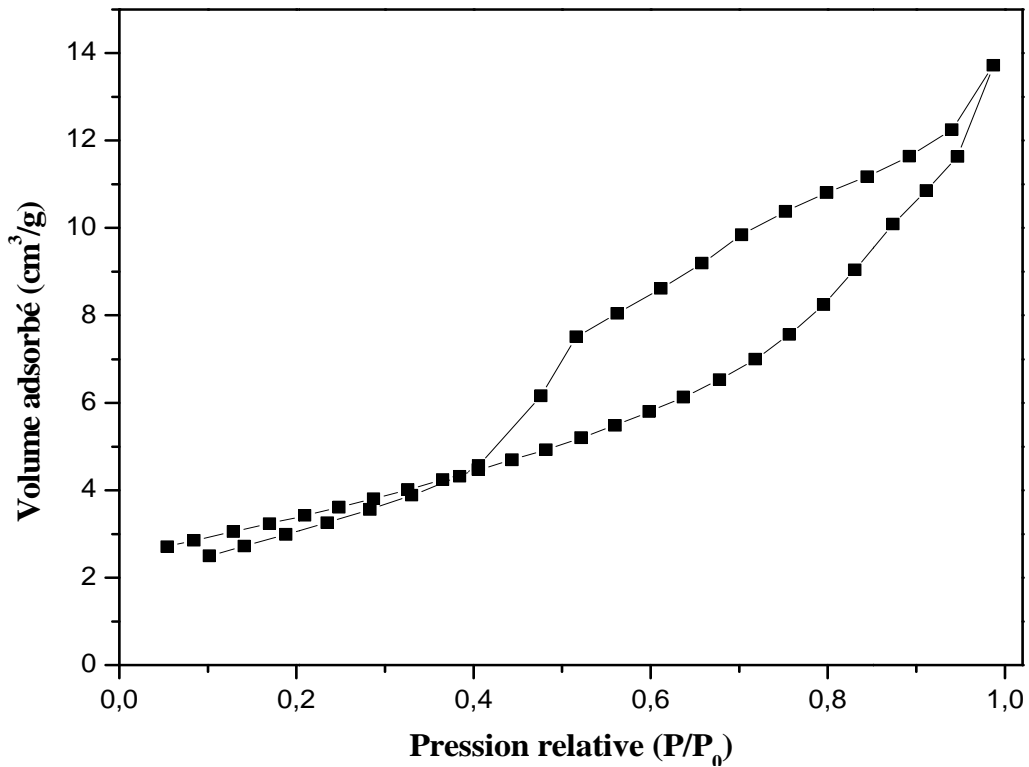


Figure 40 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par l'échantillon noir FG.

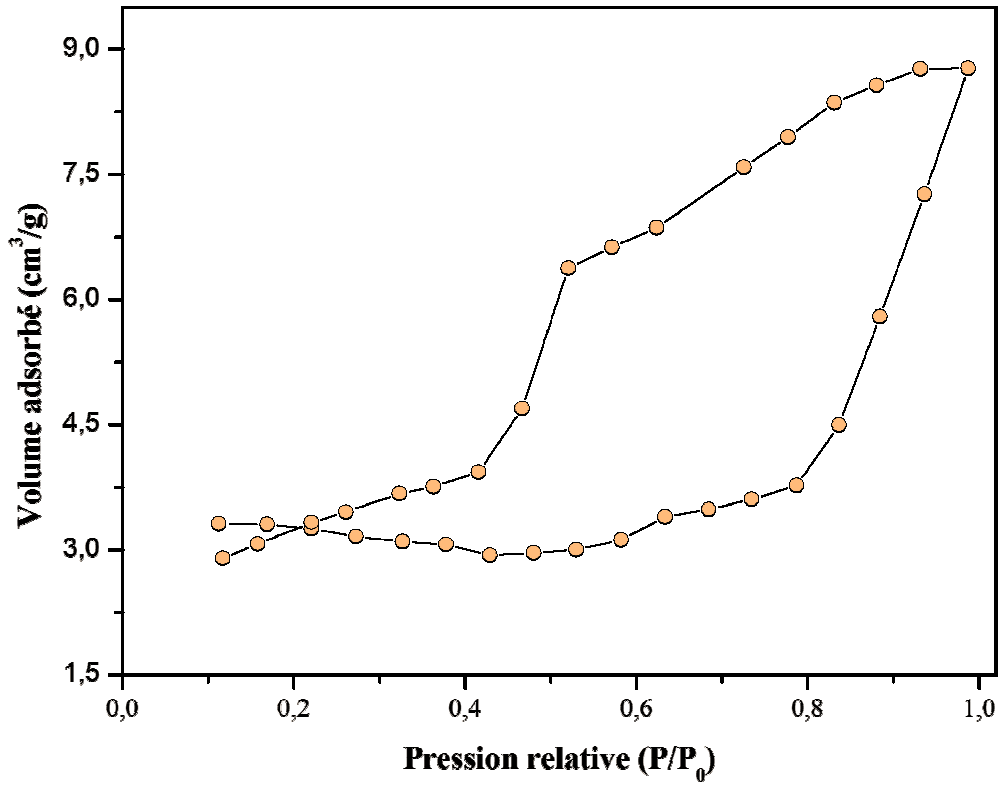


Figure 41 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige FI.

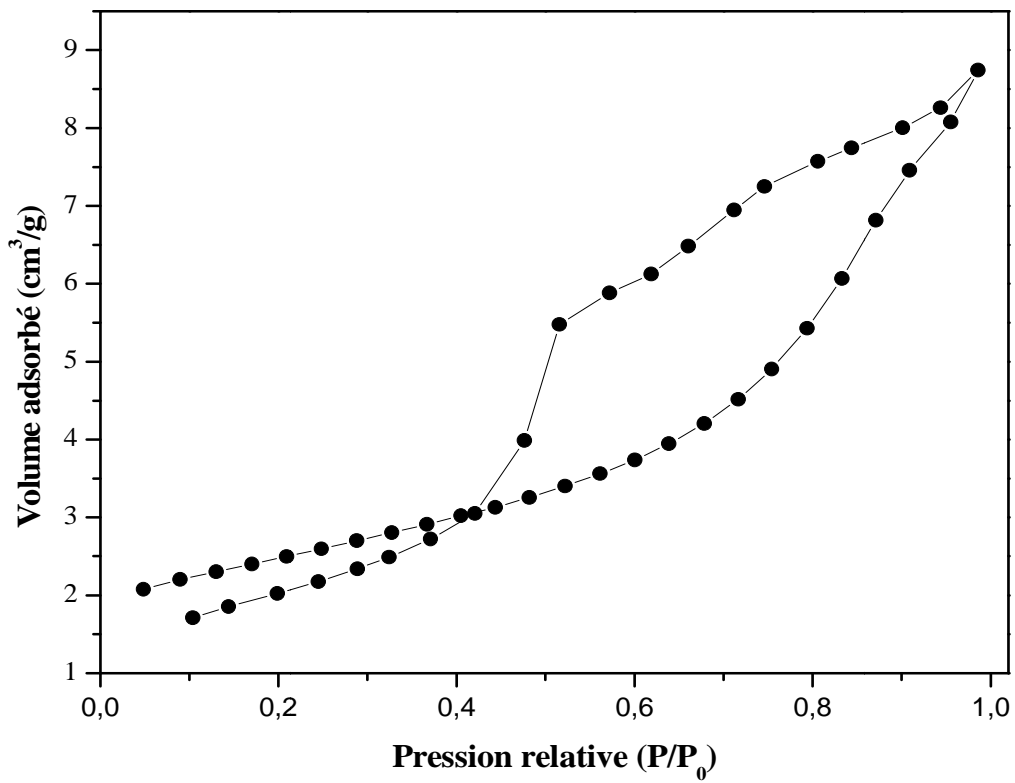


Figure 42 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon noir FI.

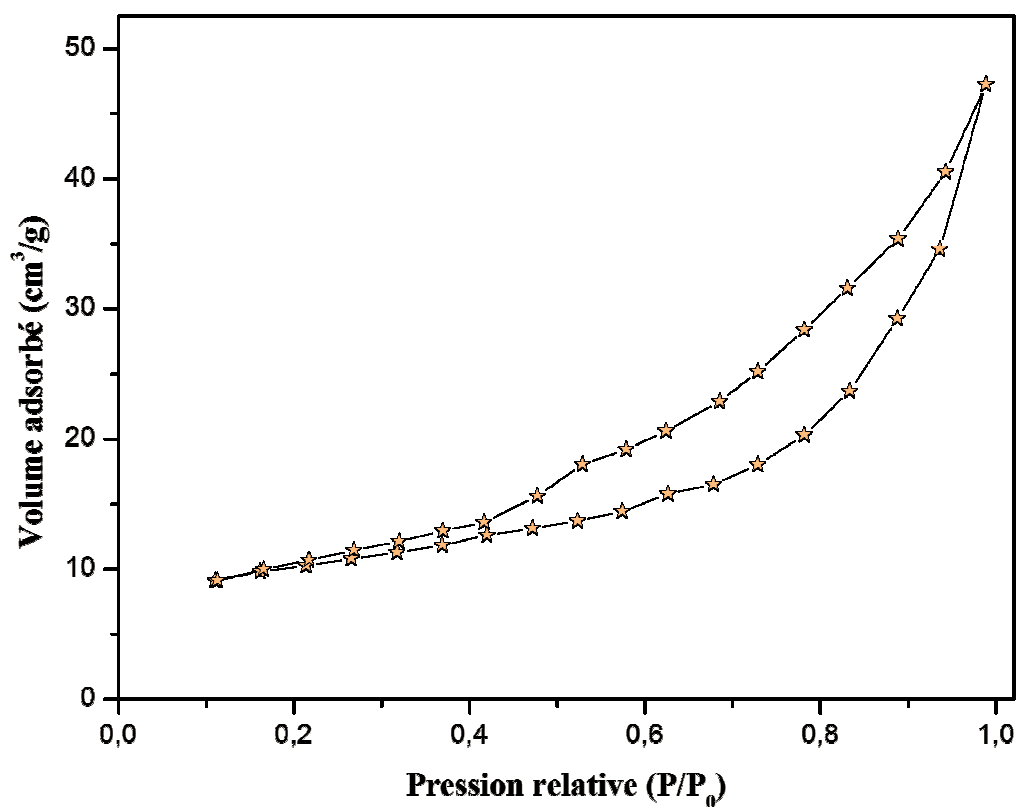


Figure 43 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon beige FF.

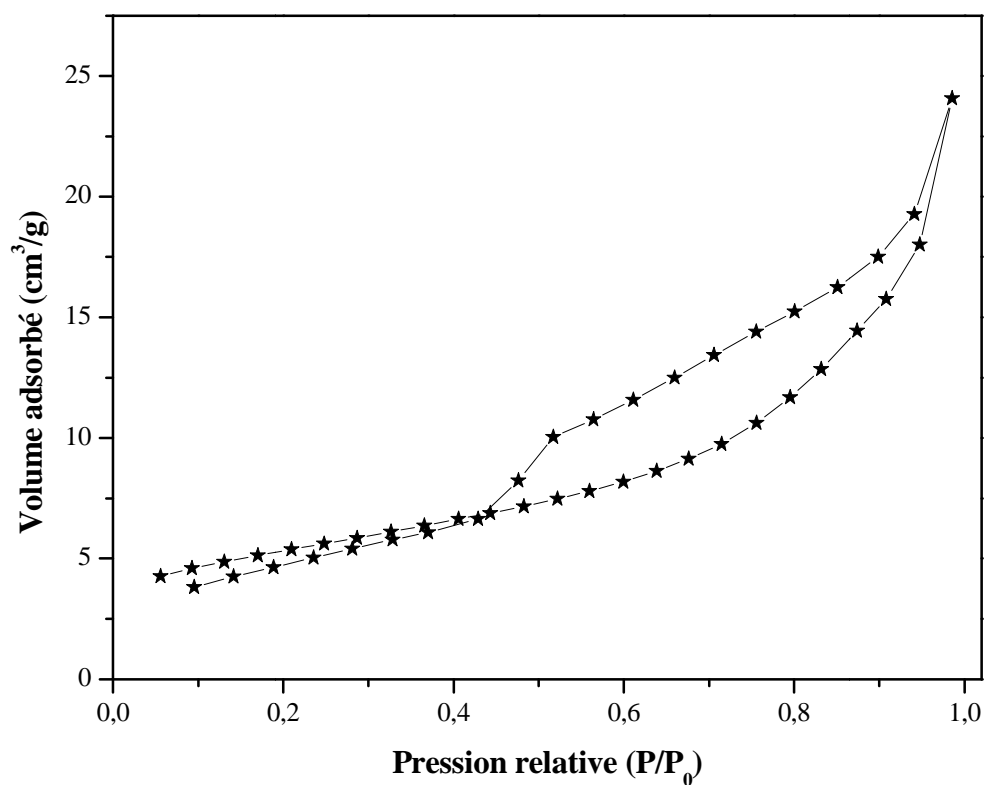


Figure 44 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon noir FF.

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz d'azote par les échantillons étudiés (FB, FG, FI, FF), des deux types de phosphate correspondent au type IV d'après la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme correspond aux adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 (Å).

Chaque courbe présente une boucle d'hystérésis, lors de la désorption, qui ressemble au type H_c de la classification de l'IUPAC. En effet ce type d'hystérésis est attribué aux solides ayant des pores en fentes [85].

III.3.6.3. Détermination des surfaces spécifiques par la théorie de BET

Malgré les nombreuses réserves formulées par les spécialistes à l'encontre de la théorie BET, son utilisation demeure encore actuellement la base de tous les calculs d'aires spécifiques effectuées à partir des données expérimentales [81,86].

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs...etc. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux. [86-89]

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul des surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET.

Les résultats des surfaces spécifiques obtenues pour les échantillons de phosphates noir et beige étudiés (FB, FG, FI, FF) sont indiquées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Surfaces spécifiques des échantillons de phosphates noir et beige étudiés (FB, FG, FI, FF)

Fractions granulométriques (μm)	Surfaces spécifiques (m^2/g)	
	Phosphate beige	Phosphate noir
FB (0-2000)	30,90	10.18
FG (>500)	9.80	11.90
FI (-500+40)	15.32	8.24
FF (<40)	34.48	18.12

En comparant les résultats des différentes fractions granulométriques pour le minerai beige, on constate que la surface spécifique de la fraction fine est nettement supérieure aux surfaces spécifiques des autres fractions granulométriques : à peu près deux fois plus que la fraction intermédiaire, trois fois et demie plus que la fraction grossière, et elle est proche du brut (30,9 m^2/g). La fraction grossière présente une surface spécifique très petite, et ceci est lié à la taille des grains.

