

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

HAMOUDI Souaad

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

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

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.

Soutenu le **06 janvier 2011**, devant le jury composé de :

Mohamed BOUNOUALA, Professeur, Université d'Annaba **Président.**

Madjid BERKANI, Maitre de Conférences A, Université de Bejaia **Examineur.**

Kamel BELHAMEL, Professeur, Université de Bejaia **Examineur.**

Nacer BEZZI, Maitre de Conférences A, Université de Bejaia **Rapporteur.**

2009-2010

Résumé

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels : engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autres, un intérêt particulier est porté sur leur exploitation et leur valorisation. L'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique absorbe plus de 80 % de la production des concentrés de phosphates. Cependant, cette filière impose des exigences de qualité à ces concentrés dont les critères sont en relation avec la nature des impuretés contenues dans le minerai. On rencontre ainsi un grand nombre d'impuretés gênantes ou même nuisibles, aussi bien en éléments majeurs (dolomite, quartz, gypse, silicates, ...) qu'en éléments traces (Pb, Cd, Cu, Zn, U, As, ...), considérés toxiques lorsqu'ils dépassent le seuil normal requis.

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de certains éléments en traces présents dans le phosphate brut de Djebel Onk (gisement de Kef Es Sennoun) et leurs évolutions selon les différents modes de traitement minéralurgique utilisés : tamisage, débouillage, calcination et flottation. Les échantillons étudiés sont préalablement caractérisés par différentes techniques d'analyses qualitative et quantitative (DRX, IR, ATG-ATD, BET, MEB, SAA).

Les éléments ciblés sont ceux pour lesquels les industriels sont plus exigeants : cadmium (Cd), zinc (Zn), cuivre (Cu), plomb (Pb), uranium (U) et autres. Ce sont en général des éléments représentatifs de l'apatite par substitution avec les ions calcium et ceux de la gangue. Le dosage de ces éléments a été réalisé par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) et par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

L'étude a été appliquée sur les phosphates bruts, ceux des fractions granulométriques (< 40 ; 40-500 et 500-2000 µm) et ceux traités. Les résultats obtenus ont montré des différences appréciables entre les teneurs enregistrées par le brut et ceux des échantillons traités. Ceci démontre bien que les modes de traitement proposés permettront pour certains cas, de réduire considérablement les teneurs en éléments traces du phosphate naturel étudié.

Abstract

The rock phosphates constitute a source of absolutely essential raw material for humanity. Taking into account their potential applications in many industrial sectors: fertilizers, metallurgy, textile, detergents, pharmacy, chemistry and others, a private interest is carried to their exploitation and their valorization. The industry of the phosphate-enriched fertilizers and the phosphoric acid absorbs more than 80% of the production of the phosphate concentrates. However, this sector imposes requirements for quality on these phosphate concentrates. These criteria are in relation with the nature of the impurities contained in the gangue. One thus meets a great number of awkward impurities or even harmful, as well in major elements (dolomite, quartz, gypsum, silicates,...) that in elements traces (Pb, Cd, Cu, Zn, U,...), considered toxic when they exceed the necessary normal threshold.

In the case of our study, we were interested in the study of some trace elements present in phosphate ores of Djebel Onk (Kef Es Senoun) and their evolution at the various modes of treatment used: sifting, washing, calcination and floatation. The studied samples are characterized beforehand by various techniques of qualitative analyzes and quantitative (DRX, IR, ATG-ATD, BET, MEB, SAA).

The targeted elements are those for which the industrialists are more demanding: cadmium (Cd), zinc (Zn), copper (Cu), lead (Pb), uranium (U) and others. They are in general elements representative of apatite by substitution with the ions calcium and those of the gangue. The proportioning of these elements was carried out by mass spectrometry coupled to inductive plasma (ICP-MS) and by atomic absorption spectroscopy (SAA).

The study was applied to raw phosphate, those of particle-size (< 40; 40-500 and 500-2000 µm) and those treated. The results obtained showed appreciable differences between the contents recorded by the raw and those of the treated samples. This shows well that the modes of treatment suggested will allow for certain cases, to reduce considerably the contents of trace elements of studied phosphate rock.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université de Bejaïa, sous la direction de Monsieur **Nacer BEZZI**, Maître de Conférences A au département de chimie.

Je tiens tout d'abord à lui exprimer ma profonde gratitude, d'avoir bien voulu diriger ce travail. C'est grâce à ses qualités humaines et scientifiques que j'ai pu mener ce travail à bien. J'ai apprécié beaucoup ses précieux conseils, son soutien permanent, ses encouragements et surtout la pertinence des jugements et le bien fondé de ses suggestions, qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Il m'est agréable d'adresser mes remerciements au professeur **Djoudi MERABET**, Recteur de l'Université de Bejaia, de veiller au développement du niveau de notre Université.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur, **Mohammed BOUNOUALA**, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Messieurs, **Madjid BERKANI** et **Kamel BELHAMEL**, Maîtres de conférences à l'Université de Béjaia, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **L. Makhloufi**, Directeur du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés(LTMGP) à l'université de Bejaia, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, Je ne peux manquer de remercier M^r **Soualah** et M^r **Berkani** pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire de Chimie des surfaces, à l'université de Bejaia.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés aux membres du Laboratoire de géophysique de l'université des sciences et techniques de Montpellier II (France), pour avoir effectué les analyses par ICP-MS, cela est grâce à M^r BEZZI que je remercie encore.

Mes remerciements vont également au personnel du département de Chimie de l'université de Bejaia, particulièrement à : M^{me} **Djerada**, M^{me} **Touati**, M^{me} **Djama**, M^r **Boukerroui**, M^r **Benmerad**, M^r **Sifaoui**, M^r **Belabbes**, et M^r **Rezgui**, et à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation pour lesquels je n'ai pas cité nommément.

Je tiens également à remercier le corps technique du **bloc 11** surtout **M^{me} Benamor, M^{me} Bradai, M^r Brahmi, M^r Mamasse et M^r Benidiri** pour leur aide afin d'effectuer les analyses chimiques de certains échantillons, le corps technique du département de Chimie **M^r Saâdi et M^{me} Sifaoui** ; ainsi que **M^r Amrouche, M^{me} Benadjaoud et M^{me} Kherbachi** du laboratoire de microbiologie de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université de Bejaia pour leur soutien ; toute l'équipe du Laboratoire de génie de l'environnement (**LGE**) en particulier **Dalila Hadiouche, Samira Meski, Salima Ziani, Farouk Boudraham, Idris Yahiaoui et M^{me} Hamaidi Nassima** qui n'ont pas hésité de m'aider. Mes remerciements sont également adressés aux fonctionnaires de la **Résidence Universitaire Targa Ouzemmour** en particulier **M^r BELKACEMI, M^r BEN ZAUCHE, M^{me} GOUALI, Mr HAMOUCHE, et Bahia** pour leur aide et accueil le long de ma formation.

Mes remerciements les plus vifs sont adressés à mes collègues du laboratoire (**M^{me} Ait Braham, M^{me} Benkhoudja, M^{me} Barka, M^{elle} Bensalem, M^{elle} Fora, M^r Bekka, M^r Ait Merzeg, M^r Bounouri, Mr Chaouati**), mes amis en particulier **Lyazid, Dalila, M^{me} Nasri Fadila, M^r Nasri Zahir, M^{elle} Bellili Nassima, Melaâz, Hafidha, Faty, Ghania, Biba, Nassima, Nacera**, et mes copines de chambre **Nedjma, Roza, Halima, Nassima et Kahina**.

Mes remerciements les plus spécifiques sont adressés à tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider lors de la réalisation de ce travail en particulier **M^r Benmedjkoune, M^{me} et M^r Boulila, M^r Isrig, M^r khimeche, M^r Belkhiri, M^{me} Tlilanne, M^r Arkoub, M^r Benamor, et M^r KherfAllah**, qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma sincère et profonde reconnaissance.

Je n'aurais pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le soutien permanent de mes très chers **PARENTS** de mes deux frères **Billy et Didou**, et de mes sœurs **Nabila, Sabrina, Lamia, Ounissa et Selma** qui ont eu à supporter mes exigences et à partager mes soucis. Que tous et toutes m'excusent de ne pouvoir les citer nommément, mais trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Enfin je remercie le **Bon DIEU** qui m'a béni de la santé, qui m'a comblé de la volonté, du courage et de la patience pour surmonter tout les obstacles que j'ai rencontrés le long de ma formation, **El HAMDou WA CHOUKROU LI ALLAH**.

INTRODUCTION

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels : engrais , métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autres, un intérêt particulier est porté à leur exploitation et à leur valorisation [1].

L'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique absorbe plus de 80 % de la production des concentrés de phosphate. Cependant, cette filière impose des exigences de qualité à ces concentrés, en relation avec la nature des impuretés contenues dans la matrice et dans la gangue. On rencontre ainsi un grand nombre d'impuretés gênantes ou même nuisibles aussi bien en éléments majeurs (dolomite, calcite, quartz, gypse, ...) qu'en éléments traces (Cd, Pb, Hg, Zn, U, ...), considérés toxiques en dépassant le seuil normal [1, 2].

Les facteurs importants dans la conversion chimique des phosphates naturels en engrais sont la teneur en P_2O_5 sous forme d'apatite qui rend le potentiel économique du minerai grand lorsqu'elle est considérable ainsi que par des teneurs faibles en différents oxydes (MgO, SiO_2 , CaO, ...) [2].

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés aux phosphates de Djebel Onk dont le potentiel de réserve est considérable. L'étude a pour principal objectif l'identification qualitative et quantitative des éléments en traces présents dans le phosphate brut de kef Es Sennoun ainsi que leur évolution par rapport aux différents procédés de traitement utilisés (granulométrie, flottation, calcination et débouillage). Elle devrait permettre de définir pour chaque élément trace le mode de traitement le plus approprié.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes physicochimiques, permettant d'évaluer les caractéristiques pétro-minéralogiques, chimiques et thermiques ainsi que la dimension des principaux minéraux existants dans chaque type de minerai. Les travaux de caractérisation qui ont été menés sur ces minerais consistent en des analyses sur :

- la granulométrie par tamisage en voie sèche ;
- la composition minéralogique par diffraction à rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB) ;

- le comportement thermique par thermogravimétrie (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) ;
- la spectrométrie Infrarouge (IR);
- la surface spécifique par la méthode de B.E.T ;

Les travaux de recherche qui ont été menés et qui ont conduit à ce mémoire comportent quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les phosphates naturels dans le monde et ceux de Djebel-Onk. Il comporte des généralités sur les phosphates naturels : domaines d'applications industrielles, réserves et productions, ainsi que sur leurs propriétés physico-chimiques, minéralogique, pétrographique, ...etc. L'appréciation géologique et minière des différents gisements de phosphate de Djebel Onk, les différents procédés d'enrichissement.
- Le deuxième chapitre présentera un aperçu bibliographique sur les éléments traces : généralités, domaines d'utilisation, normes et toxicités.
- Le troisième chapitre portera sur la préparation et la caractérisation physicochimique par différentes techniques d'analyses (DRX, MEB, BET, IR et ATG), des différents échantillons de phosphate (brut, classes granulométriques fine et grossière, débourbé, calciné et concentré de flottation).
- Le quatrième chapitre traitera les analyses chimiques des éléments en traces par la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) et par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), ainsi que leurs évolutions en fonction du mode de traitement subit.

CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHOSPHATES NATURELS-PHOSPHATES DE DJEBEL ONK

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES 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. Selon la composition brute des minerais et des espèces minérales existantes, on distingue trois familles des roches phosphatées : les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques et les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ou des phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite. 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. Toutefois, les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite [1].

I.1.1.LES APATITES

Les apatites sont des phosphates de calcium contenant aussi du fluor, du chlore et des hydroxyles en substitutions [1, 3]. 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. En effet, la fossilisation des os dans quelques sédiments peut se faire par l'entremise d'une substitution partielle ou totale des molécules organiques des os par de fins cristaux d'apatite [1].

Les apatites appartiennent au système hexagonal [1,4-6], et sont caractérisées par la formule générale $\text{M}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$, avec M : cation divalent (alcalino-terreux), XO et Y : anions plurivalent et monovalent [1].

Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions. L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et la chlorapatite [1, 7-11]. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions F^- supplémentaires contribue à préserver la

neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente qui a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} dans les apatites concerne également les ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} [1].

Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, terres rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U, etc... [1, 12] L'ion PO_4^{3-} peut être aussi substituable par SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$, AsO_4^{3-} et CrO_4^{2-} . Les ions SO_4^{2-} présentent vis-à-vis de PO_4^{3-} des possibilités de substitution comparables à celles de CO_3^{2-} pour certains ou nettement inférieures pour d'autres [1, 6].

Les substitutions obéissent aux règles habituelles de la diadochie : rayons ioniques voisins, préservation de la neutralité électrique, etc... Par exemple Ca^{2+} (rayon atomique 0,99 Å) est remplacé plus aisément par Mg^{2+} (0,66 Å), Mn^{2+} (0,80 Å), Na^+ (0,97 Å), U^{4+} (0,97 Å) que par des ions plus gros tels que Sr^{2+} (1,12 Å), Ba^{2+} (1,32 Å) ou K^+ (1,33 Å) [1].

I.1.2. LES MINÉRAUX DE LA GANGUE

Les minéraux de la gangue associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont très nombreux. Il s'agit principalement du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulgitite, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, des matières organiques, de la néphéline, et les minéraux des pegmatites [1, 13]. Plusieurs paramètres physiques permettent de caractériser les phosphates naturels : la nature et la taille dominantes de leur fraction phosphatée principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la qualité du classement des clastoïdes, la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue.

D'autre part, les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine [1].

I.1.3. PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES PHOSPHATES NATURELS

I.1.3.1. Pétrographie des phosphates

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects très variés qui les rendent souvent difficiles à reconnaître macroscopiquement. Ce qui conduit à une nomenclature spécifique suivante :

a. Les phosphorites : roches sédimentaires composées en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de calcium, d'aluminium et de fer.

b. Les phosphatites : 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 [1].

I.1.3.2. Morphologie des phosphates

Les éléments figurés phosphatés ont des formes plus variées. Ils peuvent être introduits dans le nom de la roche grâce aux préfixes bio, litho, intra, extra, oo et pel, dérivés respectivement de bioclaste, intraclaste, extraclaste, oolithe et pellet. Exemples : lithophospharénite, intraphospharudite, biopelphospharénite, etc.... Les éléments phosphatés des phosphorites présentent une grande diversité. Ce sont : les péloïdes, nodules, oolites et oncoïdes : généralement arrondis à subarrondis et les lithoclastes, bioclastes et coproïdes : de formes souvent moins régulières [1].

La fraction non phosphatée de la roche se répartit entre l'endogangue et l'exogangue. Cette distinction est importante en géologie minière car dans le traitement des minerais de phosphate, l'endogangue est évidemment plus difficile à éliminer que l'exogangue (exemple : pelphospharénite à endogangue pyriteuse et exogangue d'argile riche en matières organiques).

La nature de la fraction non phosphatée, c'est-à-dire du composant secondaire de la roche, peut être indiquée de plusieurs façons dans le nom d'une phosphatite simplement à l'aide d'un adjectif : pelphospharénite argileuse, phospharénorudite calcareuse etc. [1].

L'exogangue correspond à l'ensemble de la partie stérile du minerai, constituée par la phase de liaison et les éléments figurés non phosphatés. Elle est extrêmement variable en quantité, nature et aspect d'un minerai à l'autre. Elle comprend principalement des:

- **carbonates** : elles sont très fréquentes dans les dépôts phosphatés. On cite particulièrement la calcite, la dolomite, l'ankérite, etc.
- **silices** : le quartz clastique est fréquent dans l'exogangue des phosphatites exploitées, le silex,.....
- **silicates** : il y a plusieurs minéraux argileux dans l'exogangue : kaolinite, montmorillonite, attapulgite, glauconite, etc.... [1].

Les fractions évoquées ci-dessous sont les plus fréquentes dans les exogangues des phosphatites qui peuvent éventuellement contenir encore, en plus ou moins grande quantité, du fer sous forme de sulfures, de carbonates ou d'oxydes, du gypse et parfois de la barytine. En absence d'oxydation secondaire trop forte, l'exogangue est souvent riche en matière organique, surtout lorsqu'elle est argileuse [1].

L'exogangue présente dans la nomenclature des phosphatites une importance comparable à celle de la taille des grains phosphatés. Elle est caractérisée par sa composition minérale, la taille de ses grains ou cristaux et son abondance relative dans la roche.

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés. Les minéraux les plus fréquents sont Le quartz, la matière organique qui est une endogangue constante des pellets qui n'ont pas subi une oxydation secondaire trop vive [1].

I.1.3.3. Chimie des phosphates

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL : Bône Phosphate of Lime) qui est vraiment le produit phosphaté de base ($1 \text{ TPL} = 2,185 P_2O_5$).

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, la silice etc...

Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc....) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales.

- les éléments majeurs sont associés aux principales phases minéralogiques en présence (apatite, argiles, carbonates, silice). Les pertes au feu sont liées principalement aux argiles et aux carbonates.

- les éléments mineurs et traces sont associés aux seules phases argileuse et phosphatée.

➤ une série d'éléments caractérisant les argiles sont : Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sc, Sr, V, Zn et Zr.

➤ une série d'éléments caractérisant l'apatite : Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr [1].

I.1.4.INDUSTRIE DES PHOSPHATES

Les réserves prouvées et probables, de minerais de phosphate naturels, connues 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 I.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 % [1].

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 le **tableau I.1** [1, 14].

Tableau I.1: Ressources et production des phosphates dans les principaux pays du monde.

Pays	Principaux gisements	Ressources (Mt)	Production (Mt/an)	
			2000	2001
Maroc	Youssoufia, Khouribga	40000	21.6	22
Algerie	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 de 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

nd : non disponible.

I.1.5. DOMAINES D'UTILISATION DES PHOSPHATES

Les applications actuelles du phosphore et ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent [1,15, 16]. Ils représentent environ 80 % de la consommation mondiale des phosphates [1, 17].

L'apport des phosphates dans les divers domaines d'utilisation est représenté comme suit :

- dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières [1, 2, 18-20].
 - dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme [1].
 - dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
 - dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois le P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation [1].
 - en métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et protection ou revêtement anticorrosion [1].
 - en chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc...)[1].
 - Les nouveaux développements de l'industrie des phosphates se situent dans un domaine médical de pointe, celui des biomatériaux. Le développement de biocéramiques apatitiques ou de polymères chargés en apatites comme matériau pour des os de remplacement ou des implants dentaires est à l'étude. L'hydroxyapatite, quant à elle, sert à recouvrir les parties métalliques des prothèses osseuses [21].
 - le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés.
- Enfin, il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, etc. [1].

I.1.6. QUALITÉ DES PRODUITS MARCHANDS

L'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique impose des exigences de qualité à ces concentrés qui sont en relation avec la nature des impuretés contenues dans le minerai. Les paramètres de qualité sont ainsi liés directement aux teneurs limites en éléments majeurs et traces des produits marchands (P_2O_5 ; CaO ; MgO ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; Na_2O , K_2O ; SiO_2 ; Cl ; et matière organique) [1].

I.1.7. ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES NATURELS

L'extraction minière se fait à partir des gisements et produit un phosphate brut qui n'est utilisé directement que comme engrais phosphaté et sous certaines conditions (solubilité, porosité, acidité des sols, etc...). Des tentatives d'utilisation directe des phosphates naturels

ont été effectuées dans les années 1960 dans certains pays, le Brésil, l'Inde et surtout la Chine mais les résultats ont été décevants car à leur état brut les phosphates sont durs.

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 [1].

L'enrichissement des minerais de phosphate qui permet d'augmenter leur concentration en phosphate (teneur en P_2O_5) par élimination des minéraux de la gangue est réalisé essentiellement par des opérations simples (réduction granulométriques, attrition, classification granulométrique ...) et parfois par d'autres procédés différents tels que la calcination et la flottation. Les recherches actuelles dans le domaine de la minéralurgie des phosphates ont pour but de trouver des procédés fiables et efficaces au stade industriel, et à un prix de revient acceptable [1].

L'aptitude à l'enrichissement dépend étroitement du degré d'association des minéraux, de leur texture et de la nature des minéraux porteurs d'impuretés. Les minerais à gangue principalement silicatée qui sont constitués d'apatite peu substituée et de minéraux de l'exogangue de bonne cristallinité, peuvent être aisément enrichis. Les minerais sédimentaires contenant une forte proportion de gangue carbonatée et d'importantes substitutions connaissent de grandes difficultés dans la concentration :

➤ Dans le cas des minerais phosphatés à gangue siliceuse ou argileuse, les traitements de valorisation ne présentent pas beaucoup de difficultés pour les coupures granulométriques et **la flottation** permet généralement d'éliminer la majeure partie des argiles et de la silice [1].

➤ En revanche, dans le cas du minerai phosphaté à gangue carbonatée, on se heurte à de nombreuses difficultés, d'autant plus que les procédés par **calcination** sont de moins en moins compatibles avec les coûts actuels de l'énergie. Les carbonates ne peuvent être éliminés par voie physique classique. Ils subsistent notamment à la surface des grains et sont nuisibles aux procédés d'enrichissement par flottation [1].

Toutefois, dans tous les cas la voie simple de traitement consiste à éliminer préalablement les fractions grossières où se concentrent naturellement les carbonates indurés et la silice, et les fractions fines où l'on retrouve le ciment carbonaté et les argiles [1].

La recherche sur l'enrichissement des minerais de phosphate sédimentaire à gangue carbonatée connaît un grand développement, en raison de réserves importantes, estimées à 27.5 milliards de tonnes de P_2O_5 correspondant à 75 % des ressources connues [1].

Les minerais dits carbonatés doivent ainsi subir un traitement visant à éliminer les carbonates (calcite ou dolomite). Le plus souvent, la phase carbonatée est représentée par de la dolomite, qui peut se trouver soit en endogangue aux sein des grains phosphatés, soit sous formes de cristaux bien individualisés ou d'agrégats de cristaux coalescents et indurés se concentrant dans le même éventail granulométrique que les grains phosphatés. Dans certains cas, la dolomite est ferrifère. Les titres en MgO peuvent également provenir de certaines argiles. Ces différentes expressions du magnésium peuvent se rencontrer dans un même minerai, ce qui s'ajoute à la complexité du traitement [1].

Dans les minerais à teneur élevée en carbonates, les éléments phosphatés et les minéraux carbonatés se concentrent très souvent et naturellement dans les mêmes fractions granulométriques. Pour cela, il faut consentir à une perte non négligeable de P_2O_5 lors des traitements conçus suivants ces techniques déjà citées qui ne deviennent envisageables que dans des cas particuliers. Les efforts les plus récents dans le domaine de l'enrichissement ont consisté à développer les techniques de calcination et celles de la flottation [1].

Toutefois, qu'il s'agisse de traitement thermique ou de flottation, il est indispensable d'éliminer en amont les fines particules argileuses pour éviter le phénomène de clinkérisation et une dépense d'énergie trop élevée et de permettre une flottation correcte de la gangue ou de phosphate [1].

I.1.7.1. Techniques d'enrichissement des phosphates

I.1.7.1.1. Fragmentation

Elle consiste à réduire les dimensions des fragments de la roche exploitée afin de libérer les constituants minéralogiques. Elle est liée à des étapes successives utilisant différents appareils jusqu'à l'obtention de la dimension recherchée du produit :

- a. Le concassage :** il consiste à réduire les dimensions des blocs de minerai jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres ; c'est un processus sec, il se produit par écrasement et trituration des morceaux du minerai. On distingue trois stades de concassage :

- Concassage grossier de 400 à 150 mm.
 - Concassage intermédiaire de 150 à 20 mm.
 - Concassage fin de 20 à 10 mm.
- b. Le broyage :** c'est une opération de réduction des morceaux concassés à une dimension plus fine (< 1 mm) afin de passer à des opérations d'enrichissement ultérieurs. Le broyeur est constitué d'une chambre de résolution qui contient le produit à fragmenter et des corps broyant, la rotation provoque la fragmentation des particules par choc et cisaillement. Les broyeurs permettent d'enrichir en P_2O_5 les fractions granulométriques moyennes les plus courantes (100 μm – 1000 μm).
- c. Le criblage :** c'est une opération de classement dimensionnel des grains, qui s'effectue par leur présentation sur des surfaces perforées qui laissent passer les grains de dimensions inférieurs aux dimensions de la perforation, tandis que les grains de dimension supérieurs sont retenus et évacués séparément [1].