Concernant le minerai noir, on constate la surface spécifique de la fraction fine est relativement supérieure aux surfaces spécifiques des autres fractions granulométriques.

Toutefois, en comparant entre les deux minerais pour chaque fraction granulométrique ; on constate que les surfaces spécifiques du beige brut B, fraction grossière FG et la fraction fine FF sont nettement supérieures à celles du noir brut, contrairement à la fraction intermédiaire FI. À l'exception de la fraction grossière, la surface spécifique du phosphate beige est largement supérieure à celle du phosphate noir quelle que soit la fraction granulométrique considérée. D'autre part, la fraction fine a enregistré des surfaces spécifiques les plus élevées pour les deux types de phosphates étudiés. L'écart observé est lié probablement à la finesse des grains et à la composition minéralogique des deux minerais [1].

CHAPITRE IV

Extraction et caractérisation de
la matière organique

Chapitre IV : Extraction et caractérisation de la matière organique contenue dans les phosphates

IV.1. Introduction

Les hydrocarbures résultent de l'évolution au cours du temps, par enfouissement et augmentation de la température de la matière organique dispersée dans les roches sédimentaires, en générale de granulométrie fine. Elle se forme par remaniement biochimique (condensation, polymérisation) des débris organiques, animaux ou végétaux (biopolymères) au cours des premiers stades de la diagenèse et par une autre voie de formation, par préservation sélective de macromolécules organiques biorésistantes [12,17].

L'extracteur Soxhlet est un ingénieux dispositif en verre permettant l'extraction d'une substance organique. Il est principalement utilisé dans la préparation d'échantillons avant analyse, dans la détermination de la matière organique contenue dans les phosphates tels que les hydrocarbures aliphatiques (HA) et les hydrocarbures aromatiques (HAP). Il consiste à extraire un composé d'une phase solide et le faisant passer dans une phase liquide constituée par un solvant [47,90].

IV.2. Fonctionnement du dispositif Soxhlet

IV.2.1. Principe du fonctionnement

Un ensemble Soxhlet est constitué d'un ballon mono col, d'un réfrigérant et d'un extracteur. Ce dernier présente un système de tube permettant la vidange du réservoir dont le volume varie d'un modèle à l'autre. Le système doit être complété à l'aide d'une cartouche en cellulose, placée dans le réservoir, destinée à recevoir le composé à extraire.

Le principe est le même pour toute extraction, mais ici se pose le problème de la diffusion du solvant dans la phase solide, qui peut être très lente. Il faut réaliser un très grand nombre d'extractions successives pour obtenir une séparation satisfaisante.

L'extraction d'un composé soluble dans le solvant utilisé, les impuretés (insolubles) restent dans la cartouche, le composé organique se concentre dans le ballon, dissous dans le solvant [49,91].

Le matériel nécessaire pour l'extracteur de Soxhlet (figure 45) est :

- 1- réfrigérant à eau ;
- 2- extracteur de Soxhlet ;
- 3- ballon à col rodé de contenance 500 ml;
- 4- chauffe-ballon ;
- 5- support et pinces ;
- 6- tuyaux en caoutchouc.

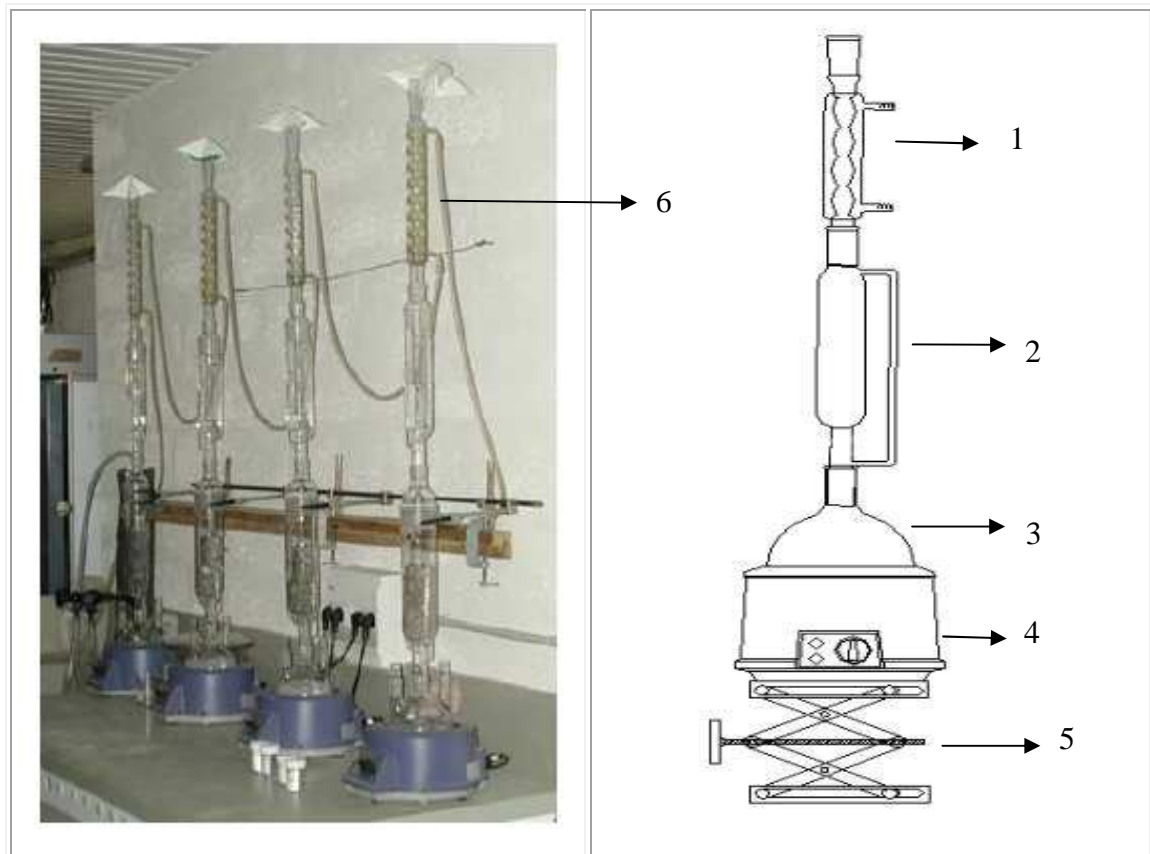


Figure 45 : Dispositif de Soxhlet [47]

IV.2.2. Mode opératoire

1) Le ballon qui contient le solvant. La quantité de solvant doit être suffisante puisque ce dernier doit remplir la cartouche poreuse. Dans le ballon, le solvant est maintenu en ébullition constante, grâce au chauffe-ballon. Les vapeurs qui montent dans la cartouche sont du solvant pur.

2) L'extracteur de Soxhlet, partie spécifique du montage, en verre, qui assure le meilleur contact possible entre le solvant et le solide placé dans une cartouche poreuse (en cellulose). Les vapeurs de solvant pur montent dans le tube et se condensent dans le cylindre

de verre contenant la cartouche poreuse. Le solvant baigne le solide (phosphate) qui se trouve dans la cartouche en cellulose et se charge en composé le plus soluble. Lorsque le niveau du solvant liquide atteint le sommet du siphon, la cartouche se vidange et le solvant liquide redescend dans le ballon, le cycle peut alors recommencer (figure 45). Le composé (matière organique) le plus soluble dans le solvant est donc progressivement concentré dans le ballon. L'extraction est réalisée en continu, et de manière optimale, puisque le solvant qui arrive au contact du solide est toujours pur.

3) Un réfrigérant à eau, qui joue le rôle de reflux : les vapeurs de solvant sont condensées et retombent dans la cartouche poreuse. Le montage fonctionne ainsi sous la pression atmosphérique :

- fixation ferme mais non dure de la verrerie,
- bon serrage embouts des tuyaux d'eau,
- quantité de solvant suffisante dans le ballon.

Il faut que le recyclage du solvant (et le vidage de la cartouche) se fasse à la plus grande fréquence possible. Il faut chauffer assez vigoureusement. Mais pas trop toutefois pour que le siphon puisse fonctionner correctement. L'extraction est terminée quand la quantité de matière dans la cartouche ne varie plus au cours du temps, elle dure en moyenne 8 heures [48,49, 92-97].

IV.3. Avantages et inconvénients de l'extraction au Soxhlet

Son utilisation permet d'utiliser des petites quantités de solvants ce qui est avantageux. Par ailleurs, le solvant qui se condense est toujours pur. La solubilisation de la substance est donc favorisée grâce à des meilleurs coefficients de partage.

Il présente cependant quelques inconvénients : les extractions sont assez longues (d'où l'existence de matériel multipostes) et il n'y a pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles à la chaleur [93,95-97].

IV.4. Extraction de la matière organique dans les phosphates

L'extraction de la matière organique pour les deux types de phosphate (beige et noir), a été effectuée au laboratoire de biologie à l'aide d'un dispositif de Soxhlet qui se compose de six éléments montés en série [47, 98- 109].

IV.4.1. Préparation des échantillons

Après broyage à (<100 μ m) des fractions brutes et grossières, les échantillons des quatre fractions granulométriques (B, FG, FI, FF), des deux types de phosphate (beige et noir) sont placés dans les cartouches en cellulose, puis dans le réservoir de Soxhlet.

IV.4.2. Extraction des hydrocarbures

Afin de mener une étude comparative, on a opté à faire deux extractions avec deux mélanges de deux solvants différents choisis selon leurs miscibilités, et cela pour les différentes classes granulométriques (B, FG, FI, FF) pour les deux types de phosphate (beige et noir) :

- Dans la première extraction, on a utilisé un solvant apolaire constitué d'un mélange (hexane /DCM) avec des proportions (50/50).
- Dans la deuxième extraction on a choisi un solvant moyennement polaire, il est constitué d'un mélange (acétonitrile /méthanol) avec des proportions (50/50). Le choix de ces solvants est basé sur la miscibilité d'un produit par rapport à l'autre.

On remplit le ballon avec une quantité suffisante (250ml) de solvant hexane/DCM (50/50) et on surmonte l'extracteur d'un réfrigérant. À l'aide d'un chauffe ballon, on porte le solvant à ébullition. Celui-ci passe par la tubulure et est condensé par le réfrigérant. Il tombe alors dans le réservoir contenant la cartouche et solubilise la substance à extraire (matière organique), et le réservoir se remplit. Dès que le niveau de solvant est à hauteur du coude, le réservoir se vidange automatiquement. Le solvant et la substance à extraire sont entraînés dans le ballon. Le temps nécessaire pour une extraction est 8 heures. Pour réaliser une extraction correcte d'une substance, on effectue généralement plusieurs cycles tels que décrit précédemment (figure 45 et 46).

IV.4.3. Concentration des extraits

La concentration des échantillons extraits, se fait l'aide du rotavapor ou évaporateur rotatif. Celle-ci se fait dans un bain marie à une température de 70°C et sous vide, afin d'évaporer le solvant. Ceci nous permet de concentrer l'échantillon jusqu'à 10 ml. Les concentrés sont ensuite mis dans des flacons en verre ombré et bien fermer les couvercles avec du prafilm pour éviter tout contact avec l'air et la lumière, ils sont mis ensuite dans le réfrigérateur jusqu'au moment de la séparation chromatographique sur colonne ouverte [12,110] (figure 46).

IV.4.4. Purification et séparation des échantillons concentrés

Cette opération nous permet d'éliminer les impuretés et séparer les échantillons extraits et concentrés en deux fractions :

- La première fraction (F1) contient les hydrocarbures aliphatiques (HA) ;
- La deuxième fraction (F2) contient les hydrocarbures aromatiques (HAP).

Pour obtenir ces deux fractions, on procède à une séparation par chromatographie d'adsorption sur colonne ouverte en verre de contenance de 30 ml, ayant un diamètre interne de 10 mm. Elle est préalablement nettoyée et conditionnée à l'hexane. On introduit dans cette colonne et selon l'ordre les composés suivants :

- Un tampon de laine de verre ;
- 5g d'alumine ;
- 5g de gel de silice ;
- 1g de sulfate de sodium afin d'éliminer toute traces d'eau.

Pour la séparation on procède comme suit : On verse l'échantillon extrait par Soxhlet (le soluté) dans la colonne, on lui rajoute 20 ml d'hexane. On récupère ensuite la fraction aliphatique (F1). Pour récupérer la fraction aromatique (F2), on rajoute au soluté 30 ml d'un mélange (hexane /DCM) aux proportions (70 /30). Les fractions ainsi obtenues, sont mises dans des flacons ombrés et hermétiques et conservés dans le réfrigérateur jusqu'à l'analyse chromatographique [12, 95-109].

Les différentes étapes d'extraction et de séparation de la matière organique contenue dans les deux minerais de phosphate beige et noir sont représentées dans la figure 46.

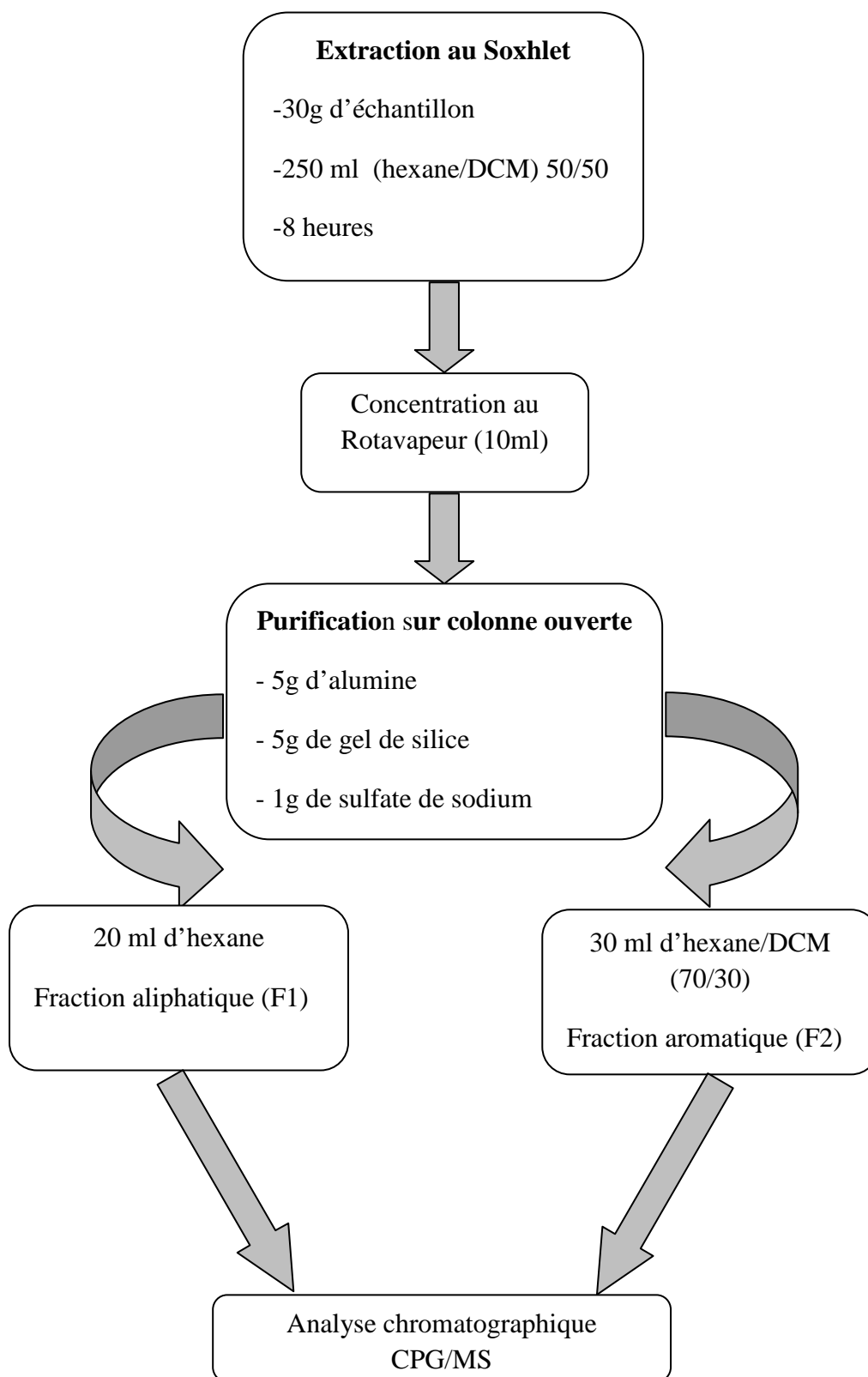


Fig 46 : Schéma général de l'extraction et de la séparation de la matière organique contenue dans les phosphates beige et noir.

IV.5. Caractérisation des hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse

IV.5.1. Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures. Nombre de ses progrès sont d'ailleurs issus de laboratoires de l'industrie pétrolière. De plus son utilisation s'est accrue ces dernières années avec les progrès de l'instrumentation et les coûts relativement faibles des appareillages [77].

La spectrométrie de masse (SM) couplée à la chromatographie en phase gazeuse (CPG/SM) est la principale technique d'identification. Le travail d'identification est aujourd'hui facilité par l'utilisation informatisée de bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse. Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures notamment pour l'analyse détaillée des carburants et leurs bases. De nombreuses données, sur différentes colonnes, de temps ou d'indices de rétention d'hydrocarbures identifiés par CPG/SM ont été publiées depuis 20 ans sur les composés organiques. En géochimie, l'utilisation de la CPG/SM a marqué une étape importante pour l'étude de la transformation de la matière organique au cours de la sédimentation [37] : on est passé de la comparaison de tracés chromatographiques à l'identification des structures moléculaires [94].

IV.5.2. Analyse des composés organique par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse structurale permettant de déterminer la structure des composés organiques. L'analyse se déroule en trois étapes : les molécules sont d'abord ionisées, l'ion moléculaire formé se fragmente et les ions fragments sont séparés suivant leur masse et leur charge par le système dispersif (matrice) puis recueillis sur un détecteur.

La matrice permet de maintenir physiquement le composé et mais surtout obtenir l'ionisation de la molécule. Cette méthode permet d'observer les ions moléculaires de masses très élevées (de l'ordre de 10 000 unités de masse atomique). Les ions obtenus sont généralement les ions MH^+ , MNa^+ , MK^+ ... etc. [1].

IV.5.3. Analyse des échantillons par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/MS)

Le système de CPG-MS est employé pour analyses qualitatives et quantitatives. Il est composé d'une chromatographie gazeuse, et un détecteur de milliseconde de trace dans l'électron effectuent en mode d'ionisation.

En chromatographie en phase gazeuse, une phase mobile appelée gaz vecteur, est utilisée pour la séparation des composés. Cette séparation peut être définie comme étant l'apparition d'un analyte entre deux phases, avec la phase gazeuse en mouvement par rapport à la phase liquide stationnaire. Cette technique a l'avantage d'analyser des composés à de très faibles concentrations, ce qui a permis le développement de cette technique dans la séparation des hydrocarbures [95-111].

IV.5.3.1. Mode opératoire de l'analyse qualitative des hydrocarbures

Les échantillons représentatifs ont été analysés au laboratoire de chimie organique à l'université de Bab ezzouar (USTHB). L'appareil CPG/MS utilisé est de marque Agilent, GC HP 6890 plus MSD HP 5973 A, en présence d'un injecteur automatique autosampler ALS HP7683 B. Des séparations chromatographiques ont été effectuées sur une colonne du HP5MS (30 m×0.25 millimètre, 0.25 μ m épaisseur de film). Les *n*-alcanes et les composés aromatiques sont analysés en mode courant ionique total (TIC, Total Ion Current).

- Température initiale 80°C
- Temps (2 min)
- Palier 1 (20°C/min)
- Température finale 1 (170°C/min)
- Temps (2 min)
- Palier 2 (4°C/min)
- Température finale 2 (280°C/min)
- Temps (15 min)
- Température de l'injecteur (250°C)
- Mode d'injection : sans division
- Débit du gaz vecteur He (0,7 ml/min)
- Energie d'ionisation 70 eV.

IV.5.3.2. Identification et quantification des composés

Les échantillons représentatifs ont été analysés qualitativement et quantitativement afin d'évaluer la présence des composés organiques dans les deux minerais de phosphate (noir et beige). Une série de composés aliphatiques (de C₁₃ à C₃₅) ont été identifiés grâce à l'ion m/z=71.

D'après les résultats obtenus (figures 47 à 50 et tableaux 12 et 13), et à la vue la distribution des alcanes dans les deux chromatogrammes, on constate la présence des hydrocarbures aliphatiques (HA) lourds dans les deux types de phosphate brut. Toutefois, leur nombre est plus important dans le phosphate beige (de C₁₃ à C₃₅) que dans le noir (de C₁₉ à C₃₅), mais les pics sont beaucoup plus intenses pour le phosphate noir que le beige. Ce qui laisse penser que la coloration noire du minerai est due à la forte présence de ces hydrocarbures. Ce qui confirme les travaux de *N. Malek 2007* [18].

On constate également la prédominance des C₂₅ à C₃₁ dans les deux minerais, avec intensité plus forte pour le minerai noir. D'emblée on peut noter la similitude entre la nature et la distribution des HA détectés dans les deux types de phosphate brut (beige et noir). Les temps de rétention des différents hydrocarbures aliphatiques présents dans les phosphates beige et noir sont portés dans les tableaux suivants :

Tableau 13: Liste des hydrocarbures aliphatiques identifiés pour le phosphate noir.

N° pic	Hydrocarbure	T _R (min)	Aire de pic (UA)
1	C ₁₉	12.728	69080
2	C ₂₀	14.511	104432
3	C ₂₁	16.359	120872
4	C ₂₂	18.208	177703
5	C ₂₃	20.041	242959
6	C ₂₄	21.852	353619
7	C ₂₅	23.617	414539
8	C ₂₆	25.319	481428
9	C ₂₇	27.003	532854
10	C ₂₈	28.611	556706
11	C ₂₉	30.194	569098
12	C ₃₀	31.715	512973
13	C ₃₁	33.196	469315
14	C ₃₂	34.621	334458
15	C ₃₃	36.031	279643
16	C ₃₄	37.562	207059
17	C ₃₅	39.371	119445

Tableau 14: Liste des hydrocarbures aliphatiques identifiés pour le phosphate beige.

N° pic	Hydrocarbure	T _R (min)	Aire de pic (UA)
1	C ₁₃	4.656	219178
2	C ₁₄	6.044	105116
3	C ₁₅	6.974	59736
4	C ₁₆	8.338	151306
5	C ₁₈	11.071	266954
6	C ₁₉	12.785	325351
7	C ₂₀	14.557	476829
8	C ₂₁	16.407	683138
9	C ₂₂	18.291	975256
10	C ₂₃	20.155	1555210
11	C ₂₄	21.984	1582388
12	C ₂₅	23.758	1769332
13	C ₂₆	25.486	2042427
14	C ₂₇	27.156	2307197
15	C ₂₈	28.776	2340540
16	C ₂₉	30.327	2243743
17	C ₃₀	31.846	2024409
18	C ₃₁	33.305	1656775
19	C ₃₂	34.715	999087
20	C ₃₃	36.088	688684
21	C ₃₄	37.616	489530
22	C ₃₅	39.447	330043

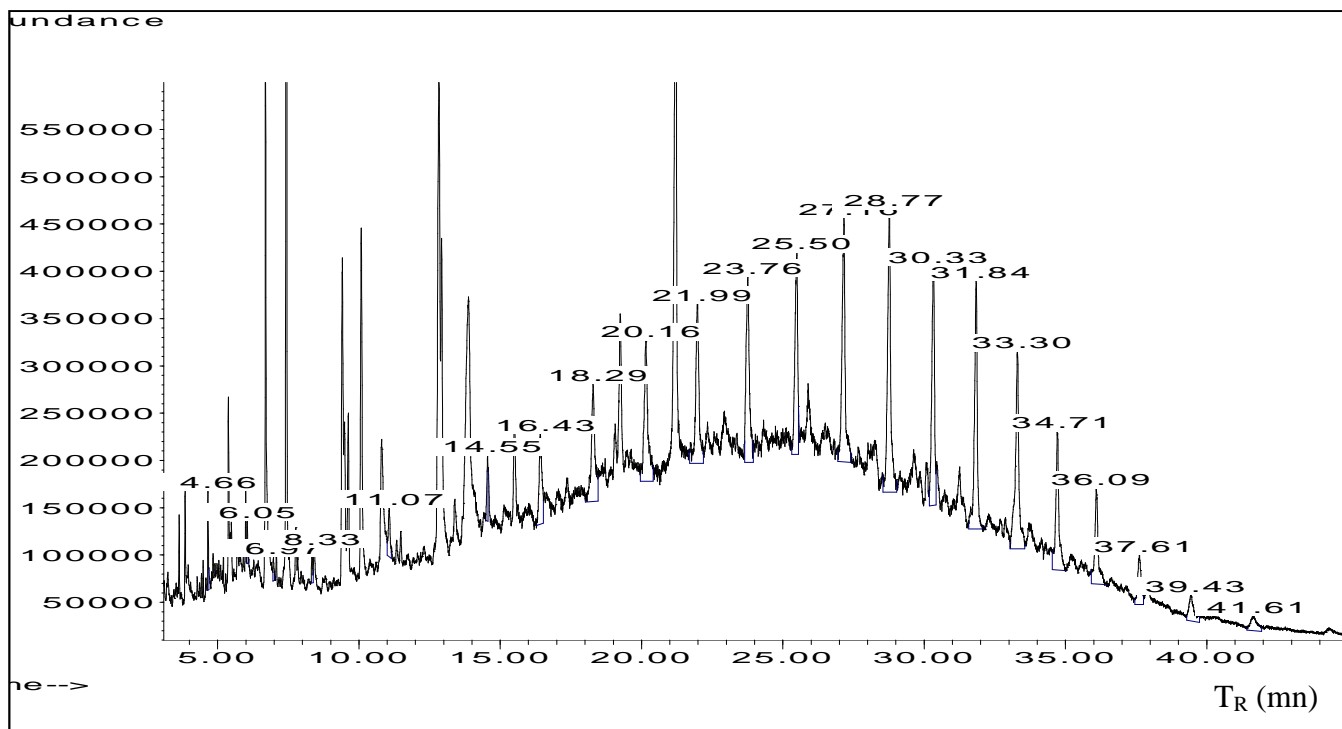


Fig47 : Temps de rétention des hydrocarbures aliphatiques du phosphate beige brut.

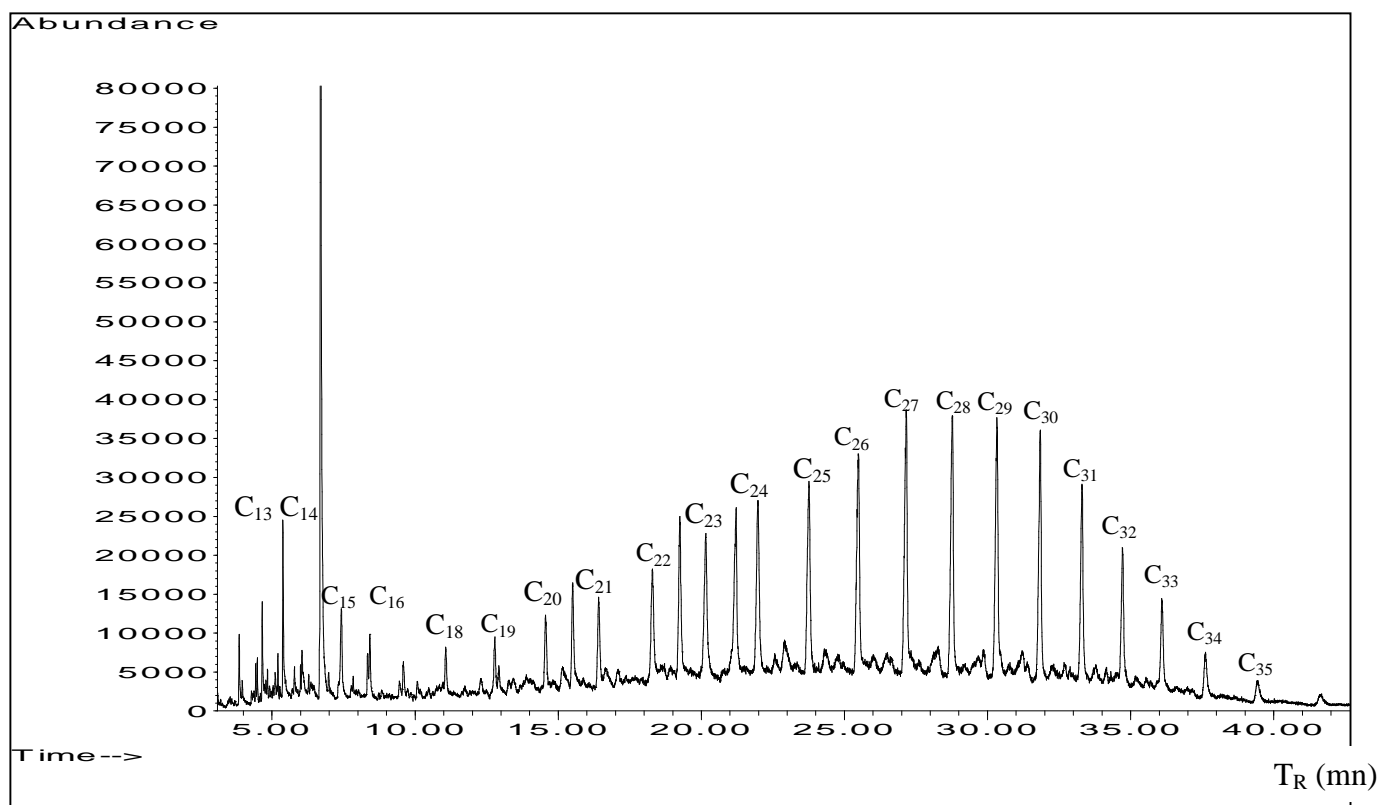


Fig48 : Chromatogramme des hydrocarbures présents dans le phosphate beige brut.