I.1.7.1.2. Débourage

Ces techniques correspondent à un lavage énergique en log-washers et trommels débourbeurs pourvus de rampes inférieures d'adduction d'eau sous pression et permettent de se débarrasser des fines argileuses et d'avoir des éléments phosphatés bien nettoyés [1].

I.1.7.1.3. Séparation granulométrique

Soit à sec avec des sélecteurs à lames permettant des coupures entre 80 et 120 microns. Soit en humide avec des appareils spécifiques tels le lavoflux permettant des coupures plus basses entre 30 et 100 microns, ou le séparateur Bathmos pour des coupures jusqu'à 250 microns [1].

I.1.7.1.4. Le séchage

On peut citer le séchage en four à lit fluidisé provoquant une attrition des grains et des mixtes minéralogiques, ou le séchage par transport pneumatique dans un fluide caloporteur [1].

I.1.7.1.5. Séparation électrostatique

Cette technique peut permettre de réaliser un post-enrichissement sur des concentrés obtenus par lavage. Cependant son emploi est mal adapté à des fines granulométriques, aux

débites importants (traitement du brut) et aux produits humides. Les particules passent dans un circuit pneumatique où a lieu le chargement, par électrisation de contact ou de turbo-électricité, et la séparation dans un champ électrique créé entre deux électrodes. Néanmoins, cette technique est rendue difficile pour les minerais phosphatés du fait que les constituants minéraux sont presque tous des non conducteurs [1].

I.1.7.1.6. Séparation magnétique

La séparation magnétique exploite les propriétés magnétiques des matériaux (hématite, magnétite, goéte etc.) afin d'effectuer leur séparation. La susceptibilité magnétique est la propriété d'un matériau qui détermine son comportement dans un champ magnétique. Il existe des séparateurs magnétiques à haute et à basse intensité, chacun peut être à sec ou humide [1].

I.1.7.1.7. 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 et réduire ainsi les proportions de CaO et MgO par rapport au P₂O₅. Pour atteindre ce but la calcination seule n'est pas suffisante, elle doit être poursuivie d'une deuxième étape qui consiste à hydrater les oxydes de Ca et Mg pour pouvoir ensuite les éliminer [1, 22]. De plus dans certains cas, un traitement préalable à la calcination est nécessaire pour éliminer certaines impuretés. L'enrichissement par calcination comprend trois étapes : le pré traitement, la calcination et le post traitement [22].

a. Le pré traitement : Il permet de réduire les teneurs en silice et en carbonates, car durant la calcination, la chaux peut se combiner avec le silicium et produire des composés très difficile à éliminer [5].

b. La calcination : Les températures permettant d'éliminer les matières organiques sont généralement de l'ordre de 200 à 450 °C pour la vaporisation des matières volatiles et de 750 à 800 °C pour le cracking et la combustion [1].

On fixe en pratique une température de 780 °C maximum pour éviter une chute très importante de la porosité et de la réactivité du calciné. A cette température, il reste environ en poids 0,25 % de carbone dans le calciné. Cette teneur est fonction de la teneur initiale en carbone, de la taille des particules de phosphate, du temps de séjour dans le réacteur, de la température, du milieu oxydant, etc.... Ce carbone restant a pour effet de donner lors de la fabrication de l'acide phosphorique, un phosphogypse de couleur grise [1].

La calcination, augmente le temps de solubilité de la silice fine ou du silico-aluminate argileux lors de la fabrication d'acide phosphorique. Ce temps est important au-dessus d'une température de calcination de 815 °C. Cet effet est favorable, car on a observé que la silice soluble diminuait la corrosion dans les réacteurs de fabrication d'acide.

Durant la calcination le comportement thermique des minerais de phosphate carbonaté montre trois pertes en masse successives en relation avec trois domaines de température :

- **Première perte** : Elle commence dès l'échauffement pour atteindre son maximum de vitesse entre 125 et 140 °C.
- **Deuxième perte** : En fonction des types de minerais, l'amplitude de cette perte varie entre 200 °C et 450 à 500 °C.
- **Troisième perte** : Cette perte, qui débute vers 520 °C, est la plus importante et la plus complexe [1].

L'eau absorbée et liée s'élimine dans les deux premiers domaines de température. L'eau combinée à la matière phosphatée s'élimine pendant l'augmentation de la température correspondant au troisième domaine. La combustion des matières organiques s'effectue en deux étapes situées dans les deuxième et troisième domaines de températures. Selon les recherches effectuées, leur élimination complète nécessite une température élevée (> 700 °C). La décarbonatation représente l'essentiel de la troisième perte de masse, avec le CO₂ des carbonates (calcite et dolomite) et le CO₂ apatitique.

c. Le post traitement : le but du post traitement est de réduire le ratio (CaO + MgO) / P₂O₅ en éliminant le plus possible d'oxydes d'alcalino-terreux tout en perdant le moins possible de phosphate. Les oxydes d'alcalino-terreux hydratés doivent ensuite être éliminés par lavage qui comprend les étapes successives d'attrition de broyage et de deschlammage, où une partie des oxydes de calcium, magnésium, et des sulfates est solubilisée ; mais ce phénomène est limité car l'eau de lavage est rapidement saturée [22].

I.1.7.1.8. La flottation

I.1.7.1.8.1. Principe de la flottation

Le principe de la flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou stimulées à l'aide d'un réactif approprié. Lorsque de l'air est introduit sous forme de petites bulles dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles (**figure I.2**).

Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non-polaire. Ces particules sont entraînées par les bulles d'air jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée. Le concentré composé de la mousse chargée de particules hydrophobes est récupéré par débordement dans le haut de la cellule. Par contre, les particules à surface hydrophile restent en suspension dans la pulpe. Les produits de la flottation sont le concentré et le rejet. La couche de mousse qui flotte au dessus du liquide constitue le concentré. La pulpe restante constitue le rejet [1, 23].

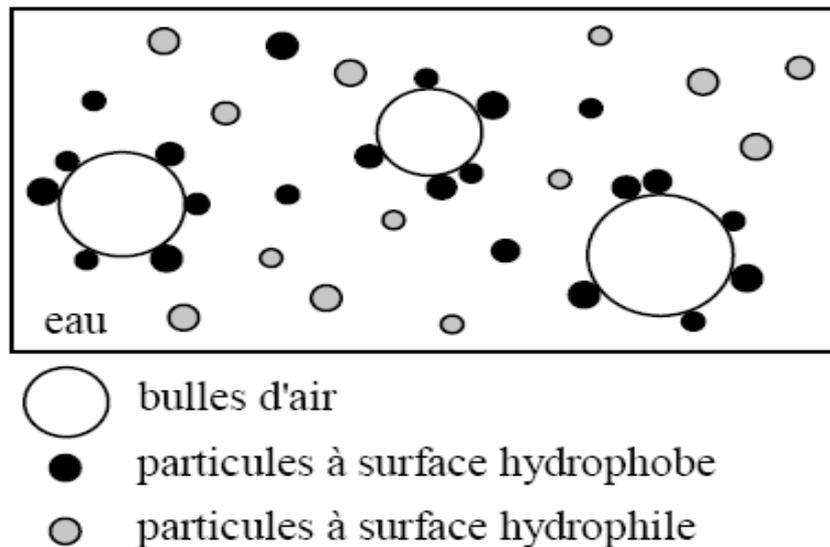


Figure I.1. Fixation des particules à surface hydrophobe aux bulles d'air.

Diverses études ont été réalisées pour tenter de valoriser les minerais à gangue carbonatée par une voie autre que la calcination, technique grosse consommatrice d'énergie. Ceci a conduit à chercher le développement d'autres procédés, parmi lesquels la technique de séparation carbonates-phosphates par flottation occupe une place privilégiée. La mise en œuvre de ces méthodes dans la valorisation des minerais à gangue carbonatée, contrairement à ceux qui présentent une gangue siliceuse, n'a pas encore dépassé le stade laboratoire et semi industriel, à quelques exceptions près. La difficulté réside dans les caractéristiques électrochimiques et les propriétés de surface qui sont très voisines pour les minéraux en présence. De plus le minerai à gangue carbonatée a tendance à générer des ultrafines tout au long des opérations d'enrichissement [1].

Les méthodes de flottation sont basées soit sur la flottation directe du phosphate avec dépression de la gangue carbonatée, soit sur la flottation inverse qui consiste à flotter les

carbonates par un collecteur conventionnel (acide gras et dérivés), et à déprimer les particules phosphatées.

a. Flottation inverse : la plupart des procédés utilisés pour le traitement des minerais de phosphate à gangue carbonatée font appel à la flottation inverse de pulpes soigneusement déschlammées consistant en une flottation des carbonates par un collecteur conventionnel : acide gras et dérivés, associée à la dépression sélective des particules phosphatées, généralement par un électrolyte [1]. Ce type de flottation est utilisé lorsque le minerai de phosphate est riche en apatite [24].

b. Flottation directe : la séparation carbonates-phosphates peut être aussi réalisée par flottation directe du phosphate [1].

I.1.7.1.8.2. Paramètres influençant la flottation

Le minerai broyé est habituellement combiné à l'eau pour former une pulpe contenant entre 5 et 50 % de solides [1, 25]. La pulpe doit être préparée adéquatement en fonction des substances à concentrer et cette préparation repose principalement sur l'ajout des réactifs de flottation tels que les collecteurs, les activants, les déprimants et les moussants :

➤ **Les collecteurs** sont des molécules organiques ou ions qui sont adsorbés sélectivement sur certaines surfaces afin de les rendre hydrophobes. L'activité des collecteurs varie grandement en fonction du pH. Celui-ci doit être ajusté par l'ajout d'une base ou d'un acide. La valeur du pH dépend de la nature du minéral qui doit être concentré ainsi que du collecteur utilisé. Une telle précaution a souvent pour conséquence de diminuer considérablement la consommation de collecteur.

➤ **Les moussants** sont des agents tensioactifs hétéro polaires de nature organique qui sont adsorbés aux interfaces eau-air. Ils ont pour fonction de disperser les bulles fines dans la pulpe et de maintenir une stabilité adéquate de la mousse qui flotte à la surface de la pulpe.

➤ **Les déprimants** sont des composés inorganiques dont l'action consiste à enduire les surfaces sélectivement et de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité pour les collecteurs.

➤ **Les activants** sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieu aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces pour favoriser l'adsorption du collecteur [1, 26, 27].

Il a été montré que l'efficacité de la flottation est accrue lorsque l'addition de chaque réactif est effectuée par étapes successives suivantes :

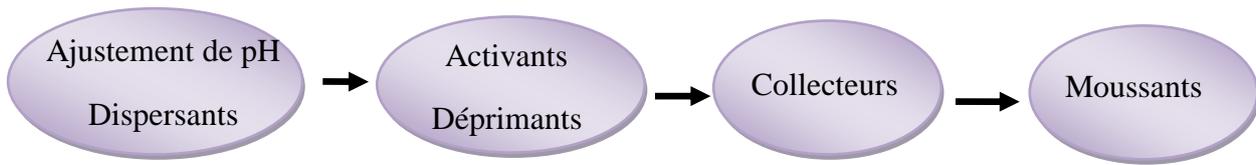


Figure I. 2. Schéma montrant les étapes successives d'ajout des réactifs de flottation.

Lors de l'ajout de ces agents de flottation le temps de conditionnement doit être suffisamment long afin de permettre aux différentes réactions chimiques d'avoir lieu. Il s'agit d'une pratique courante qui permet de réduire le temps de flottation [1].

Par ailleurs, il est important de procéder à la classification de la pulpe avant d'accomplir la séparation par flottation. L'attrition a pour fonction de détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses particules et de nettoyer les particules de la couche de contaminants qui les enrobe par friction des particules les unes contre les autres. La présence de ces particules fines peut engendrer deux phénomènes, soit une augmentation de la consommation (surfaces spécifiques élevées) de collecteur soit une flottation parasitaire (présence indésirable de particules hydrophiles fines dans la mousse) [1].