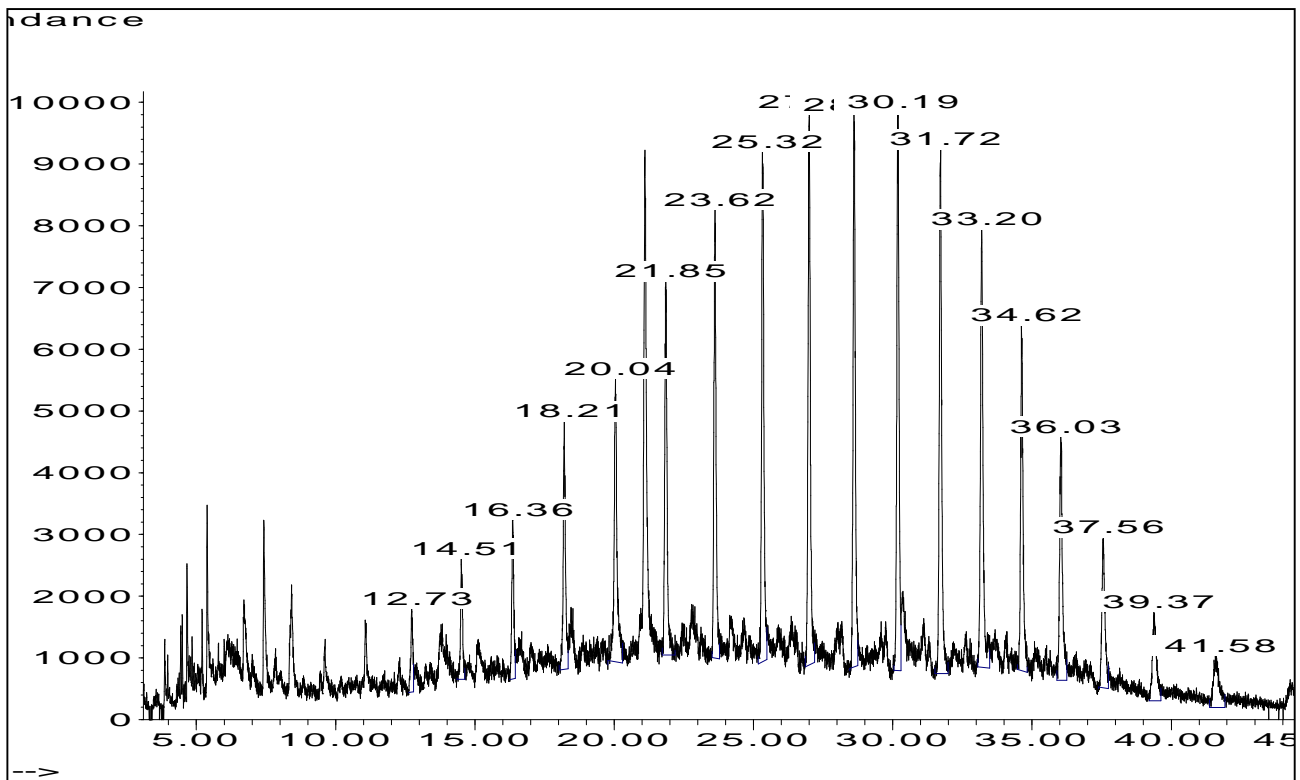


Fig49: Temps de rétention des hydrocarbures aliphatiques présents dans le phosphate noir brut.

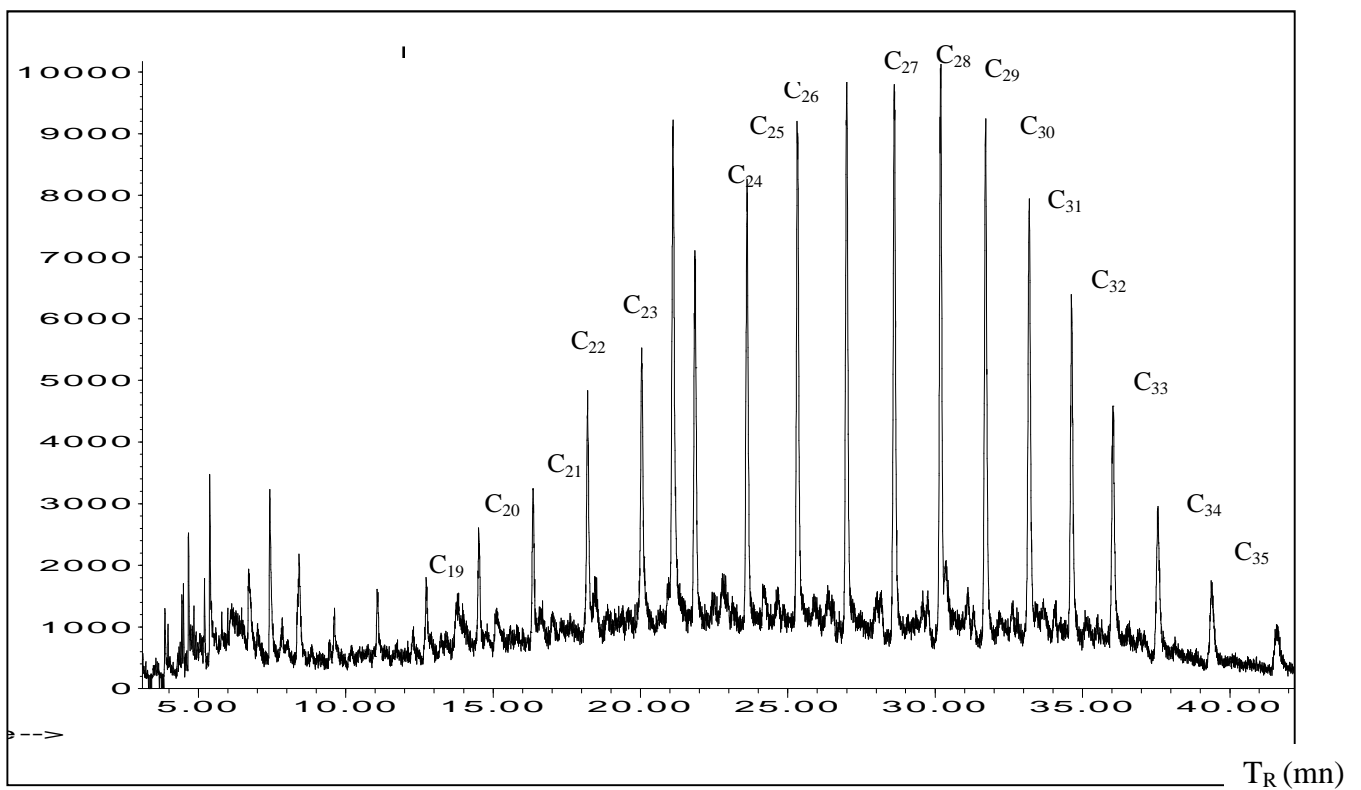


Fig50 : Chromatogramme des hydrocarbures aliphatiques présents dans le phosphate noir brut.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Notre travail a porté sur l'étude comparative entre les deux minerais de phosphate (beige et noir) du gisement de Djebel Onk. L'étude nous a permis de suivre l'évolution des caractéristiques chimiques, granulométriques, minéralogiques, thermiques et organiques de ces deux minerais. Elle a révélé des différences notables sur le plan physico-chimique.

Sur le plan granulométrique : le phosphate noir se caractérise par une granulométrie fine, moins riche en P_2O_5 , plus argileux et plus siliceux que le minerai beige. Par contre, le minerai beige est plus riche en P_2O_5 , peu dolomitique, moins argileux, moins siliceux et se caractérise par une granulométrie homogène. Le classement dimensionnel effectué par tamisage, a montré que la majeure partie de la masse globale du brut, est représentée par la fraction granulométrique (-500+40) μm . Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés.

Sur le plan minéralogique les phases identifiées en éléments majeurs sont principalement : carbonate apatite, carbonate hydroxyapatite, fluorapatite, carbonate fluorapatite...etc.), elles sont comparables en intensité pour les deux types de minerai. Par contre, il y a une nette différence en éléments mineurs notamment en éléments : dolomite, quartz, calcite, déerite...etc. Les phases minérales identifiées par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement constituées d'apatites, de dolomite, et d'autres minéraux en faible quantité tels que le quartz, l'ankérite, la silice, la déerite et la calcite.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont confirmé la présence des éléments minéralogiques tels que : carbonate apatite, hydroxyapatite, carbonate hydroxyapatite, fluorapatite et dolomite,...etc. La morphologie du minerai beige se caractérise par des grains de forme ovoïde à rectangulaire et de couleur claire, par contre les grains du minerai noir sont de forme ronde à ovale et de taille plus petite.

L'analyse par spectrométrie Infrarouge (IR) a révélé des bandes principales, attribuées aux principaux éléments phosphates et éléments de la gangue : phosphates PO_4^{3-} (1043 cm^{-1}), aux carbonates CO_3^{2-} (1430 et 878 cm^{-1}), les groupements alkyles (hydrocarbures) CH_3-CH_2- (2908 cm^{-1}) et aux vibrations d'allongement du groupement hydroxyle OH (3400 cm^{-1}). L'intensité des pics caractéristiques varie en fonction de la granulométrie.

Le comportement thermique du phosphate noir se distingue nettement du phosphate beige, par l'existence d'un pic endothermique très prononcé entre 300°C et 580°C, et ceci en raison des réactions de combustion de la matière organique, très présente dans ce minerai.

Les mesures des surfaces spécifiques par la méthode BET ont montré que le minerai beige dispose d'une surface spécifique nettement supérieure à celle du minerai noir. L'écart observé est lié à la composition chimique et minéralogique des deux minerais. La fraction fine a enregistré des surfaces spécifiques les plus élevées pour les deux types de phosphates étudiés. Ceci est lié probablement à la différence de la minéralogie et de la finesse des grains.

L'extraction et l'analyse par CPG/MS de la matière organique contenue dans les deux types de minerai, nous a permis d'identifier les familles moléculaires les plus importantes, en particulier :

- La forte présence des n-alcane de C₁₃ à C₃₅ dans le phosphate beige et de C₁₉ à C₃₅ dans le phosphate noir.
- La prédominance des C₂₅ à C₃₁ dans les deux minerais.
- Forte intensité des pics des alcanes présents dans le phosphate noir plus que dans le phosphate beige ce qui explique la couleur sombre de ce minerai.

Ce qui a permis de confirmer, de façon claire, l'identité d'origine animale, bactérienne et planctonique marine de la matière organique présente dans les sédiments.

Perspectives

- L'étude des autres composés organiques tels que les acides, les composés humiques et les lipides...etc. contenue dans les deux minerais de phosphate.
- Etude de la matière organique dans d'autres fractions granulométriques.
- Etude de la matière organique dans les minerais de phosphate enrichis par différents modes de traitement.
- Procéder à l'extraction de la matière organique par d'autres méthodes telle que Soxhlet assisté au micro onde.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. N. BEZZI. Gestion de la qualité et valorisation des minerais de Djebel Onk-Tébessa. Thèse Doctorat 2005 université Ferhat Abbas-Sétif.
- [2]. D. MERABET. Traitement du minerai de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) par flottation. Projet de recherche J0601/80/06, LTMGP Univ. A. Mira-Bejaia 2008.
- [3]. C. PAMEROL, Y. LAGABRIELLE et M. RENARD. Eléments de géologie. Edition Dunod 2006, 13^{ème} édition.
- [4]. I. COJAN. Sédimentologie. Edition Dunod, Paris 2006.
- [5]. E. SAAIDI. Traité de sédimentologie. Pétrographie, environnements sédimentaires. Edition Afrique Orient 1991.
- [6]. W. SCHUMNN. Minéraux & roches ; Caractéristiques, gisements et utilisation. Edition Vigot, Paris 2004.
- [7]. H. CHAMLEY. Bases de Sédimentologie. Edition Dunod 2004.
- [8]. M. SLANSKY. Géologie des phosphates sédimentaires, BRGM 1980.
- [9]. M. BERTOLUS, M. DEFRANCESCHI. Les apatites : des phosphates naturels. Techniques de l'ingénieur, AF6610 (2002).
- [10]. D.MARCHAT. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique - étude cinétique et thermodynamique. Thèse Doctorat 2005. Université de Limoges-France.
- [11]. SHUHEI OGO, AYUMU ONDA, KOJI KAJIYOSHI, KAZUMICHI YANAGISAWA. Hydrothermal synthesis and particule size control of hydroxyapatite solid solutions with vanadate. Phosphorus Research Bulletin Vol. 21 (2007) pp. 84-87.
- [12]. N. BENABDESLAM. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk sur le procédé de traitement. Mémoire de Magister 2001 université A. Mira-Bejaia.
- [13]. W.S. MACKENZIE, C. GUILFORD. Atlas pétrographie. Minéraux de roches, observés en lame mince. Édition Dunod 2000.
- [14]. J.GROLIER, A.FERNANDEZ, M. HUCHER, J. RISS. Les propriétés physiques des roches: théories et modèles. Édition Masson Paris 1991.
- [15]. D.R. BISWAS, G. NARAYANASAMY. Rock phosphate enriched compost: An approach to improvelow-grade Indian rock phosphate. Bioresource Technology 97 (2006) 2243–2251.