I.2. APERÇU SUR LES PHOSPHATES ALGÉRIENS

L'Algérie recèle un potentiel de réserve important en phosphate. Les principales concentrations phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord, et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est Algérien [1].

D'étendue modeste, l'ensemble phosphaté de Hodna regroupe les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Ces gisements présentent d'importantes variations de teneurs (12 à 23 % P_2O_5) et des réserves ne dépassant guère 10 millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 % SiO_2 en moyenne) [1].

Les couches phosphatées de Bordj-Redir, qui atteignent 25 % P_2O_5 sur 2.5 mètres d'épaisseur, sont pénalisées par des teneurs anormalement élevées en fer et en alumine (près de 7 %).

Dans ces trois formations, les couches phosphatées contiennent des intercalations stériles qui compromettent leur exploitation.

Les gisements de Dyr, Kouif, et Djebel Onk constituent l'ensemble phosphaté des Monts des Nememchas-Tébessa, lequel se présente en affleurements les plus étendus :

- Le gisement de Dyr, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord-Est de Tébessa, présente des teneurs importantes en P_2O_5 (jusqu'à 31 %) mais les réserves du gisement sont moins importantes.

- Le gisement de Kouif est situé à 23 kilomètres au Nord-Est de Tébessa et constitue une cuvette elliptique synclinale dans l'axe, parallèle à celui de Dyr, se prolonge jusqu'en Tunisie. Les cinq couches exploitées, dont l'épaisseur atteint 3 mètres, présentent des teneurs voisines de 30 % P_2O_5 . Les réserves étant pratiquement épuisées, la baisse de rentabilité et les contraintes économiques ont conduit à l'arrêt de l'exploitation et à la reconversion du site.

La formation de Djebel Onk constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [1].

I.2.1. PRÉSENTATION DES PHOSPHATES DE DJEBEL-ONK

I.2.1.1 Aperçu historique

Le gisement de Djebel Onk a été découvert par L. Jolean vers la fin de l'année **1906** dans le sud-est Constantinois [1, 28].

En **1924** fut publié les premières analyses chimiques des minerais de Djebel Onk. En 1931, ils font l'objet de la première concession par la compagnie de phosphate de Constantine [1,2].

A partir de 1951 les études se font fixées sur le gisement de Djemi-Djema. Après le plan de l'industrialisation en **1960**, le projet d'exploitation de phosphate prend une ampleur. L'exploitation de Djemi Djema a commencé en 1965 [1].

De **1971** à **1974** la société **SONAREM** a relancé la proposition du phosphate dans l'est de l'Algérie surtout dans Djebel-Onk pour mieux caractériser les gisements connus [28].

De 1985 à 1987 l'entreprise **FERPHOS** a confié à l'**EREM** des travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région de Djebel-Onk [28].

En novembre 1989 l'entreprise **FERPHOS** expose ses techniques pour l'étude de développement des phosphates de **Djebel-Onk** [28].

En avril 1992 un contrat a été signé entre l'entreprise **FERPHOS** et **BRGM/SOFREMINE** pour regrouper les éléments techniques des gisements de phosphate de Djebel-Onk [28].

I.2.1.2. 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 [1, 27-32], sur la route qui relie Tébessa à El Oued. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 Km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk sont d'environ 635 m [1, 28-30].

I.2.1.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk

La région de Djebel-Onk présente une série de sept gisements qui sont soumis à l'expertise :

a. Le gisement de Djemi Djema : exploité depuis 1965 par l'EN Ferphos est situé à 7 Km à l'ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20 Km de la frontière Algéro-tunisienne.

b. Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest : ils s'étendent jusqu'à environ 1 kilomètre au Nord-Ouest de celle-ci.

c. Le gisement de Kef Es Sennoun : est situé à 2 Km de l'ouest de Djemi Djema et à 1 Km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema ouest.

d. Le gisement de Djebel Onk nord : est situé à 6 Km au nord du centre minier de Djemi Djema. Il présente les meilleures ressources en phosphates dans tout le bassin phosphaté de Djebel Onk.

e. **Le gisement de Oued Betita** : est le plus éloigné de tous les gisements étudiés, il est situé à 45 Km du sud est du centre minier du Djebel Djemi Djema et n'est distant que de 2 à 4 Km du gîte Midés en Tunisie.

f. **Le gîte de Bled El Hadba** : situé à 14 Km au sud est des gisements du flanc de Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6 Km de la frontière Algéro-tunisienne [1, 28, 29].

Le phosphate qui fait l'objet de ce travail provient du gisement Kef Es Sennoun actuellement exploité en carrière par l'Entreprise SOMIPHOS.

I.2.2. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES PHOSPHATES DE DJEBEL-ONK

L'exploitation est à ciel ouvert avec un rapport « épaisseur de la couche stérile/épaisseur de la couche phosphatée » inférieur ou égal à 2, où chaque couche (stérile et phosphate) est exploitée en un seul gradin.

L'extraction obéit aux méthodes classiques d'exploitation des carrières ; l'abattage s'effectue sur la largeur des fronts de taille et sur l'épaisseur de la couche en une seule « volée » pour permettre un début d'homogénéisation du produit brut.

L'unité de valorisation des phosphates de Djebel Onk située près de la ville de Bir El Ater traite le produit venant de la carrière. Les traitements consistent en un enrichissement du titre en TPL, soit par « calcination » en voie humide, soit par « dépolvissage » ou voie sèche. Dans les deux cas, une préparation mécanique préalable est utilisée pour réduire la taille des grains et éliminer les fractions fines et grossières où se concentrent naturellement les matières indésirables (carbonates, silice, argiles, et c...) [1].

I.2.2.1. Préparation mécanique des échantillons

Le phosphate brut provenant de la carrière avec une dimension d'environ 1000 à 1200 mm subit un traitement mécanique pour réduire les dimensions des fragments de la roche exploitée. Ceci a pour but de libérer les constituants minéralogiques et de définir l'intervalle de granulométrie appropriée. La préparation mécanique s'effectue successivement dans des ateliers de concassage, de broyage et de criblage. La comminution est assurée par des concasseurs giratoires (BABYBLESS) jusqu'à 150 mm, des broyeurs à marteaux (WEDAG 300 T/h) jusqu'à 15 mm et des cribles à résonances (WEDAG). Le criblage à 8 mm engendre

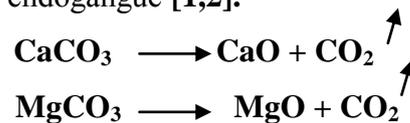
le premier rejet 15-8 mm qui représente 5 à 6 % en poids du tout venant. Cet atelier est commun aux deux procédés de traitement ultérieur (voies humide et sèche) [1].

1.2.2.2. Traitement par voie humide

La chaîne de traitement par voie humide est composée de quatre ateliers : débouillage, calcination, lavage et séchage.

a. Le débouillage : l'atelier de pré- traitement qui réceptionne le minerai avec une granulométrie 0-8 mm, est conçu pour éliminer la majeure partie des particules siliceuses et argileuses par coupure basse à 100 microns dans une série de cyclones, et par coupure haute à 2 mm ou 1.5 mm dans des grilles courbes pour se débarrasser des fractions supérieures considérées comme riches en carbonates. Les eaux sont récupérées par essorage de la pulpe débouillée et par sédimentation des boues stériles dans un épaisseur pour être ensuite recyclées. L'eau d'appoint est constituée de l'eau claire et de l'eau recyclée [1,2].

b. La calcination : la calcination consiste à traiter le minerai débouillé par voie thermique à une température de 950°C dans le but d'éliminer l'eau de constitution, de détruire la matière organique et de décomposer les carbonates de calcium et du magnésium en oxydes CaO et MgO de l'exogangue et de l'endogangue [1,2].



L'usine de Djebel Onk utilise trois calcinateurs à lit fluidisé (DORR-OLIVER) de 50 tonnes/heure par unité et comportant trois compartiments destinés au séchage-préchauffage, à la calcination et au refroidissement.

c. Le lavage : le post-traitement par lavage vise essentiellement à éliminer la chaux et la magnésie libérées par la décomposition thermique des carbonates. Le brusque refroidissement du minerai calciné provoque également une désagrégation permettant la séparation des éléments non séparés après dissolution.

Cet atelier se compose de batteries de bacs pulsés pour le lavage à contre courant, de colonnes pulsées à plateaux pour le rinçage, de séries d'hydrocyclones, d'épaisseurs et enfin d'essoreuses. Les difficultés que rencontre cette dernière étape viennent en grande partie de l'obligation d'utiliser des eaux recyclées souvent saturées, ce qui efface le traitement [1,2].

d. Le séchage : le minerai lavé est finalement séché dans des fours rotatifs (130 T/h) dans le but de réduire l'humidité du concentré jusqu'à 0,5 % [1,2].

I.2.2.3. Traitement par voie sèche

Le traitement du minerai de phosphate par voie sèche consiste en une combinaison de techniques de séchage – attrition - dépolvisièrage en fours sècheurs à lit fluidisé (DORR-OLIVER) ; un criblage à 2 mm (rejet de la fraction supérieure à 2 mm, broyage - attrition) ; un dépolvisièrage par sélecteurs Raynaud à 100 µm, et un criblage final à 0,8 mm (cribles RHEWUM). Le concentré constitué de la fraction 0,8 mm-100 µm titre environ 29 % P₂O₅ avec, en moyenne, 1,5 à 1,8 % MgO.

I.2.3. PRODUCTION DES CONCENTRÉS MARCHANDS

La production annuelle actuelle, d'environ 2,3 à 2,5 Mt de minerai et titrant 25 à 26 % P₂O₅ (54,5 à 56,7 TPL), alimente les installations de traitement et d'enrichissement de phosphate et produit en moyenne 1,1 à 1,3 Mt de produits marchands par an. Quatre concentrés marchands sont actuellement produits par l'unité de production de Djebel Onk :

- **Concentré I** : phosphate calciné - lavé titrant 75 - 77 % TPL (34,40 – 35,30 % P₂O₅), avec 0,8 % MgO) ;
- **concentré II** : phosphate dépolvisié : 63 - 65 % TPL (28,9 – 29,80 % P₂O₅), avec 1,3 à 1,4 % MgO) ;
- **concentré III** : phosphate débourbé - séché : 66 - 68 % TPL (30,25 – 31,20 % P₂O₅), avec 0,74 % MgO) ;
- **concentré IV** : phosphate calciné : 69 - 72 % TPL (31,50 – 32,85 % P₂O₅).

La production annuelle des concentrés II et III (par voie sèche) est d'environ 1 Mt. Par contre celle du concentré I est de 400 000 à 500 000 de tonnes). Le concentré II alimente l'usine d'engrais d'Annaba, tandis que les autres concentrés sont exportés [1].

CHAPITRE II : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ÉLÉMENTS EN TRACES

II.1. GÉNÉRALITÉS

II.1.1. DÉFINITION

Le terme de métaux lourds est souvent employé pour désigner les métaux et métalloïdes associés à une contamination et un potentiel toxique et écotoxique. En fait, les métaux lourds et toxiques, sont considérés comme tels car ils sont des compétiteurs violents du Calcium, Magnésium et Phosphore ; comme c'est le cas pour le Mercure (Hg), le Cadmium (Cd), le Thallium (Th), le Plomb (Pb), l'Osmium (Os), le Sélénium (Se), etc... [33]. Cependant, ce terme est utilisé sans fondement scientifique ni juridique, Il n'a jamais été défini par un organisme tel que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [33- 35]. En général, sont appelés métaux lourds les éléments ayant une densité supérieure à 5 g.cm^{-3} [31, 36, 37]. Or, certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (ex : le zinc) alors que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (ex : l'arsenic). Ainsi, pour toutes ces raisons, il est préférable d'utiliser le terme d'éléments traces métalliques (ETM) plutôt que métaux lourds [31]. Conventionnellement, en sciences du sol, les éléments traces métalliques sont les 68 éléments minéraux constituant de la croûte terrestre, dont le pourcentage massique est inférieur à 0,1% [38-40].

Ce sont les éléments qui ne se trouvent dans les systèmes biologiques qu'en concentrations relativement faibles (de l'ordre du mg/kg, voire moins) [40].

De plus, un élément peut être essentiel pour un type d'organisme et non nécessaire pour un autre [33].