- [16]. SHIGERU SUGIYAMA. Approach using apatite to studies on energy and environment. Phosphorus research bulletin vol. 21 (2007) pp. 1-8.
- [17]. A. BEN HASSEN. Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin phosphaté du sud tunisien (gisement de Ras-Draa) et sur la phosphatogenèse. Thèse Doctorat, Orléans (France) 2008.
- [18]. N. MALEK. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk sur le procédé de traitement. Thèse Doctorat 2007 université A. Mira- Bejaïa.
- [19]. T. IKHLEF. Production d'acide phosphorique à partir des produits marchands des phosphates de Djebel Onk. Mémoire de Magister 2002, université A. Mira-Bejaïa.
- [20]. A-Z M. ABOUZEID. Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. Int. J. Miner. Process. 85 (2008) 59–84.
- [21]. S. SEBTI, M. ZAHOUILY, H.B. LAZREK. Les phosphates : nouvelle famille de catalyseurs très performants. Covaphos II volume 4 (2006). Recherphos.
- [22]. MASAYUKI OKAZAKI. Specific physicochemical properties of apatite's and their application to biomaterials. Phosphorous Research Bulletin Vol. 20 (2006) pp. 25-32.
- [23]. MASANOBU KAMITAKAHARA, CHIKARA OHTSUKI. Apatite formation on CaO, SiO₂-based glass-ceramics in a simulated body fluid. Phosphorus research bulletin vol. 20 (2006) pp. 101-110.
- [24]. S. SEBSADJI, K. CHOUICHA, A. BENAÏSSA. La valorisation du phosphogypse dans le domaine des matériaux pour le bâtiment. Covaphos II Volume 4 (2006) Recherphos.
- [25]. KACIMI, A. SIMON-MASSERON, A. GHOMARI, Z. DERRICHE, S.SALEM. Valorization of phosphogypsum by using it in cement manufactory. Covaphos volume 4 (2006) recherphos.
- [26]. R. LEENAERT. Valorisation des phosphogypses dans les matériaux de construction. Covaphos II Volume 4 (2006). Recherphos.
- [27]. A.-Z.M. ABOUZEID, A.T. NEGM, D.A. ELGILLANI. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. Int. J. Miner. Process. 90 (2009) 81–89.
- [28]. A. K. OZER, M. S. GULABOGLU¹, S. BAYRAKCEKEN & W. WEISWEILER. Changes in physical structure and chemical composition of phosphate rock during calcination in fluidized and fixed beds. Advanced Powder Technol., Vol. 17, No. 5, pp. 481–494 (2006).
- [29]. G. GILLET. Séparation magnétique à basse et haute intensité. Techniques de l'ingénieur, J 3 221(2002).

- [30]. P. BLAZY, E.A. JDID, J. YVON. Fragmentation, aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur J 3 051.
- [31]. P. BLAZY, E.A. JDID. Fragmentation appliquée aux minerais métalliques. Techniques de l'ingénieur J 3 052.
- [32]. F. AIT MERZEG. Valorisation des rejets de la flottation. Mémoire de magister 2010, université. A. Mira- Bejaïa.
- [33]. P. BLAZY, E.A. JDID. Flottation, mécanisme et réactifs. Techniques de l'ingénieur, J 3 350-1.
- [34]. F. HERNÁINZ, M. CALERO and G. BLÁZQUEZ. Kinetic considerations in the flotation of phosphate ore. *Advanced Powder Technol.*, Vol. 16, No. 4, pp. 347–361 (2005).
- [35]. R. BARACENE. M. PATRIAT, N. ELLOUZ, J-M. GAULIER. Subsidence history in basins of northern Algeria. *Sedimentary Geology* 159 (2003) 213-239.
- [36]. A. BENHASSEN, J. TRICHET, J-R DISNAR, H BELAYOUNI. Étude de l'association organo-minéral (apatite-matière organique) dans des pellets phosphates (cas de bassin de Gafsa-Métlaoui-Tunisie) *C. R. Geoscience* 341 (2009) 319–326.
- [37]. M. KHADDOR, M. ZIYAD, A. AMBLES. Etude du lipide, fraction de la matière organique du phosphate de Youssoufia. *COVAPHOS II Volume 3* (2006) RECHERPHOS.
- [38]. A. BEN HASSEN, J. TRICHET, J-R. DISNAR, H. BELAYOUNI. Données nouvelles sur le contenu organique des dépôts phosphatés du gisement de Ras-Draâ (Tunisie) *C. R. Géoscience* 341 (2009) 319–326.
- [39]. D. MERABET, N. BENABDESLAM, N. BEZZI, T. IKHLEF, H. ARKOUB. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2004, 29 (5), pp. 69-85.
- [40]. P. CONTE, A. ZENA, G. PILIDIS, A. PICCOLO. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental pollution* 112 (2001) 27-31.
- [41]. GUI-PENG YANG. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* 108 (2000) 163-171.
- [42]. M. KHADDOR & M. ZIYAD. Comparaison structurale des acides humiques et du concentré de kérogène du phosphate de Youssoufia riche en matière organique. *Afrique Science* 05(3) (2009) 1 – 13.
- [43]. N. MALEK. Recueil des travaux scientifiques, publications & communications 2001. Université A. Mira-Bejaïa.
- [44]. B-L. TURNER, B. J. CADE-MENUN, L. M. CONDRON & S. NEWMAN. Extraction of soil organic phosphorus. *Ancon, Republic of Panama*. (2005) Pages 294-306.

- [45]. M. D. LUQUE DE CASTRO, J. A. PEREZ-SERRADILLA, M. C. ORTIZ, L. SARABIA. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction of acorn oil for determination of the fatty acid profile by GC–MS. Comparison with conventional and standard methods. *Anal Bioanal Chem* (2007) 388:451–462.
- [46]. MUSTAFA Z. OZEL, H. KAYMAZ. Superheated water extraction, steam distillation and Soxhlet extraction of essential oils of *Origanum onites*. *Anal Bioanal Chem* (2004) 379: 1127–1133.
- [47]. IK WOO, J. A. FLEURISSON, YOEN-JUN PARK, KONG-CHANG HAN, WON-KYUNG SONG, HYUCK-JIN PARK, IL-SOO KIM. Essais d'altération chimique accélérée au laboratoire par le double extracteur Soxhlet. Application à des roches granitiques de Corée du Sud. *Bull Eng Geol Environ* (2008) 67:443–452.
- [48]. JINCHAO SHEN, XUEGUANG SHAO. A comparison of accelerated solvent extraction, Soxhlet extraction, and ultrasonic-assisted extraction for analysis of terpenoids and sterols in tobacco. *Anal Bioanal Chem* (2005) 383: 1003–1008.
- [49]. N. MZOUGH, F. HELLAL, M. DECHRAOUI, J-P.VILLENEUVE, C.CATTINI. Méthodologie de l'extraction des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Application à des sédiments de la lagune de Bizerte (Tunisie). *C.R. Géoscience* 334, p 893-901, 2002.
- [50]. V. PINO, J. H AYALA, A. M. AFONSO, V. GONZÁLEZ. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment. *Analitica Chimica Acta* 477 (2003) 81-91.
- [51]. V. FLORES PERES, J. SAFFI, M-I-S. MELECCHI, F-C. ABAD & al. Comparison of soxhlet, ultrasound-assisted and pressurized liquid extraction of terpenes, fatty acids and Vitamin E from *Piper gaudichaudianum* Kunth. *Journal of Chromatography A*, 1105 (2006) 115-118.
- [52]. J.P. DURAND. Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie. De l'analyse détaillée des hydrocarbures à la distillation simulée. *Analisis magazine* 1998.
- [53]. C. T. LLEWELLYN, STEFAN H. DOERR, P. DOUGLAS, C. P. MORLEY. K. A. MAINWARING. Soxhlet extraction of organic compounds associated. *Environ Chem Lett* (2004) 2:41–44.
- [54]. L. BILALI, M. BENCHANAA, K. EL HARFI, A. MOKHLISSE, A. OUTZOURHIT. A detailed study of the microwave pyrolysis of the Moroccan. (Youssoufia) rock phosphate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 1–15.
- [55]. A. ARFAOUI, M. MONTACER, D. MEHDI. Usefulness of Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography, and GC/MS in the characterization of Ypresian Chaker organic matter, central-northern Tunisia. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 959–966.

- [56]. P. BLAZY, El-Aid JDID. Couplage HPLC-ICP-MS et application à la separation. Techniques de l'ingénieur (P) P3872 (2002).
- [57]. S. BOSTYN, B. CAGNON, H. FAUDUET. Optimization by the simplex method of the separation of phenolic acids by high-performance liquid chromatography in wastewater olive and sugar beet vinasse. *Talanta* 80 (2009) 1–7.
- [58]. H. PASCH, B. TRATHNINGG. HPLC of polymers. Edition Springer 1999 EU.
- [59]. J. P. PRIAN, Ph. CORTIAL. BRGM, Rapport d'expertise Géologique 1993. Étude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk.
- [60]. H. MEZGHACHE, A. TOUBAL, T. BOUIMA. Typology of phosphate ores in deposits of the Djebel Onk mining basin. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 15 (2004) p. 5-20.
- [61]. J. DERCOURT. Sédimentologie, stratigraphie, Paléogéographie. Science de la terre. Elsevier, 2001.
- [62]. S. KHOMSI, M. BEDIR, M. SOUSSI, M. G. BEN JEMIA, KMAR BEN ISMAIL-LATTRACHE. Mise en évidence en subsurface d'évènements compressifs Eocène moyen-supérieur en Tunisie orientale (Sahel) : généralité de la phase atlasique en Afrique du Nord. *C. R. Geoscience* 338 (2006) 41–49.
- [63]. A. MESROUHI, M. GHANMI, M-M. BEN SLAMA, M. BEN YOUSSEF, J-M VILA, F. ZARGOUNI. New tectono-sedimentary evidence constraining the timing of the positive tectonic inversion and the eocene atlasic phase in the northern Tunisia: Implication for the north african paleo-margin. *C. R. Geoscience* 340 (2008) 771–778.
- [64]. A KARAFISTAN, J-M. N, MARTIN, M. RIXEN, J.M. BECKERS. Space and time distributions of phosphate in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research I* 49 (2002) 67-82.
- [65]. A. HANNA, M.A. SHERIEF, R.M.M. ABO ELENIN. Phosphate removal from wastewater by calcite and dolomite ores. Cairo, Egypt. *Phosphorus research bulletin* vol. 22 (2008) pp. 7-12.
- [66]. M. HENCHIRI. Sedimentation, depositional environment and diagenesis of eocene brosiliceous deposits in Gafsa basin (southern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 49 (2007) 187-200.
- [67]. A. BEN HASSEN, J. TRICHET. Étude de l'association organo-minérale (apatite-matière organique) dans des pellets phosphates (cas de bassin de Gafsa-Métlaoui-Tunisie) 10ème congrès français de Sédimentologie - Livre des résumés, 2005, Publ. ASF, Paris, n° 51, 354 p.
- [68]. N. BEZZI, T. AIFA, D.MERABET, J.Y. PIVAN. Magnetic properties of the Bled El Hadba phosphate-bearing formation (Djebel Onk-Algeria): Consequences of enrichment of the phosphate ore deposit. *Journal of African Earth Sciences* 50 (2008) 255–267.

- [69]. F. HERNÁNIZ, M. CALERO, G. BLÁZQUEZ. Kinetic considerations in the flotation of phosphate ore. *Advanced Powder Technol.*, Vol. 16, No. 4, pp. 347–361 (2005).
- [70]. N. BEZZI, D. MERABET, N. BENABDESLAM, H. ARKOUB. Caractérisation physico-chimique du minerai de Bled-El Hadba, Djebel Onk-Tébessa *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2001, 26 (6), pp. 5-23.
- [71]. S. HAMOUDI. Étude de la distribution des éléments traces dans les minerais de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) et leurs comportements selon les différents procédés de traitement. Mémoire de magister 2011. Univ. A. Mira (Bejaia).
- [72]. SILVESTEIN, BASLER, MORILL. Identification spectrométrique des composés organiques. Édition Deboeck univ. 1998.
- [73]. F. ROUESSAC, A. ROUESSAC. Analyse chimique. Méthodes et techniques modernes. Édition Dunod, 6^{ème} édition 2004.
- [74]. N. BROLL. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'ingénieur*, PE 1 080 p3.
- [75]. FANG GUO, JUN LI. Separation strategies for Jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous gangues. *International Journal of Mineral Processing* 97 (2010) 74–78.
- [76]. H. PAQUETON, J. RUSTE. Microscope électronique à balayage. *Techniques de l'ingénieur*, P 865 V2-1.
- [77]. M. RENTERÍA-VILLALOBOS, IGNACIO VIOQUE, J. MANTERO, GUILLERMO MANJÓNA. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of Hazardous Materials* (2010).
- [78]. J.L. DAUDON. Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur*, P 1 260-18.
- [79]. C. MEZITI. Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile. Mémoire de magister 2009. Université. A. Mira (Bejaia).
- [80]. F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, J. ROUQUEROL. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, P 1050.
- [81]. J. MILEWSKA, Jan T. Duda. New BET-like models for heterogeneous adsorption in microporous adsorbents. *Applied Surface Science* 196 (2002) 115–125.
- [82]. Lian-Ming SUN, F. MEUNIER. Adsorption, aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730 p 5.
- [83]. N. SERGENT. Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants. Application à la catalyse de NOx. Thèse Doctorat 2003. École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne (France).