II.2. PARTICULARITÉS DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES

Bien que les éléments en traces métalliques (ETM) soient considérés comme des polluants [41, 42], il est important de rappeler qu'ils sont des substances naturelles. A l'opposé des polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être cassés en composés plus petits et moins toxiques, ils sont de ce fait non biodégradables [41, 43- 47]. Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère essentiel pour les organismes vivants. Les éléments

essentiels (comme Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, V et As) ont une fenêtre d'essentialité, dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes [41, 48]. Si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent être développés [41, 49]. Les éléments non essentiels (comme Hg, Cd ou Pb), en plus d'être toxiques pour les êtres vivants, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes [41].

II.3. UTILISATION DES ÉLÉMENTS EN TRACES DANS L'INDUSTRIE

Depuis la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle, les métaux occupent une place prépondérante dans l'activité économique mondiale. Les industries du fer, de l'acier, de l'aluminium et du cuivre ont majoritairement contribué à notre développement technologique, à travers la conception d'outils et de machines de plus en plus sophistiqués, eux-mêmes permettant ensuite la fabrication de produits toujours plus évolués [50].

On distingue :

➤ Les métaux d'usage courant, dont le **Tableau II.1** recense les principales utilisations dans l'industrie. La fabrication d'alliages est naturellement l'application dominante, mais plusieurs métaux sont également employés dans le secteur de la chimie ou pour des applications spécifiques telles que les piles (pour le cadmium) ou les batteries (pour le plomb) [51].

➤ Les éléments plus rares qui sont l'objet d'un intérêt économique accru en raison de leur rôle stratégique pour certaines applications. C'est notamment le cas du scandium (fort potentiel dans l'aéronautique en remplacement du titane), du platine (piles à combustible, catalyse Diesel), du rhénium (utilisé pour fabriquer des superalliages dans l'aéronautique. Or, ces éléments sont souvent des sous-produits d'autres minerais plus communs (comme Sc, In ou Ge), voire des sous-produits de sous-produits (c'est le cas du rhénium, sous-produit du molybdène, lui-même sous-produit du cuivre). La teneur des gisements primaires en ces éléments stratégiques étant souvent faible, le traitement métallurgique permettant de les extraire est d'autant plus lourd [50].

Tableau II.1: Utilisation des métaux dans l'industrie [50].

Elément	Domaines d'utilisation	Teneur (ppm)
Cd	piles 70 %, pigments 13 %, autres usages industriels 17 %	0.1
Cu	construction électrique 55 %, bâtiment 20 %, équipement industriel 10 %, transport 5 %, autres 10 %	50
Ni	acier inoxydable 65 %, alliages de nickel 15 %, aciers et fontes alliées 7.5 %, revêtements de surface 7.5 %, autres 5 %	75
Hg	cellules d'électrolyse 50 %, construction électrique 25 %, autres 25 %	0.02
Pb	batteries 70 %, laminés et munitions 10 %, chimie 10 %, autres 10 %	10
Zn	galvanisation 50 %, pièces moulées 15 %, laiton et autres métaux d'alliages 20 %, demi-produits 5 %, chimie et autres 10 %	80
Cr	aciers inoxydables 65 %, chimie et réfractaires 20 %, utilisations métallurgiques diverses 15 %	100
Co	superalliages 72.6 %, aimants 9 %, carbures cémentés 3.4 %, céramiques 9.6 %, chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %	25
Sn	fer blanc 30 %, soudure 30 %, chimie 15 %, étain ouvré et divers 25 %	2
Mo	ferro-molybdène et alliages 70 %, chimie (catalyseurs) 30 %	1.5

ppm : partie par million, soit 10^{-6} . 1 ppm = 0.000 1 %.

Les industries d'extraction et de transformation des minerais sont naturellement soumises aux impératifs économiques de productivité et de rentabilité, de même que celles qui les utilisent pour la fabrication de produits à plus haute valeur [50]. Mais ces activités sont également la source de pollutions importantes de l'environnement par les métaux lourds, qu'il s'agisse de l'air, de l'eau, des sols, voire directement des êtres vivants [50].

II.4. UTILITÉ DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES DANS LES MILIEUX AGRICOLES

Certains éléments traces (les oligoéléments) font partie des substances nutritives dont les plantes et les animaux ont besoin pour leur développement. Ces oligoéléments présentent des utilités différentes selon ce qu'on s'adresse au règne animal ou au règne végétal. Pour le règne animal les éléments comme Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As, Cr, Se [51] et V [40] sont essentiels au bon déroulement de leur processus biologique, alors qu'au niveau végétal seuls sont indispensables B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni et Zn. Le zinc et le cuivre, par exemple sont souvent ajoutés à la ration alimentaire des animaux, surtout des porcs. Le zinc semble être un élément très facilement assimilable par de nombreuses espèces végétales. Le comportement de ces oligoéléments, au sein de l'organisme humain est souvent délicat. En effet leur action sur la croissance, la production de la biomasse, et l'activité biologique est positive, seulement s'il se trouve à une concentration ni trop élevée ni trop faible, donc « optimale », et ceci à l'endroit approprié au sein de l'organisme [38].

- Si un organisme contient une concentration d'un oligoélément en dessous de la valeur nécessaire, une fonction, telle que le processus métabolique, peut être inhibé. De plus, des symptômes peuvent apparaître par manque d'éléments essentiels [38].

- Si un élément se trouve en concentration trop élevée, selon l'organisme considéré, il peut avoir un effet toxique. Un équilibre doit donc être trouvé entre excès et défaut de ces éléments dans l'organisme humain où certains de ces éléments sont des biocatalyseurs du métabolisme qui se rencontrent généralement au niveau des protéines. Le chrome est un oligoélément essentiel qui intervient dans l'organisme comme facteur de tolérance du glucose. Le cobalt possède certains composés minéraux qui jouent le rôle de catalyseur. Il fait également partie des constituants de la vitamine B₁₂ ou Cyanocobalamine. Le cuivre et le nickel sont deux oligoéléments indispensables au bon fonctionnement de divers systèmes enzymatiques. Le zinc entre dans la composition de nombreuses métallo-enzymes. Au niveau sanguin, le zinc se retrouve à 85% environ dans les globules rouges ; sa liaison aux protéines plasmatiques se fait majoritairement avec la sérum-albumine. Il se distribue surtout dans le foie, le rein, les muscles, les os, la prostate et la rétine [38].

Outre cette fonction biologique, certains éléments sont également utilisés dans des composés pour le traitement chimique des plantes contre certains agresseurs. Le cuivre, sous forme de sulfate (bouillie bordelaise), est utilisé en agriculture pour le traitement des fongiques des vignes et vergers. Le plomb est également utilisé dans certains pesticides tels

que les arséniates pour le traitement des vergers, vignes et horticulture. Le cadmium est utile pour la fabrication des engrais phosphatés qui concourent à augmenter le rendement des parcelles de cultures. On pourrait enfin ajouter le cas des éléments traces qui entrent dans la fabrication des engins agricoles [52].

II.5. IMPACT DES ÉLÉMENTS TRACES SUR L'ENVIRONNEMENT

D'une manière générale, ces dernières décennies, la quantité des éléments traces métalliques apportés aux sols a augmenté, entraînant des accumulations plus ou moins fortes de ces éléments [53-55]. On peut distinguer deux types de pollution, celles dites ponctuelles, généralement réduites à la parcelle et le plus souvent apportées par des effluents agricoles (lisiers), industriels ou urbains, et celles plus diffuses, de taille régionales, dont le vecteur est le plus souvent atmosphérique (fumées de centrales thermiques, d'usines métallurgiques...)[53, 56].

Cette accumulation d'ETM dans le sol peut avoir des impacts néfastes sur l'environnement, selon les cas, un risque de contamination des cultures, des eaux de surface ou des eaux souterraines. En effet, si la plupart de ces éléments sont nécessaires à la vie, à l'exception de Pb et de Cd pour lesquels on ne connaît pas à l'heure actuelle d'utilité biologique, ils sont toxiques à forte concentration [53].

Une fois dans le sol, les ETM peuvent être prélevés par les végétaux, ou bien être redistribués dans le sol, en surface par l'érosion et le ruissellement, ou en profondeur, en migrant avec la solution du sol (**Figure II.1**) [53].

Leur devenir dans l'environnement est très variable selon l'élément considéré.

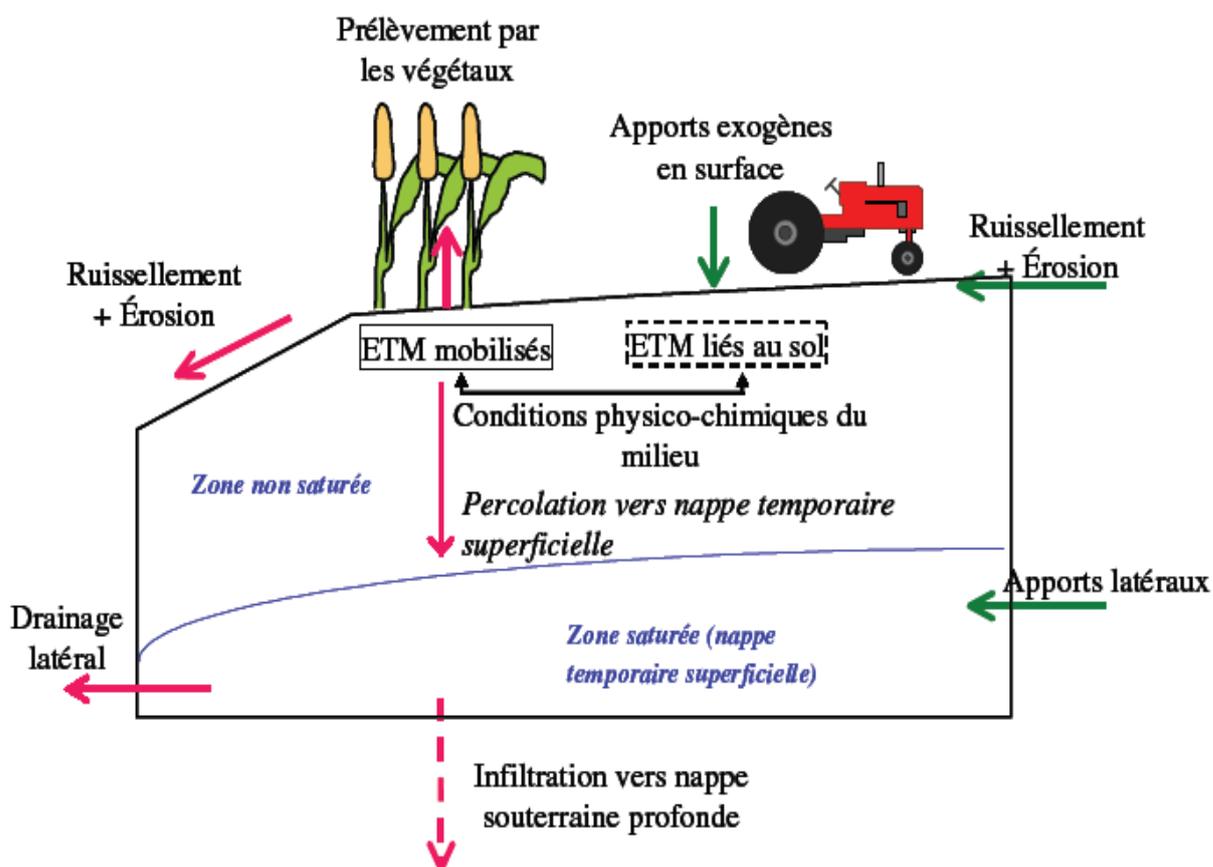


Figure II.1. Voies de transfert des éléments traces le long d'une toposéquence agricole ayant reçu des apports des ETM en surface [53].

Concernant leur redistribution dans le sol, les ETM sont, en surface, redistribués latéralement par le labour et l'érosion diffuse [53].