- [84]. S. EL ASRIA, A. LAGHZIZILA, A. SAOIABIA, A. ALAOUIBK. EL ABASSIB, R. M'HAMDIB, T. CORADINC. A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 350 (2009) 73–78.
- [85]. N. PASSÉ-COUTRIN, S. ALTENOR, S. GASPARD. Assessment of the surface area occupied by molecules on activated carbon from liquid phase adsorption data from a combination of the BET and the Freundlich theories. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 515–519.
- [86]. D. MERABET. Caractérisation du phosphate noir de Djebel Onk et influence de la matière organique sur la chaîne de traitement. *Projet de recherche CMEP, accord programme 03 MDU 577 Rapport final 2006.*
- [87]. E. MAGI, R. BIANCO, C. IANNI, M. DI CARRO. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental pollution* 119 (2002) 91-98.
- [88]. Z. DALI-YOUCHEF, H. BOUABDASSELEM, N. BETTAHAR. Élimination des composés organiques par des argiles locales. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295–1300.
- [89]. A. HANNA, M.A. SHERIEF, R.M.M. ABO ELENIN. Phosphate removal from wastewater by calcite and dolomite ores. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 22 (2008) pp.7-12.
- [90]. G. MAHUZIER, M. HAMON. *Abrégé de chimie analytique, méthodes de séparation.* Edition Masson 1990 (2^{ème} édition).
- [91]. JIN MING, XIA YANQING, LEI TIANZHU, QIU JUNLI, ZHANG RUI. Interaction of copper with fatty acids in Soxhlet extraction and its influence. *China.J.Geochemistry.* (2008)27:157–160.
- [92]. M. SCHWANNINGER, B. HINTERSTOISSER. Comparison of the classical wood extraction method using a Soxhlet apparatus with an advanced extraction method. *M. Schwanninger, B. Hinterstoisser. Holz als Roh- und Werkstoff* 60 (2002) 343–346.
- [93]. D. CORRADINI, S. GREGO, K. LIBURDI, S. MARINARI, M. TONCI. A Combined Approach Employing Soxhlet Extraction and Linear Gradient Elution Reversed-Phase HPLC for the Fingerprinting of Soil Organic Matter According to Hydrophobicity. *Chromatographia Supplement* Vol. 63, S11–S16 (2006).
- [94]. M. KHADDOR, M. ZIYAD, J. JOFFRE, A. AMBLES. Pyrolysis and characterization of the kerogen from the Moroccan Youssoufia rock phosphate. *Chemical Geology* 186 (2002) 17– 30.

- [95]. VAIJANATH. G, DONGRE. A, PRAVIN P, KARMUSEA, PRADEEP D. GHUGARE, MUKESH GUPTA, BIPIN NERURKAR, CHIRAG SHAHA, ASHOK KUMAR. Characterization and quantitative determination of impurities in piperazine phosphate by HPLC and LC/MS/MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 43 (2007) 186–195.
- [96]. A. SCHEYER. Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie. Thèse Doctorat (2004), Université Louis Pasteur de Strasbourg (France).
- [97]. P-A.GARDEN, A-P. TERZYK, S. FURMANIAK, P-J.F. HARRIS, P. KOWALCZYK. BET surface area of carbonaceous adsorbents- verification using geometric considerations and GC/MC simulations on virtual porous carbon models. *Applied Surface Science* (2010). No of Pages 6.
- [98]. Fang GUO, Jun LI. Separation strategies for Jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous gangues. *International Journal of Mineral Processing* 97 (2010) 74–78.
- [99]. G.L.NORTHCOTT, K.C. JONES. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environmental pollution* 108 (2000) 19- 43.
- [100]. N.F.Y. TAM, L. Ke, X.H. WANG, Y.S. WONG. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental pollution* 114 (2001) 255-263.
- [101]. Y.F. SONG, X. JING, S. FLEISCHMANN, B-M. WILKE. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere* 48 (2002) 993-1001.
- [102]. KIYOSHI ITATANI, TOMOHIRO UMEDA, YOSHIRO MUSA & IAN J.DAVIES. Microstructures of spherical calcium-phosphate agglomerates prepared by spray-pyrolysis and freeze-drying techniques. *Phosphorous Research Bulletin* Vol. 20 (2006) pp. 47-60.
- [103]. I.F. PATERSON, B.Z. CHOWDHRY, S.A. LEHARNE. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Extraction from a coal Tar-Contaminated Soil using Aqueous solutions of Nonionic Surfactants. *Chemosphere*, Vol.38, No. 13, pp 3095-3107, 1999.
- [104]. M. GFRER, M. SERSCHEN, E. LANKMAYR. Optimized extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil samples. *J. Biochem. Biophys. Methods* 53 (2002) 203-216.
- [105]. NOBUYASU ITOH, MAZAHIKO NUMATA, YOSHIE AOYAGI, TAKASHI YARITA. Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by soxhlet extraction, microwave-assisted, and pressurized liquid extraction. *Analytica Chimica Acta* 612 (2008) 44-52.

- [106]. M. VIROT, V. TOMAO, G. COLNAGUI, F. VISIONI, F. CHEMAT. New microwave-integred Soxhlet extraction An advantageous tool for the extraction of lipids from food products. *Journal of chromatography A*, 1174 (2007) 138-144.
- [107]. WENTAO WANG, BINGJUN MENG, YU LIU, SHU TAO. Extraction polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta* 602 (2007) 211-222.
- [108]. V. PINO, J. H. AYALA, A. M. AFONSO, V. GONZÁLEZ. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment. *Analytica Chimica Acta* 477 (2003) 81-91.
- [109]. G. EPPE, J-F. FOCANT, C. PIRARD, C. XHROUET, G. MAGHUIN-ROGISTER, E. DE PAUW. Analyse des dioxines par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-HRMS, GC/MS/MS et GCxGC-TOFMS): Principes, applications et perspectives. *Chimie nouvelle* - N ° 9 2 - j u i n 2006.
- [110]. M. LETELLIER, H. BUDZINSKI, J. BELLOCQ, J. CONNAN. Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatics hydrocarbons and alkanes from sediments and source rocks. *Organic Geochemistry* 30 (1999) 1353-1365.
- [111]. E.PRIEGO-LO´ PEZA, J.VELASCO , M.C. DOBARGANES, G.RAMIS-RAMOS , M.D. LUQUE DE CASTRO. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for the isolation of lipids from sausage products. *Food Chemistry* 83 (2003) 143–149.

Liste Des Figures

CHAPITRE I

Figure 1 : Représentation tridimensionnelle d'une maille élémentaire de fluorapatite.

Figure 2 : Site I de Me (Ca^{2+}).

Figure 3 : Site II de Me (Ca^{2+}).

Figure 4 : Principaux gisements de phosphates dans le monde.

Figure 5 : Production de phosphate dans le monde.

Figure 6 : Principe de fonctionnement de la CPG/MS.

CHAPITRE II

Figure 7 : Diagramme du processus de l'usine de traitement de Djebel Onk.

Figure 8 : Coupes illustrant les relations entre la couche de phosphate clair et la couche de phosphate sombre dans le gisement de Djemi Djema –Djebel Onk (EREM. 1985-87).

CHAPITRE III

Figure 9 : Schéma de la préparation mécanique de nos échantillons.

Figure 10 : Spectres IR des phosphates beige et noir bruts.

Figure 11 : Spectres IR des phosphates beige et noir (FG).

Figure 12 : Spectres IR des phosphates beige et noir (FI).

Figure 13: Spectres IR des phosphates beige et noir (FF).

Figure 14 : Diffractogrammes DRX des phosphates bruts beige et noir.

Figure 15 : Diffractogrammes DRX de la fraction intermédiaire(FI) des phosphates beige et noir.

Figure 16 : Diffractogrammes DRX des fractions grossières (FG) beige et noir.

Figure 17 : Diffractogrammes DRX des fractions fines (FF) des phosphates beige et noir.

Figure 18 : Diffractogrammes DRX des fractions granulométriques et du brut beige.

Figure 19: Diffractogrammes DRX des fractions granulométriques et du brut noir.

Figure 20 : Micrographies au MEB du phosphate bruts beige (à gauche) et noir (à droite).

Figure 21 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige brut (points 1-4 de la photo 5, figure 20).

Figure 22 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir brut (points 1-4 de la photo 6, figure 20).

Figure 23 : Micrographies au MEB des FG du phosphate beige (à gauche) et noir (à droite).

Figure 24 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige FG (points 1-4 de la photo 5 figure 23).

Figure 25 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FG (points 1-4 de la photo 6 figure 23).

Figure 26 : Micrographies au MEB des FI du phosphate beige (à gauche) et noir (à droite).

Figure 27 : Analyses chimiques par EDX du phosphate beige fraction intermédiaire (points 1-3 de la photo 5 figure 26).

Figure 28 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FI (points 1-3 de la photo 6 figure 26).

Figure 29 : Micrographies au MEB des FF du phosphate beige (à gauche) et du noir (à droite).

Figure 30 : Analyses chimiques par EDX du phosphate FF beige (points 1-3 de la photo 5 figure 29).

Figure 31 : Analyses chimiques par EDX du phosphate noir FF (points 1-3 de la photo 6 figure 29).

Figure 32 : Thermogramme ATG-ATG de l'échantillon beige, fraction intermédiaire FI.

Figure 33 : Thermogramme ATG-ATG de l'échantillon beige brut (B).

Figure 34 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon noir brut (B).

Figure 35 : Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon beige, fraction fine FF.

Figure 36: Thermogramme ATG-ATD de l'échantillon noir, fraction fine FF.

Figure 37 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige brut.

Figure 38 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon noir brut.

Figure 39 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige FG.

Figure 40 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par l'échantillon noir FG.

Figure 41 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par l'échantillon beige FI.

Figure 42 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon noir FI.

Figure 43 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon beige FF.

Figure 44 : Isotherme d'adsorption-désorption par l'échantillon noir FF.

Chapitre IV

Figure 45 : Dispositif de Soxhlet.

Figure 46 : Schéma de l'extraction et de la séparation de la matière organique contenue dans les phosphates.

Figure 47 : Temps de rétention des hydrocarbures aliphatiques du phosphate beige brut.

Figure 48 : Chromatogramme des hydrocarbures aliphatiques contenus dans le phosphate beige brut.

Figure 49 : Temps de rétention des hydrocarbures aliphatiques présents dans le phosphate noir brut.

Figure 50 : Chromatogramme des hydrocarbures aliphatiques présents dans le phosphate noir brut.

Liste Des Tableaux

Chapitre I

Tableau 1 : Composition typique de quelques minerais phosphatés exprimée en pourcentage massique.

Tableau 2 : Ressources et production de phosphate dans le monde (2003).

Chapitre II

Tableau 3 : Composition minéralogique du minerai brut.

Tableau 4: Composition chimique du minerai brut exprimée en oxydes.

Tableau 5 : Composition granulométrique des deux types de phosphate (beige et noir).

Chapitre III

Tableau 6 : Position et identification des espèces minéralogiques observées dans les deux minerais de phosphate beige et noir.

Tableau 7 : Composition minéralogique par DRX du phosphate noir et beige.

Tableau 8 : Micrographie au MEB des minerais de phosphate beige et noir bruts.

Tableau 9: Micrographie au MEB du phosphate beige et noir fraction grossière (FG).

Tableau 10 : Micrographie au MEB du phosphate beige et noir de la fraction intermédiaire (FI).

Tableau 11: Micrographie au MEB du phosphate beige et noir de la fraction fine.

Tableau 12 : Surfaces spécifiques des échantillons de phosphates noir et beige étudiés (FB, FG, FI, FF)

Chapitre IV

Tableau 13 : Liste des hydrocarbures aliphatiques identifiés contenus dans le phosphate beige.

Tableau 14: Liste des hydrocarbures aliphatiques identifiés contenus dans le phosphate noir.

Liste des abréviations

B : Brut ;

FG : Fraction Grossière ;

FI : Fraction Intermédiaire ;

FF : Fraction Fine ;

TPL: Triphosphate of lime;

BPL: Bone phosphate of lime;

BB: beige brut ;

NB: noir brut ;

BFG : beige fraction grossière ;

NFG : noir fraction grossière ;

BFI: beige fraction intermédiaire ;

NFI: noir fraction intermédiaire ;

BFF: beige fraction fine;

NFF: noir fraction fine;

P1 BB : point 1 beige brut ;

P1 NB : point 1 noir brut ;

P1 BFG : point 1 beige fraction grossière ;

P2 NFI : point 2 noir fraction intermédiaire ;

DCM: Dichlorométhane ;

MO : Matière organique ;

HA : Hydrocarbures aliphatiques ;

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ;

CPG/MS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse ;

HPLC: High Performance Liquid Chromatography.

ANNEXE

ANNEXE

1. Caractérisation par DRX

1.1 .Principe

Un appareillage de diffraction X est essentiellement composé de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon, et le détecteur courbe de 120° . La source est habituellement constituée par un tube à rayons X provenant d'une lampe délivrant un rayon de la raie du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tandis que l'échantillon peut être fixé dans une chambre photographique ou disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec compteur [64].

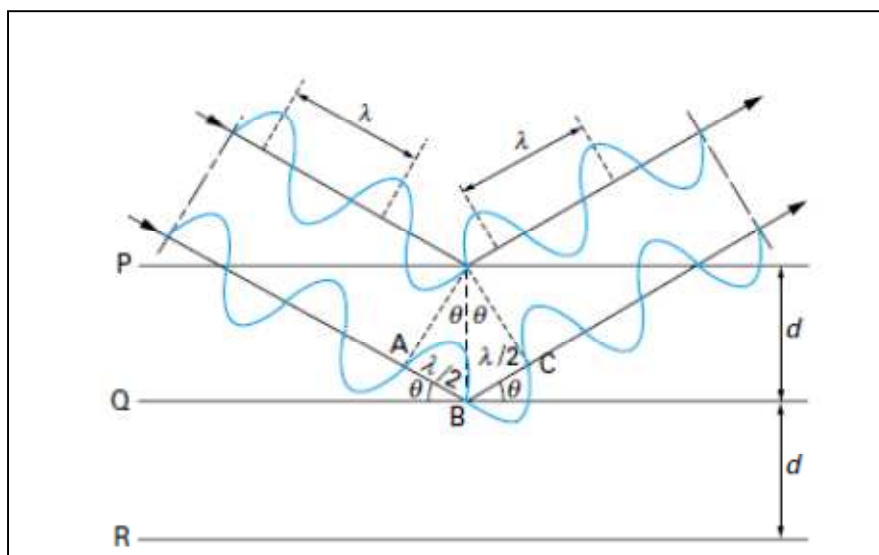


Figure 1: Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [64].

1.2. Composition minéralogique par DRX du minerai brut beige.

Tableau 1: Les matériaux principaux

Référence code	Nom	Formule chimique	Nombre de pic
00-004-0697	Carbonate-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	4, 5, 6, 13, 14, 17, 20, 22, 26
00-031-0267 00-021-0141	Carbonate-Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 27, 30
00-019-0272	Carbonate-Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 19, 20, 23, 25, 27, 29
00-021-0145	Carbonate-Hydroxylapatite Fluorian	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	2, 3, 5, 11, 13, 16, 25, 26, 28, 30
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	4, 5, 6, 10, 14, 17, 20, 22, 25, 26, 28, 30, 37
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca}, \text{Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$	2, 4, 6, 11, 13, 16, 19, 20, 22, 24, 25, 26, 32, 35, 37
00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	4, 5, 10, 11, 13, 25, 26, 30
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 42, 44, 45
00-002-0845	Fluoratatite	$\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 37, 39
00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	6, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	3, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 16, 17, 19, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 35, 36, 37, 42, 44, 45
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5, 6, 10, 13, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 35, 37, 43, 45
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5, 8, 9, 10, 11, 13, 18, 21, 27, 29, 39, 40, 44, 45

Tableau 2 : Les matériaux secondaires

Référence code	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003-0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	5, 19, 26, 30, 34, 35, 37, 44
00-033-0282	Ankerite	$\text{Ca}(\text{Fe, Mg})(\text{CO}_3)_2$	8, 9, 12, 15, 18, 21, 27, 33, 37, 38, 39, 40
00-036-0399	Bredigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	4, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33
00-005-0586 00-024-0027 00-047-1743	Calcite	CaCO_3	4, 7, 16, 23, 24, 31, 32, 34, 35, 38, 39, 41, 45
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	11, 25, 34, 35, 36
00-012-0263 00-002-0851	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	5, 6, 10, 11, 13, 18, 25, 26
00-024-0214 00-027-0074 00-033-0271	Chlorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	6, 10, 11, 13, 18, 25, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 43
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe,Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	1, 6, 11, 12, 17, 18, 19, 21, 24, 28, 31, 32, 35, 40, 41
00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3, 8, 9, 15, 18, 20, 21, 26, 27, 29, 33, 36, 38, 40, 41, 43, 45
00-001-0942	Dolomite	$\text{CaO MgO } 2\text{CO}_2$	8, 9, 12, 15, 18, 20, 21, 26, 33, 35, 39, 40, 41, 42, 43
00-034-0517	Dolomite,ferroan	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	8, 9, 12, 15, 18, 20, 21, 26, 27, 33, 35, 37, 39, 40, 42, 43
00-004-0864 00-035-0816	Fluorite	CaF_2	6, 23
00-017-0445	Hatruite	Ca_3SiO_5	3, 4, 5, 7, 10, 11, 12, 13
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO_2	16, 17, 19, 26, 32, 37, 39, 44
00-009-0351	Larnite	Ca_2SiO_4	6, 7, 9, 10, 11, 15, 16, 18, 19, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 37, 38, 39, 40
00-035-0591	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	4, 6, 7, 11, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 24
00-019-0926	Microcline	KAlSi_3O_8	4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29
00-011-0686	Norbergite	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$	7, 11, 13, 15, 16, 17, 23, 25, 29, 30, 32, 33
00-033-0664	Hématite	Fe_2O_3	12, 14, 16, 25, 32, 37, 44
00-002-0056	Argiles (illite)	$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	4, 5, 11, 14, 18, 19, 22, 32, 34, 35, 41

00-021-0816 00-033-0311	Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 22, 24, 26, 27, 32, 34, 35, 36, 38, 39, 43, 45
00-005-0099 00-020-0688	Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7, 13, 17, 19, 25, 26, 35

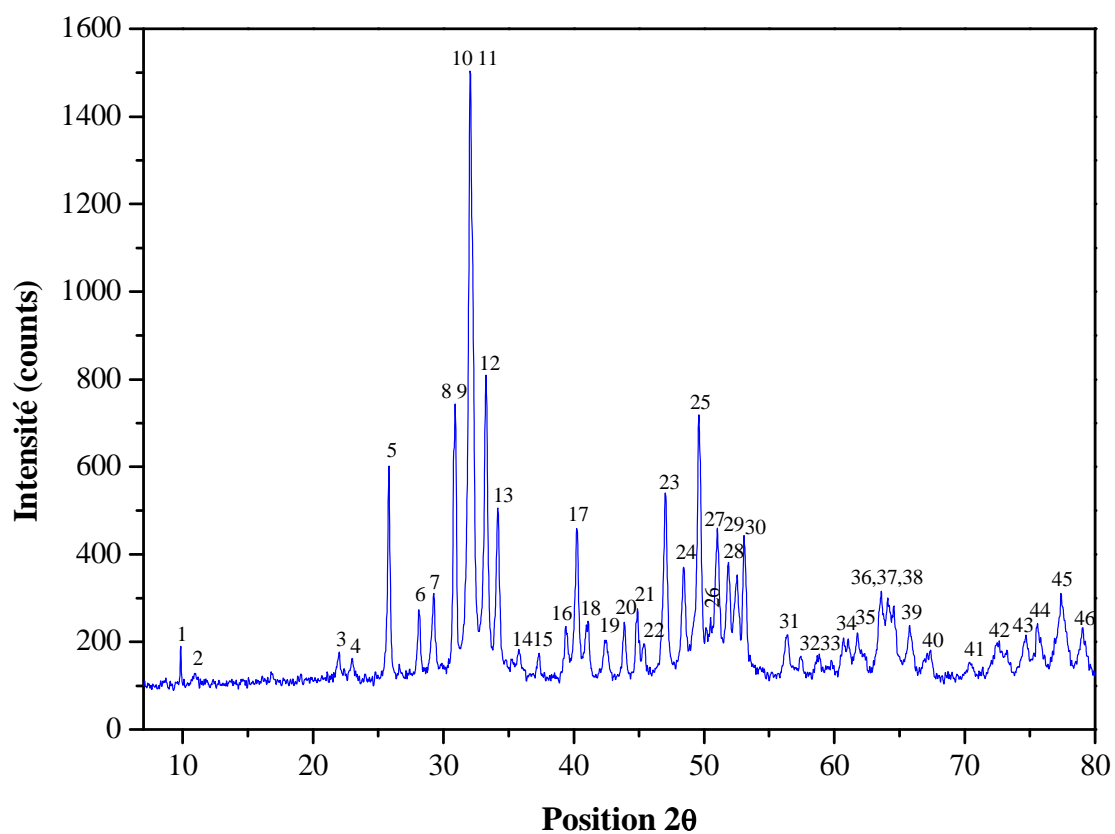


Figure 2 : Diffractogramme DRX du phosphate beige brut

1.3. Les composants minéralogiques dans le phosphate noir

Tableau 3: Les composants principaux du phosphate noir brut

Référence code	Nom	Formule chimique	Nombre de pic
00-004-0697	Carbonate-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	3, 5, 12, 20, 25, 26
00-031-0267 00-021-0141	Carbonate-Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 21, 22, 23, 25, 27, 30.
00-019-0272	Carbonate-Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, 25, 27.
00-021-0145	Carbonate-Hydroxylapatite Fluorian	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	1, 3, 5, 10, 12, 25, 26, 28, 30.
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	3, 5, 9, 20, 25, 26, 28, 30.
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca}, \text{Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$	5, 10, 12, 19, 24, 25, 26, 33.

00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	3, 9, 13, 25, 26, 30.
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	1, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 15, 19, 20, 21, 23, 25, 30, 31, 34, 35, 36, 37, 41, 42, 43.
00-002-0845	Fluorapatite	$\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 20, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 34, 35, 38.
00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	5, 7, 9, 12, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29.
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1, 3, 5, 9, 10, 12, 13, 16, 19, 20, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 33, 34, 35,

			36, 41, 42, 43.
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	3, 9, 12, 20, 24, 25, 26, 28, 30, 35, 40, 43.
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7, 9, 12, 13, 17, 18, 21, 22, 25, 27, 29, 38, 39, 43.

Tableau 4 : Les composants secondaires du phosphate noir brut

Référence code	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003-0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	3, 13, 19, 25, 26, 30, 34, 36.
00-033-0282	Ankerite	$\text{Ca}(\text{Fe, Mg})(\text{CO}_3)_2$	3, 7, 11, 14, 17, 18, 21, 22, 37, 38, 39.
00-036-0399	Bredigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	9, 10, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33.
00-005-0586 00-024-0027 00-047-1743	Calcite	CaCO_3	6, 15, 23, 24, 34, 37, 38, 42.
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	10, 25, 34, 35.
00-012-0263 00-002-0851	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	3, 9, 10, 12, 13, 18, 25, 26.
00-024-0214 00-027-0074 00-033-0271	Chlorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	5, 9, 10, 12, 18, 25, 32, 34, 35, 36, 37, 41.
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe, Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	2, 10, 11, 13, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 24, 28, 31, 33, 39.
00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1, 2, 7, 8, 13, 14, 18, 20, 22, 26, 27, 29, 32, 33, 36, 37, 39, 40, 42, 43, 45.

00-001-0942	Dolomite	CaO MgO 2CO ₂	2, 7, 11, 13,14, 18, 20, 21,22, 26, 32, 35, 38, 39, 40, 45.
00-034-0517	Dolomite,ferroan	Ca (Mg,Fe)(CO ₃) ₂	2, 7, 8, 11, 13, 14, 17, 18, 20, 22, 27, 30, 33, 35,36, 38, 39, 40, 41.
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO ₂	4, 15, 16, 19, 26, 33, 38, 41, 45.
00-019-0926	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	2, 4, 8, 9, 10, 12, 13, 20, 23, 26, 27, 29.
00-033-0664	Hématite	Fe ₂ O ₃	2, 11, 17, 25, 31, 41, 44.
00-002-0056	Argiles (illite)	(KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	3, 10, 18, 35.
00-021-0816 00-033-0311	Gypse	CaSO ₄ 2H ₂ O	5, 6, 9, 11, 13, 14, 24, 27, 35, 37, 38, 40, 43.

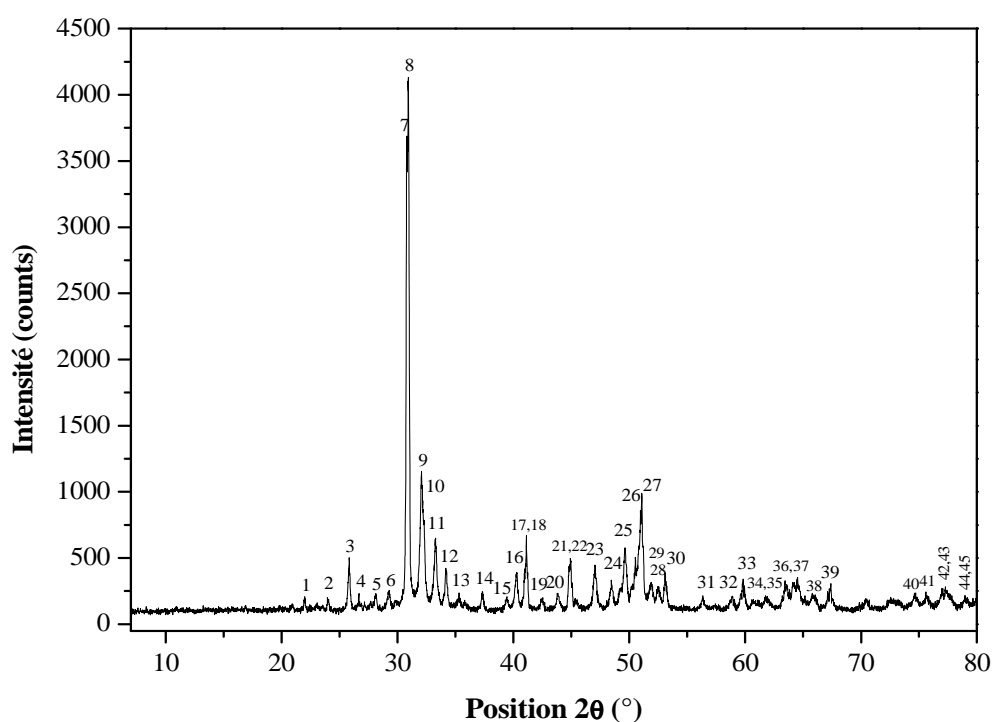


Figure 3 : Diffractogramme DRX du phosphate noir brut

1.4. Caractérisation des pics

N° de pic	Distance [Å]	Position 2 θ	Intensité (I)	Intensité (%)
01	8,9222	09,906	204	13,430
02	8,0668	10,959	146	9,612
03	4,0469	21,945	176	11,587
04	3,8639	22,999	172	11,323
05	3,4427	25,858	618	40,685
06	3,1712	28,116	299	19,684
07	3,0437	29,320	323	21,264
08	2,8984	30,825	740	48,716
09	2,8847	30,975	759	49,967
10	2,7922	32,029	1519	100,00
11	2,7669	32,330	1040	68,466
12	2,6937	33,233	854	56,221
13	2,6245	34,136	545	35,879
14	2,5068	35,791	194	12,772
15	2,4090	37,296	185	12,179
16	2,2849	39,403	249	16,392
17	2,2358	40,306	477	31,402
18	2,1966	41,058	255	16,787
19	2,1295	42,413	218	14,352
20	2,0599	43,918	255	16,787
21	2,0141	44,971	288	18,960
22	1,9951	45,423	214	14,088
23	1,9288	47,078	561	36,932
24	1,8779	48,433	386	25,412
25	1,8404	49,486	704	46,346
26	1,8045	50,540	271	17,841
27	1,7896	50,991	477	31,402
28	1,7605	51,894	386	25,411
29	1,7417	52,496	373	24,556
30	1,7234	53,098	484	31,863

31	1,6298	56,409	229	15,076
32	1,6024	57,463	181	11,916
33	1,5687	58,817	185	12,179
34	1,5262	60,623	223	14,681
35	1,4994	61,827	234	15,405
36	1,4611	63,633	329	21,659
37	1,4519	64,084	335	22,054
38	1,4428	64,536	294	19,355
39	1,4193	65,740	255	16,787
40	1,3884	67,395	190	12,508
41	1,3362	70,405	159	10,467
42	1,3025	72,512	204	13,430
43	1,2709	74,619	244	16,063
44	1,2579	75,522	255	16,787
45	1,2309	77,479	305	20,079
46	1,2112	78,984	244	16,063

2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Principe

La microscopie électronique à balayage MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champs.

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche

conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. Le prélèvement effectué sans pollution, poli et nettoyé [63].