II.5.1. PARAMÈTRES INFLUENÇANT L'ACCUMULATION DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LE SOL

Le sol est une matrice complexe qui exerce un effet tampon important sur les équilibres entre les ETM du sol et ceux en solution. Il est important que le sol conserve cette capacité régulatrice qui protège la chaîne alimentaire des risques de contamination. Ce sont principalement la matière organique et l'argile qui permettent au sol de régulariser la mobilité et la biodisponibilité des ETM, mais le pH du sol joue également un rôle important. Un pH acide favorise la solubilité de la plupart des ETM et accroît leur biodisponibilité, tandis que le pH basique produit l'effet inverse et peut même dans certains cas, provoquer une certaine carence nutritive pour les plantes. De la même façon qu'une surfertilisation répétée peut

entraîner la saturation des sols par les phosphores, des apports trop élevés d'ETM peuvent, à long terme, saturer les pôles fixateurs du sol. Une fois ces sites de fixation sont saturés, le pouvoir tampon du sol diminue considérablement, ce qui a pour conséquence de modifier les équilibres sol-solution et d'accroître la biodisponibilité des ETM. La présence d'une trop grande quantité d'ETM biodisponibles peut affecter les plantes et les organismes qui vivent dans le sol, jusqu'à atteindre un niveau de toxicité [57, 58].

II.5.1. TOXICOLOGIE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux consomment ensuite, l'homme y compris. On estime ainsi que les végétaux récoltés stockent environ 1 % des métaux présents dans l'horizon de surface. Pour l'homme, l'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables [50].

Des exemples historiques montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe tristement célèbre de la baie de Minamata, au Japon, dans les années 50 : une usine de produits chimiques déversait dans la mer le mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à des ordres de grandeur au-dessus des normes de l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et la pêche fut interdite pendant 40 ans dans la baie [50].

Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme : sang, foie, cerveau, reins... et ne sont éliminés que très lentement. La demi-vie biologique des métaux, au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée s'étale de quelques jours pour le molybdène à plusieurs années pour le chrome, le zinc ou le cadmium. On note que certains éléments (plomb, mercure, cadmium) ont des demi-vies biologiques très différentes selon leur cible dans l'organisme [50].

II.5.2. TOXICITÉ ET NORMES DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS ÉTUDIÉS

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est pratiquement vrai pour les éléments traces [59].

La toxicité des métaux et de leurs dérivés est connue depuis très longtemps. Si l'intoxication aiguë est devenue rarissime, les effets à long terme de petites doses longtemps répétés sont d'une actualité parfois brûlante [60].

L'évaluation de ce type de nocivité est un exercice difficile, d'autant plus nécessaire que la plupart de ces composés sont des poisons cumulatifs [60].

Chez l'être humain, l'accumulation des éléments en traces dans l'organisme peut conduire à des dysfonctionnements du système rénal (Pb, Cd, Cr), neurologique (Pb, As, Cd, Mn) ou hépatique (Cd) et provoquer des cancers. L'accumulation des ETM dans les tissus vivants provient de leur forte capacité à former les liaisons avec les ligands cellulaires. De la nature et de la force de ces liaisons découlent le degré de toxicité. Ainsi, plus ces liaisons sont ioniques, plus le métal sera électro-négatif, plus la liaison sera forte et donc la toxicité importante. Les cations métalliques peuvent aussi former des liaisons de coordination c'est-à-dire de complexation avec différents ligands cellulaires contenant des groupes -OH, -NH₂, -SH et les peptides. Plus le complexe cation métallique-ligand cellulaire sera stable et plus la toxicité sera importante. Certains cations métalliques, tels que Hg²⁺, Cd²⁺ ou Pb²⁺ peuvent induire une toxicité dans les cellules animales en perturbant l'action d'enzymes protectrices impliquées dans l'élimination des radicaux libres. Or ces derniers sont particulièrement toxiques car ils entraînent l'oxydation des lipides membranaires donc une destruction membranaire.

La toxicité des ETM dépend de plusieurs paramètres environnementaux modifiant leur spéciation en solution. Parmi ces paramètres, on peut citer notamment le pH dont une augmentation entraîne la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes de métaux insolubles. Il en résulte une diminution de la toxicité car les précipités formés sont généralement moins disponibles et moins toxiques que les cations métalliques libres [33, 61].

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction peut également affecter la toxicité des ETM en favorisant la prédominance de leurs formes oxydées ou réduites. Il en est ainsi du chrome et de sa forme Cr(VI) dont la toxicité est beaucoup plus importante que la forme réduite Cr(III) [31].

La toxicité aiguë d'un ETM pour un organisme dépend de plusieurs facteurs:

- la forme (spéciation),
- la façon dont il est absorbé (ingestion, inhalation...),
- le type d'organisme dans lequel il se trouve (plantes, animaux...),
- l'âge de l'organisme et son état de développement,
- l'accumulation à certains endroits de l'organisme [33].

Le tableau II.2 rapporte les normes et toxicités de certains éléments chez l'être humain.

Tableau II.2 : Normes et toxicité de quelques éléments traces.

Élément	Normes dans les milieux biologiques [58]			Toxicité
	Sang (µg/l)	Plasma (µg/l)	Urines (µg/g)	
Cadmium	< 0,5 (Il peut atteindre 5 chez certains fumeurs)		< 2 de créatinine et valeur limite < 5 de créatinine	Cancérogène [50,62-65] pour : Poumon, prostate, foie. Toxique [50, 64,67] pour la reproduction, toxicité chronique et aiguë pour les troubles respiratoires ; aiguë pour : les troubles digestifs et rénaux [50, 68]. Neurotoxique [69].
Plomb			ALA urinaire Valeur normale : < 4500 créatinine ; valeur limite est < 100 000 de créatinine	Cancérogène : Poumon (chromates, arséniate), rein [50, 70]. Toxique [50, 71] pour la reproduction ; toxicité aiguë pour les troubles digestifs ; aiguë et chronique pour les troubles rénaux [50] et neurologiques [50, 72].
Chrome	< 2 valeur limite < 17		< 5 de créatinine valeur limite < 30 de créatinine	Cancérogène pour les poumons, toxique pour la reproduction ; toxicité chronique pour les troubles respiratoires, aiguë et chronique pour les troubles digestifs [50].

Cobalt	valeur limite < 1	valeur limite < 0,5	< 2 de créatinine valeur limite < 10 de créatinine	Cancérogène pour les poumons, toxicité chronique pour les troubles respiratoires et digestifs [50].
Zinc		< 800	< 700 de créatinine	Toxicité aigue pour les Troubles digestifs et respiratoires [50].
Cuivre	valeur limite < 1 600	valeur limite < 1100	de 10 à 150 /24 h.	Toxicité chronique et aigue pour les troubles digestifs, aigue pour les troubles rénaux [50, 73].
Nickel		< 10	< 5 de créatinine valeur limite < 70 de créatinine.	Cancérogène pour : Poumon (composés inorganiques) [50,74, 75]. Toxicité aigue et chronique pour la peau et les troubles respiratoires ; aigue pour les troubles digestifs [50, 76,77].
Arsenic	valeur limite < 100	valeur limite < 15	< 20 de créatinine valeur limite < 50 de créatinine.	Cancérogène [50 ,78] Toxicité aigue pour les Troubles digestifs et chronique pour les troubles neurologiques [50].
Mercure	< 5 valeur limite < 15		< 5 de créatinine valeur limite < 50 de créatinine	Toxicité aigue pour les troubles respiratoires et digestifs ; aigue et chronique pour les troubles rénaux et neurologiques [50].
Aluminium	9 à 15	1 à 4	< 20 de créatinine valeur limite < 150 de créatinine	Toxicité chronique [79]
Vanadium	< 1		< 1 de créatinine et valeur limite < 50 de créatinine	Toxicité chronique pour les troubles respiratoires [50].
Mercure	5-10		1 à 4	très toxique [70,80, 81]. Toxicité chronique pour les troubles neurologiques [82]
Sélénium		< 100	< 30 µg/l de créatinine et valeur limite < 100 µg/l de créatinine	Toxicité chronique [83] Cancérogène [84]

Les voies de pénétration des ETM dans l'organisme sont la respiration, sous forme de fines particules et d'aérosols enrichis en composés métalliques, et l'alimentation par la consommation de végétaux contaminés par des dépôts de poussières ou d'animaux ayant bio-accumulé des ETM. L'absorption d'eau de boisson contaminée par les ETM est une troisième voie de contamination [85].

Les données toxicologiques sur les éléments traces métalliques dans l'eau de boisson sont à rapprocher qualitativement du risque toxicologique lié au même élément dans les sols pollués. Certains éléments, comme le zinc, ne posent pas de problème de santé aux concentrations habituellement rencontrées dans les eaux et ne sont donc pas concernés par les directives de l'OMS [50]. Le **tableau II.3** résume les directives (2004) de l'Organisation Mondiale de la Santé sur la qualité de l'eau de boisson de quelques éléments traces [50, 86].

Tableau II.3 : Normes de quelques éléments traces dans les eaux de boisson [50, 86-90].

Élément	Norme (µg/l)
Mercure (Total)	1
Cadmium	5
Antimoine	5
Arsenic	10
Plomb	10
Sélénium	10
Nickel	20
Chrome (total)	50
Cuivre	2000
Aluminium	200
Uranium	0,3

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DU MINÉRAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

III.1. INTRODUCTION

La connaissance intime des caractéristiques pétro-minéralogiques et chimiques ainsi que la dimension des principaux minéraux existants dans ce type de phosphate est nécessaire pour orienter le choix des traitements de valorisation du minerai de phosphate de Djebel-Onk.

Toutefois, la mesure des caractéristiques de ce matériau nécessite l'utilisation d'un échantillon représentatif d'un lot de matière dont il est issu. L'échantillonnage a été effectué au laboratoire de la technologie des matériaux et de génie des procédés, suivant des opérations de réduction granulométrique, d'homogénéisation et de réduction.

III.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

L'échantillon de phosphate brut nous a été fourni par l'entreprise d'exploitation de ce matériau (SOMIPHOS). A partir du brut, nous avons préparé une série d'échantillons (**tableau III.1**) par différentes techniques d'enrichissement : tamisage, calcination, flottation et débourbage.

Tableau III.1: Série d'échantillons de phosphate étudiés.

N°	Type d'échantillon	Code
01	Phosphate brut	PB
02	Phosphate de la fraction fine (<40 µm)	PFF
03	Phosphate de la fraction intermédiaire (40 – 500 µm)	PFI
04	Phosphate de la fraction grossière (>500 µm)	PFG
05	Phosphate calciné à une température 900°C	PC
06	Phosphate débourbé	PD
07	Concentré de phosphate obtenu par flottation inverse	CPF
08	Rejet de phosphate obtenu par flottation inverse	RPF

III.2.1. ÉCHANTILLONS PB, PFF, PFI, PFG

En vue d'obtenir une meilleure représentativité de l'échantillon à étudier et de réduire les dimensions des gros grains, le minerai tout-venant est soumis à un traitement mécanique qui consiste en des opérations d'homogénéisation, de concassage, de quartage et de tamisage (**figure III.1**).

- a. **Le concassage** : consiste à réduire la taille des grains jusqu'à 2mm à l'aide d'un concasseur. Il a été réalisé sur un concasseur Pulverisette de marque FRITSCH et de série 01302.
- b. **L'homogénéisation** : sert à bien mélanger l'échantillon afin qu'il ait une répartition homogène des grains.
- c. **Le quartage** : l'échantillon homogénéisé est mis sous forme d'une galette, puis divisé en quatre parties égales : les deux parties opposées représentent l'échantillon à analyser.

La préparation mécanique de nos échantillons a été obtenue à partir de la loi de Richards [29] :

$$Q_i > Kd^2 \text{ et } m < Q_i / (Kd^2) \text{ avec } m = 2^n \quad (\text{III.1})$$

Q_i : masse à quarter.

m : masse voulue pour l'analyse.

d : diamètre initial des grains.

n : nombre de quartages.

K : coefficient de répartition de minéralisation irrégulière.

La figure III.1 montre le schéma de la préparation mécanique des échantillons brut (PB) et des fractions fine (PFF), intermédiaire (PFI) et grossière (PFG),

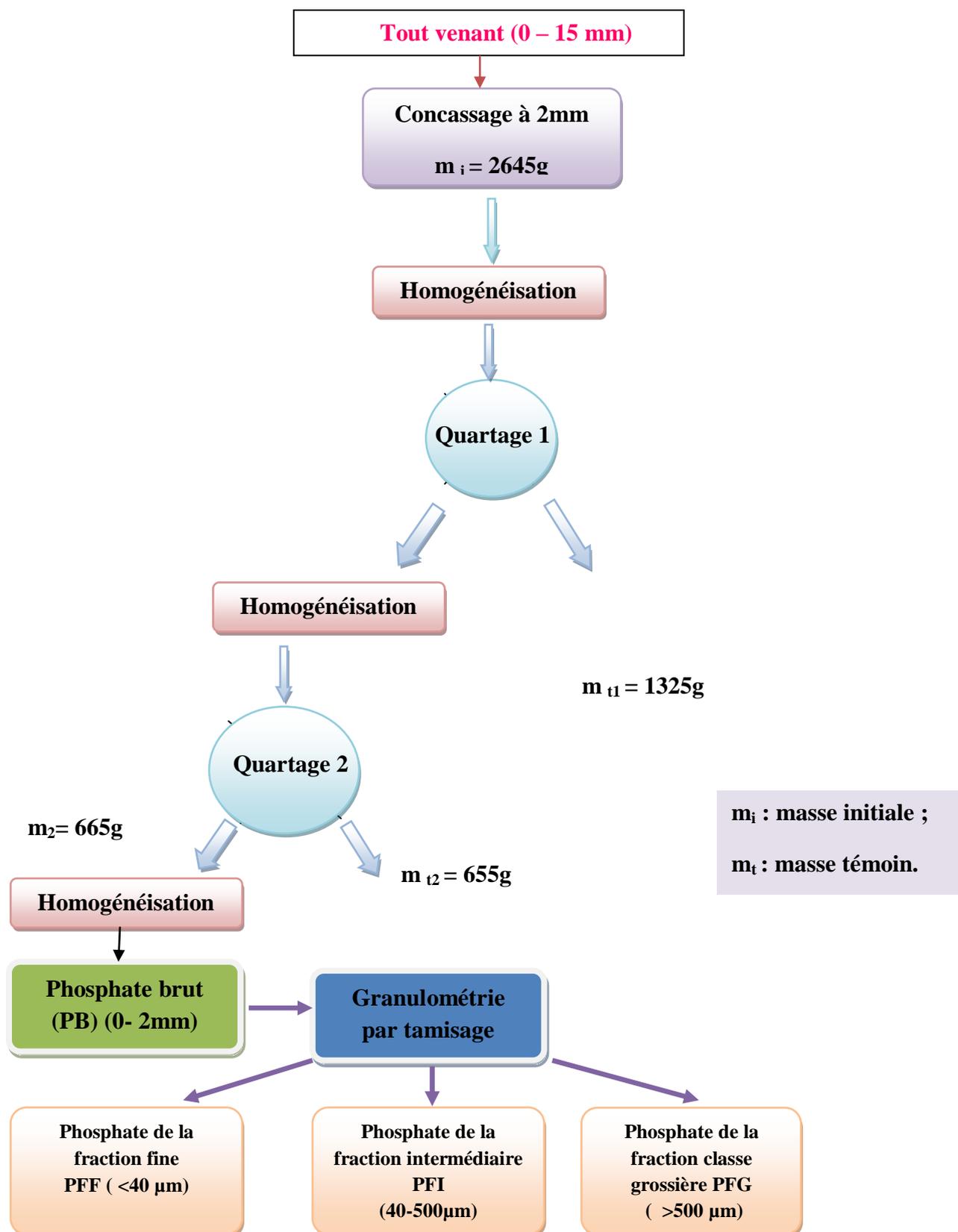


Figure III.1. Schéma de la préparation mécanique des échantillons brut (PB) et des classes fine (PFF), intermédiaire (PFI) et grossière (PFG).

Les échantillons PFF, PFI et PFG ont été obtenus par tamisage en voie sèche 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 de norme AFNOR X-11-501.

En se basant sur les études antérieures sur ce type de minerai, nous avons limité la durée de tamisage à 15 minutes pour éviter que l'erreur due à l'effet de broyage (attrition) soit importante [1].

Les résultats de l'analyse par tamisage obtenus pour le minerai brut ont montré que la majeure partie de la masse globale de l'échantillon (84 %) est représentée par la fraction granulométrique de dimensions 40 à 500 μm . Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés. Toutefois, les fractions granulométriques fines (< à 40 μm) et grossières (> à 500 μm) ont enregistré des proportions pondérales non négligeables. Elles représentent respectivement 6,2 % et 9,84 % en poids du tout-venant. **Le tableau III.2** illustre les pourcentages pondéraux pour l'ensemble des fractions granulométriques utilisées.

Tableau III.2 : Granulométrie par tamisage du phosphate brut.

Fractions granulométriques	Rendement pondéraux (%)
PFF	6.2
PFI	84
PFG	9.84
Total	99.35

III.2.2. ÉCHANTILLONS PC ET PD

Les échantillons de phosphate calciné à 900°C (PC) et du phosphate débourbé (PD) ont été préparés à l'unité de Djebel-Onk selon les méthodologies citées dans le **Chapitre I**.

III.2.3. ÉCHANTILLONS CPF ET RPF

Les échantillons du concentré de phosphate (**CPF**) et du rejet de phosphate (**RPF**) ont été obtenus par flottation inverse, à l'aide d'une cellule de flottation type Laboratory LF 6797 AC, série N° 20898 BMAE D12. Ces deux échantillons représentent respectivement, le coulant et le flottant obtenus selon la méthodologie suivante :

a. Préparation de la pulpe

La préparation repose principalement sur la dispersion des particules à l'aide d'agents dispersants. La première étape de préparation consiste à combiner le minerai à l'eau pour former une pulpe à 30% en solide. Cette dernière est soumise à une opération d'attrition afin de détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses particules les unes contre les autres. Elle permet de libérer les surfaces de la couche d'oxydation qui peut les enrober. Ensuite, différents agents de flottation (moussants, collecteurs, déprimants et activants) sont préalablement ajoutés à la pulpe afin que ces propriétés correspondent aux conditions appropriées à une flottation efficace. La pulpe ainsi obtenue est introduite dans un réservoir de conditionnement, bien agitée afin d'assurer une bonne homogénéité du matériau [5].

b. Essais d'attrition

Les essais d'attrition ont été réalisés, en préalable aux essais de flottation, afin d'éliminer les revêtements argileux et siliceux des grains de phosphates et de diminuer la teneur en MgO des particules de dolomite. Ces essais ont été réalisés sur la fraction granulométrique [40- 500 μ m] dans une cellule d'attrition de marque DENVER de capacité 1L. Les produits attritionnés obtenus sont soigneusement déschammés par voie humide, sur les tamis vibrant puis par voie sèche. Les meilleurs résultats d'attrition ont été obtenus avec les conditions opératoires suivantes :

- Taux du solide : 30 % ;
- Vitesse d'agitation : 1100 tr/ mn ;
- Temps de conditionnement : 5 mn.

c. Procédé de flottation inverse

Le conditionnement de la flottation se fait en pulpe épaisse à 30% de solide pendant 5 minutes. Le pH est ajusté à 8-9 avec de la chaux avant l'ajout du collecteur. La température de la pulpe en flottation est maintenue généralement à 25 °C et le temps de flottation est de 5 minutes. Ainsi, les éléments phosphatés sont déprimés (tartrate Na-K...) en opérant à pH basique, tandis que la gangue carbonatée est flottée par un collecteur à base d'acide gras (tableau III.3). Après conditionnement, la pulpe est introduite dans la cellule de séparation qui est alimentée par le bas avec de l'air. Une mousse chargée de carbonates est récupérée par débordement dans le haut de la cellule. Les produits obtenus, le flottant (RPF) et le coulant (CPF), constituent respectivement le rejet carbonaté et le concentré de phosphate.

Tableau III.3: Réactifs utilisés pour la flottation inverse du minéral de phosphate.

Réactifs	Quantité (g/t)
• Acide oléique (collecteur) ;	2500
• Sulfates d'aluminium ;	500
• Tartrate de sodium potassium ;	1200
• Ethanol ;	800
• Soude.	2000

La figure III.2 présente le schéma de préparation des échantillons CPF et RPF.

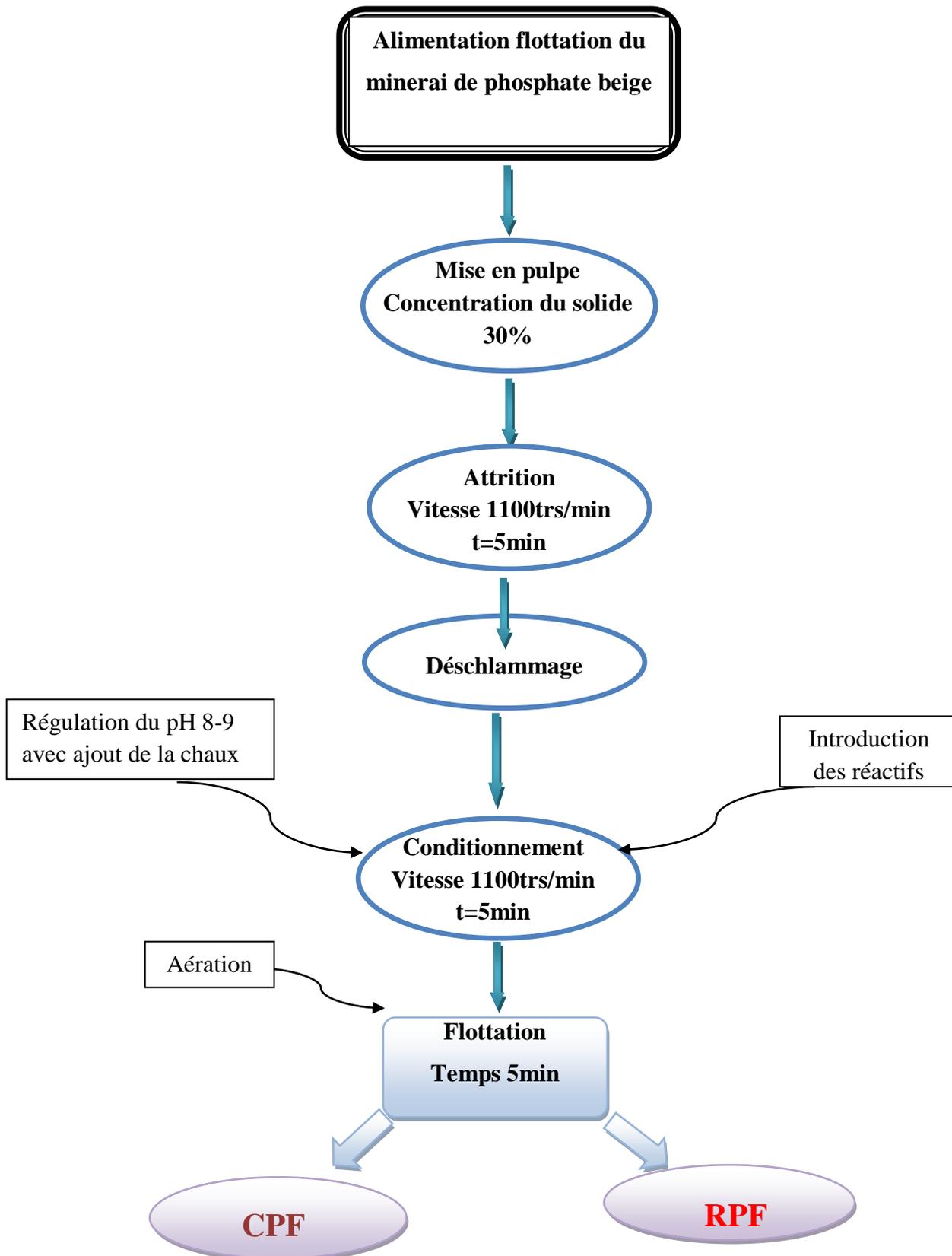


Figure III.2. Schéma de préparation des échantillons CPF et RPF flottation inverse.

III.3. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

La série des huit échantillons préparée précédemment (PB, PFF, PFI, PFG, PD, PC, CPF et RPF) a été caractérisée par diverses techniques d'analyses qualitatives et quantitatives (DRX, MEB, IR, ATG et BET), après avoir subi un broyage inférieur à 100 μm qui a été réalisé par un broyeur à mâchoires, équipé de deux jarres à billes, de type Pulvérisette 5 et de marque FRITSCH. Les conditions de broyage utilisées sont : temps de broyage 10 minutes et vitesse de rotation 200 Tr/minute.