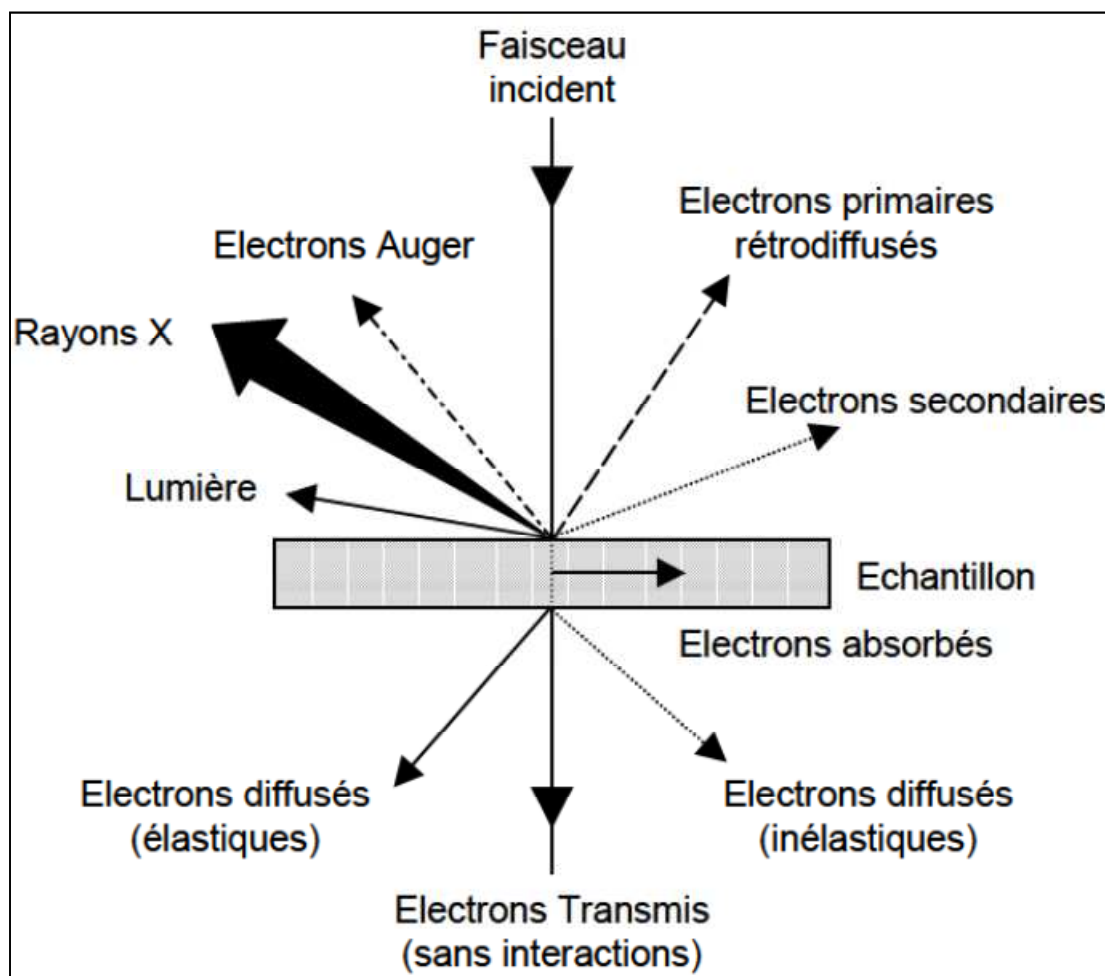


Figure 4 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [63].

3. Caractérisation par ATG-ATD

Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre la perte en masse de la matière en fonction de la température de chauffe. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des différents composants minéralogiques.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur les réactions thermiques (endothermiques et exothermiques) qui se produisent lorsqu'un minéral est chauffé.

4. Différents types d'isotherme d'adsorption

4.1. Caractérisation Texturale

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante, pour expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau.

4.2. Isothermes d'adsorption d'azote à 77K

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K. Pour réaliser ces isothermes une technique volumétrique classique est employée.

L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbé sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre (pression pour laquelle le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre). Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone,), cela s'est réalisé par dégazage sous vide à une température de 150°C pendant 2heures.

À une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat est appelée isotherme d'adsorption celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité du gaz adsorbée en fonction de la pression relative. L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification de l'IUPAC il existe cinq types d'isothermes d'adsorption (figure 5).

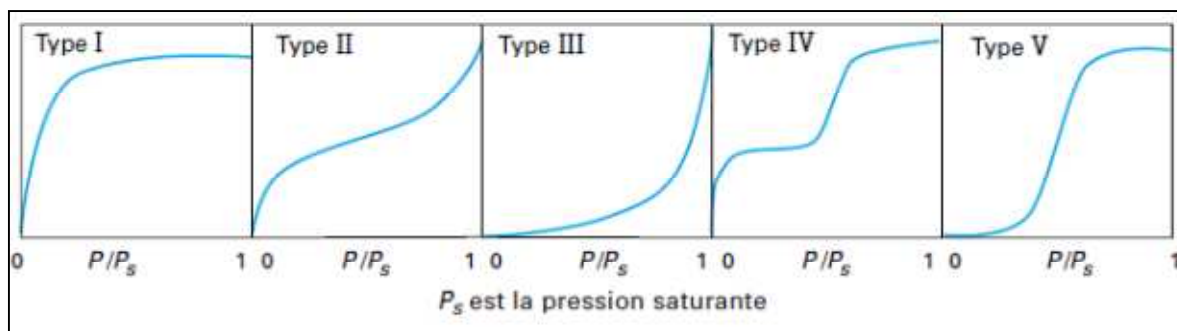


Figure 5 : les différents types d'isotherme de classification de l'IUPAC.

Isotherme du type I : correspond à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V.

Après avoir atteint la saturation ($p/p_0=1$), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (p/p_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur p/p_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III.

Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par L'IUPAC sont représentées sur la figure 6 :

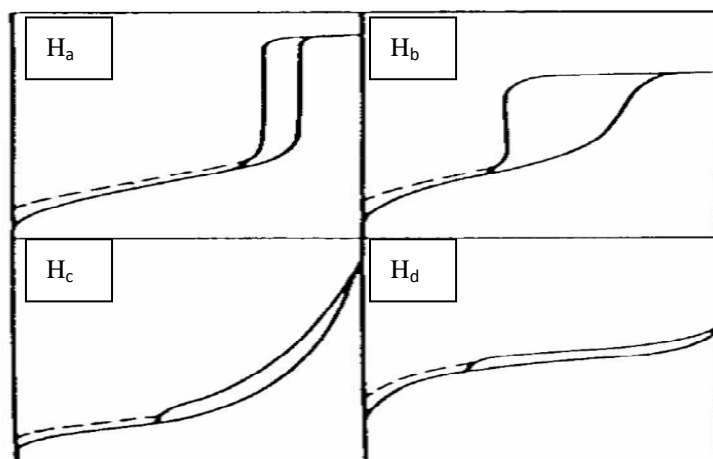


Figure 6 : différent types d'hystérésis.

- La boucle d'hystérésis H_a est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis H_b est observée dans le cas d'adsorbants ayant des méso pores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis H_c est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis H_d est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type I.

L'absence de l'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité.

4. 3. Détermination de la surface spécifique

A partir des isothermes on peut déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux aromes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie de BET aux résultats de l'isotherme d'adsorption. En pratique l'équation de BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec

V_{ads} : volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P ;

P_0 : pression de vapeur saturation à la température de l'essai (en mm Hg) ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recevoir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat (en cm^3/g) d'adsorbant;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption (E_1) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat (E_l) par relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad R : \text{étant la constante des gaz parfaits et } T \text{ la température absolue.}$$

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation II.1 en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les valeurs de M_m et la constante C par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

La valeur V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme V_1 est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique du solide S_{BET} est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans M_m .

$$S_{BET} = \sigma \cdot V_m \cdot N / V_M \quad \text{Avec}$$

N : nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol) ;

Pour l'azote à 77K, la valeur admise de σ est de 16,2 Å et par conséquent $S_{BET} = 4,356 V_m$.

5. Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

5.1. Principe

Le principe de la séparation par CPG consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire [53].

Ainsi, par application et recoupement de plusieurs de ces techniques, il est possible d'accéder à de nombreuses informations. Cependant, même si la connaissance rigoureuse de ce qui compose la matière organique est l'idéale, l'obtention d'une telle information est pratiquement impossible. Les moyens à mettre en œuvre apparaissant démesurés pour un seul échantillon alors que la diversité du milieu naturel impose de multiplier les analyses pour une meilleure représentativité. De plus, *Leenheer et Croué* mettent en évidence que l'acquisition d'informations de plus en plus précises se fait au détriment du pourcentage de caractérisation et nécessite un temps considérable en parallèle d'un coût financier de plus en plus élevé. Aussi, le choix des méthodes à employer devant être motivé par le type, le niveau d'information souhaité et les possibilités [18,54].

5.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse CPG/MS

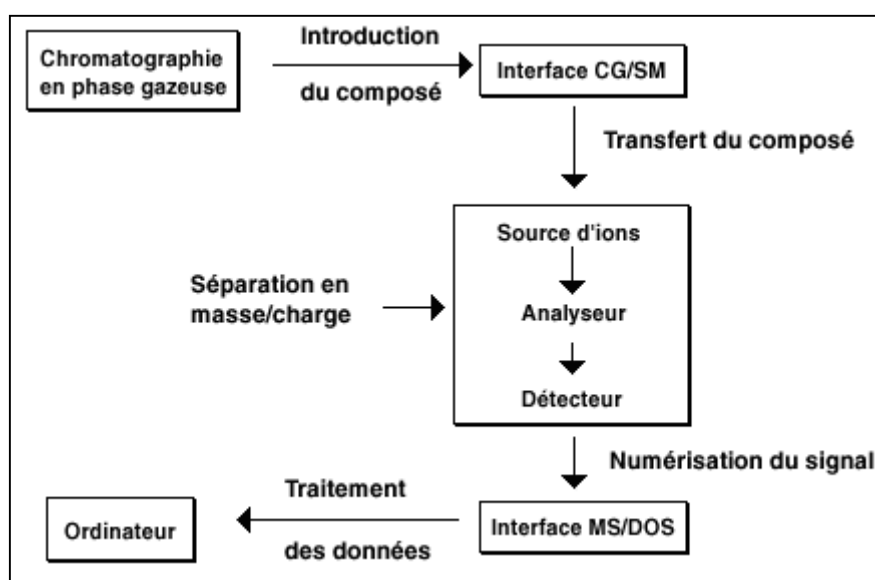


Figure7 : Principe de fonctionnement d'une CPG/MS

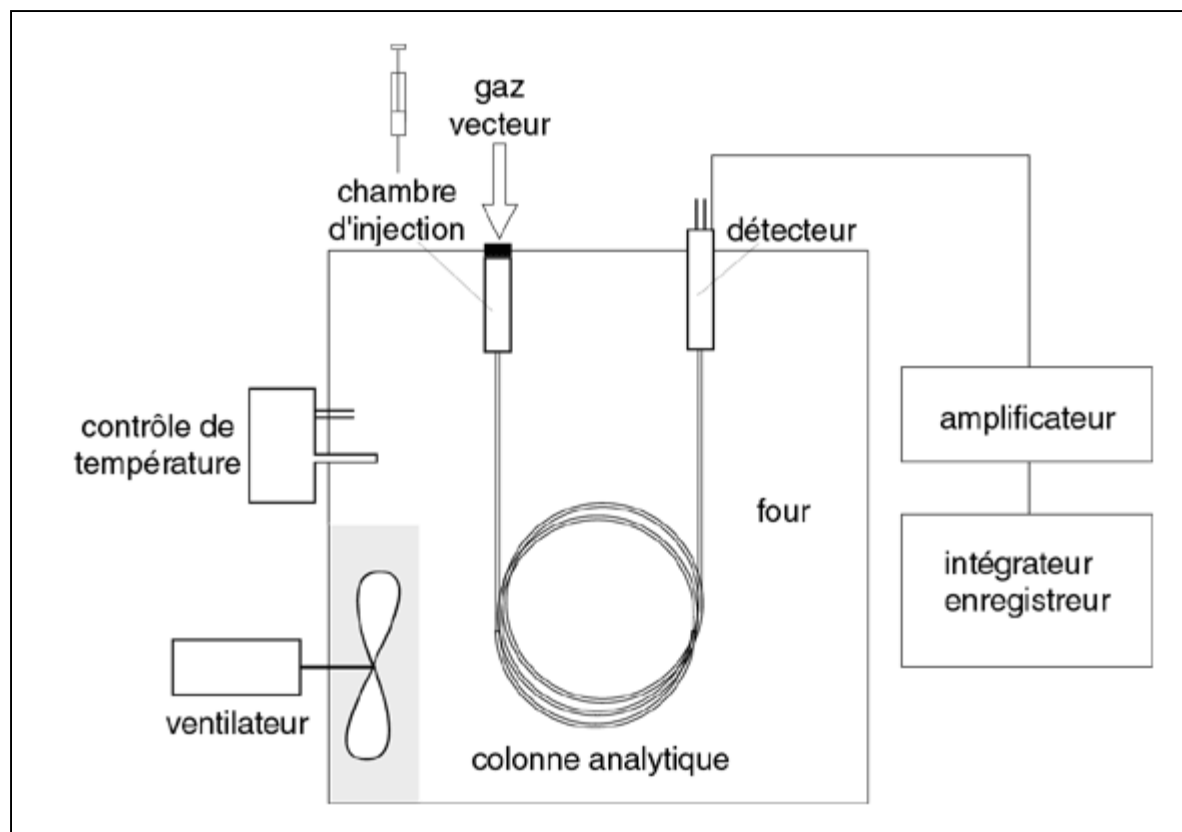


Figure 8: Schéma du dispositif de la chromatographie en phase gazeuse CPG.

6. Chromatographie Liquide à Haute Performance

La Chromatographie à haute performance en phase liquide HPLC est une technique de séparation basée sur l'échange des molécules entre une phase mobile et une phase stationnaire. Elles sont séparées en fonction de leur temps de rétention sur la phase stationnaire de la colonne. Plus il y a d'échanges entre les deux phases plus les molécules sont retenues et plus elles sont mieux séparées. Ainsi un nombre important de paramètres chromatographiques caractérisant la colonne et la séparation peuvent être calculés comme par exemple le nombre de plateaux théoriques, la résolution R_s ,...etc [18,56]. En jouant sur ces différents paramètres, on peut établir des conditions optimales de séparation.

L'HPLC peut se définir comme une Chromatographie Liquide Haute Pression; en effet, les molécules pour être éluées sont entraînées par un solvant distribué par des pompes créant ainsi une pression dans le système.

Diverses chromatographies peuvent être réalisées en HPLC, tout dépend de la nature des phases stationnaires utilisées et des solvants d'éluion. Aussi un système de programmation informatique permet de travailler en mode isocratique ou gradient en contrôlant les pompes [57, 58].