III.3.1. ANALYSES MINÉRALOGIQUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X permet une identification précise des minéraux, cette méthode demeure indispensable dans le cas de roches et de minéraux à grain très fin. Toutefois, son emploi peut être difficile lorsque la roche comprend de nombreux minéraux [91, 92].

L'identification des phases minérales dans les échantillons étudiés a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de $2\theta = 5^\circ$ à 70° , avec un pas de $0,01^\circ$.

Les résultats obtenus pour les huit échantillons étudiés sont représentés dans les diffractogrammes des **figures III.3 et III.4**.

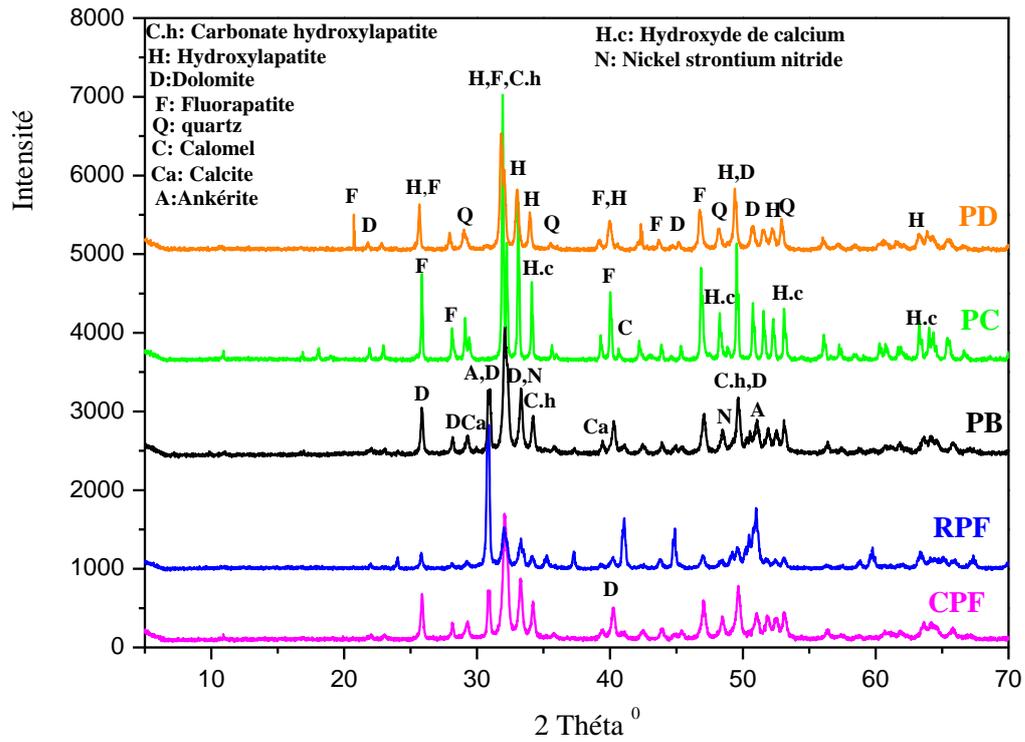


Figure III.3. Diffractogrammes de RX des échantillons PB, PC, PD, RPF, CPF.

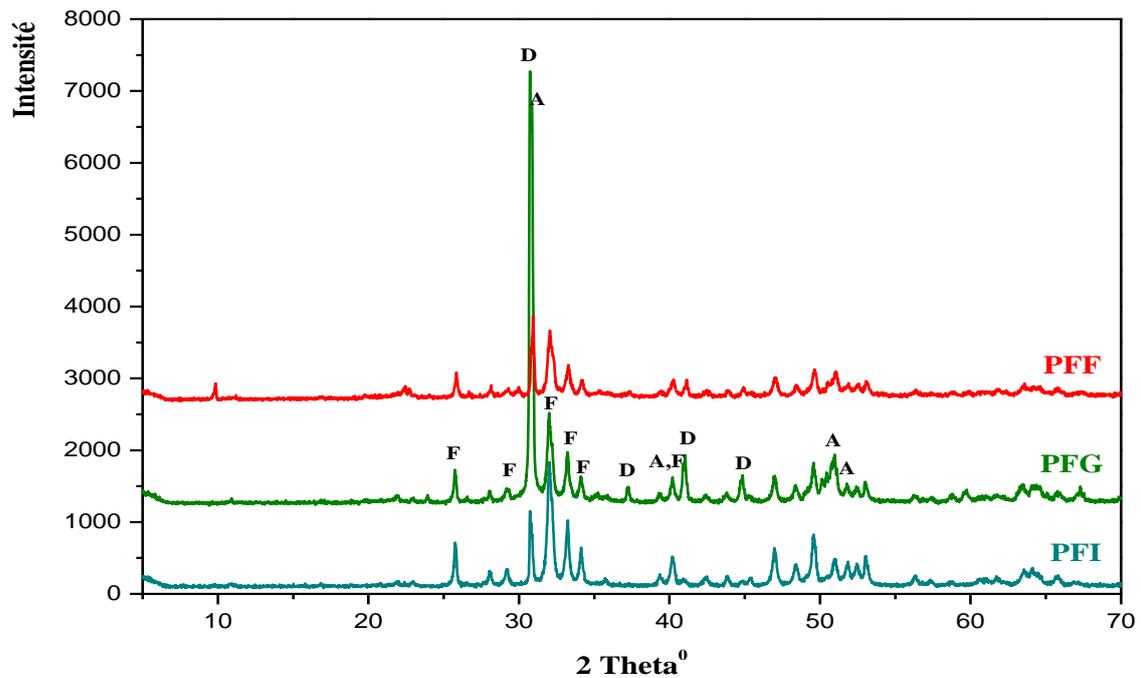


Figure III.4. Diffractogrammes de RX des échantillons (PFF, PFI et PFG).

Les espèces minérales identifiées pour les échantillons PB, PC, PD, CPF, RPF, PFF, PFI, PFG sont rapportées par le **tableau III.4**.

Tableau III.4: Composition minéralogique des différents types de phosphate étudiés.

Type d'échantillon	Minéraux principaux	Minéraux accessoires
PB	Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$), fluorapatite ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), Dolomite($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$),	Calcite CaCO_3 , Ankérite $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$, Quartz SiO_2 , Nickel strontium nitride(NiSrN),Calomel (Hg)
PC	Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$), fluorapatite($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), hydroxyde de calcium($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcite,
PD	Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$), fluorapatite($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$),	Dolomite, quartz.
RPF	Dolomite, Ankérite,	fluorapatite($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$).
CPF	fluorapatite($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), Hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$).	Dolomite, Ankérite, quartz
PFF	fluorapatite($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), Dolomite($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Dolomite, Ankérite
PFI	fluorapatite	Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
PFG	Dolomite, Ankérite,	Fluorapatite ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$),

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique du PB la présence des principaux minéraux recherchés (figure III.3 et III.4) : le phosphate de calcium hydraté ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et la dolomite comme minéraux principaux ; la calcite et le quartz, en quantités faibles.

➤ La composition minéralogique des fractions granulométriques PFF, PFI et PFG (**figure III.4**) a montré une nette différence entre les fractions fine et la grossière. En effet, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans les tranches fines que dans les grossières. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans la fraction grossière. Nous avons noté également la présence de l'ankérite dans la fraction grossière. Les tranches intermédiaires présentent les raies caractéristiques des phosphates sont les plus intenses par rapport aux tranches fine et grossière.

➤ La composition minéralogique des minerais de phosphate PB, PC, PFFI et PCFI (**figure III.3**) a montré une différence appréciable entre le brut et les enrichis. En effet, le PC présente des raies caractéristiques des phosphates plus intenses que le PD. D'autre part, le rejet résultant de flottation inverse (RPF) présente des raies caractéristiques de la dolomite les plus intenses par rapport aux autres minerais étudiés. Ceci démontre bien les bonnes performances du procédé de flottation utilisé pour séparer le système phosphate – carbonate.

III.3.2. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction « faisceau incident-matériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformés en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet sur l'écran [1, 93].

Les observations au microscope électronique à balayage, effectuées sur nos échantillons, ont été réalisées par un microscope de marque FEI CONTA 200. Il permet de faire des analyses élémentaires par EDX et de l'imagerie.

Les micrographies obtenues sont représentées sur les **figures III.5 à III.12**. D'une façon générale, elles confirment la présence des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, du feldspath et parfois des argiles.

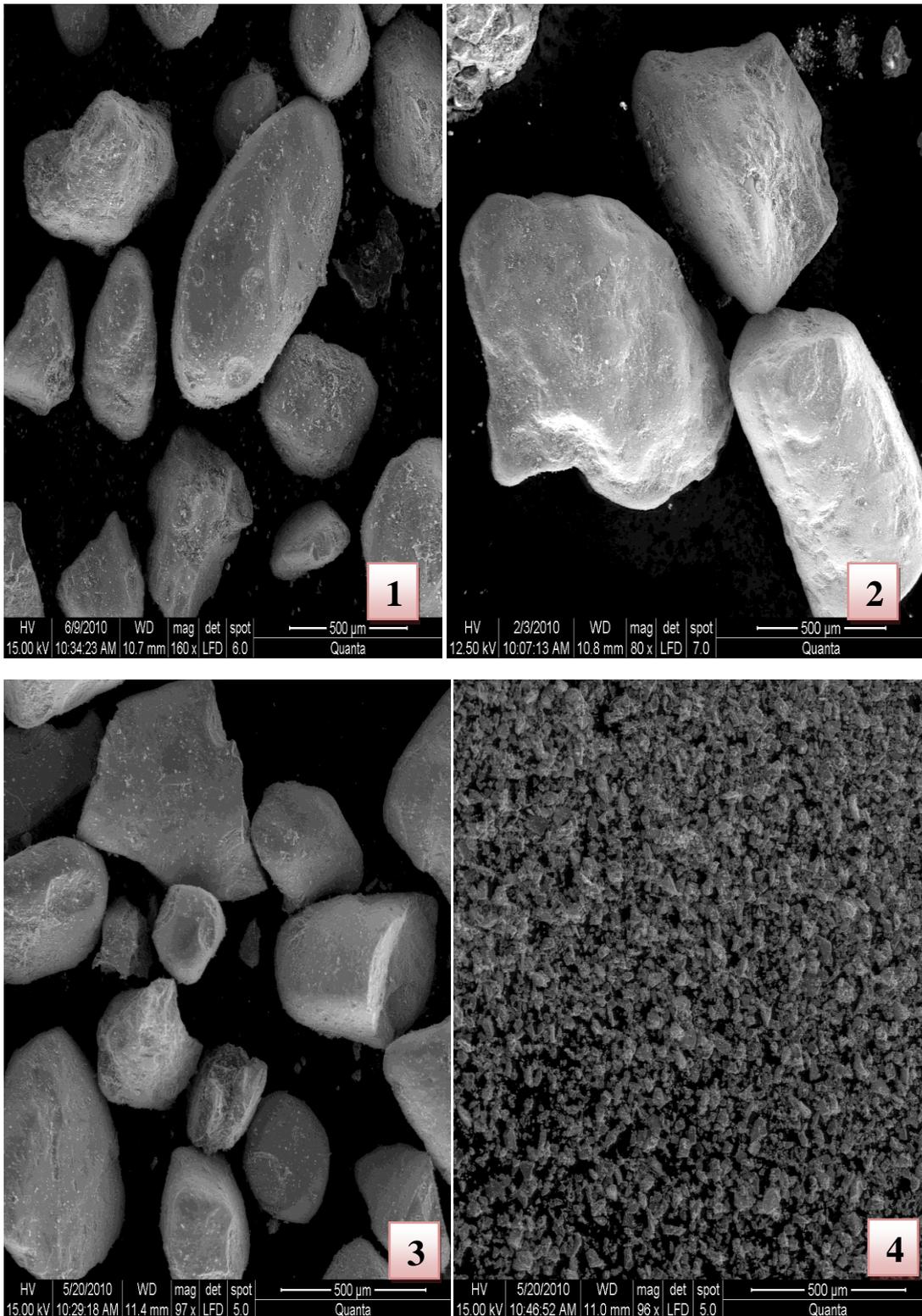


Figure III.5. Micrographies au MEB des phosphates PB, PFF, PFI et PFG.

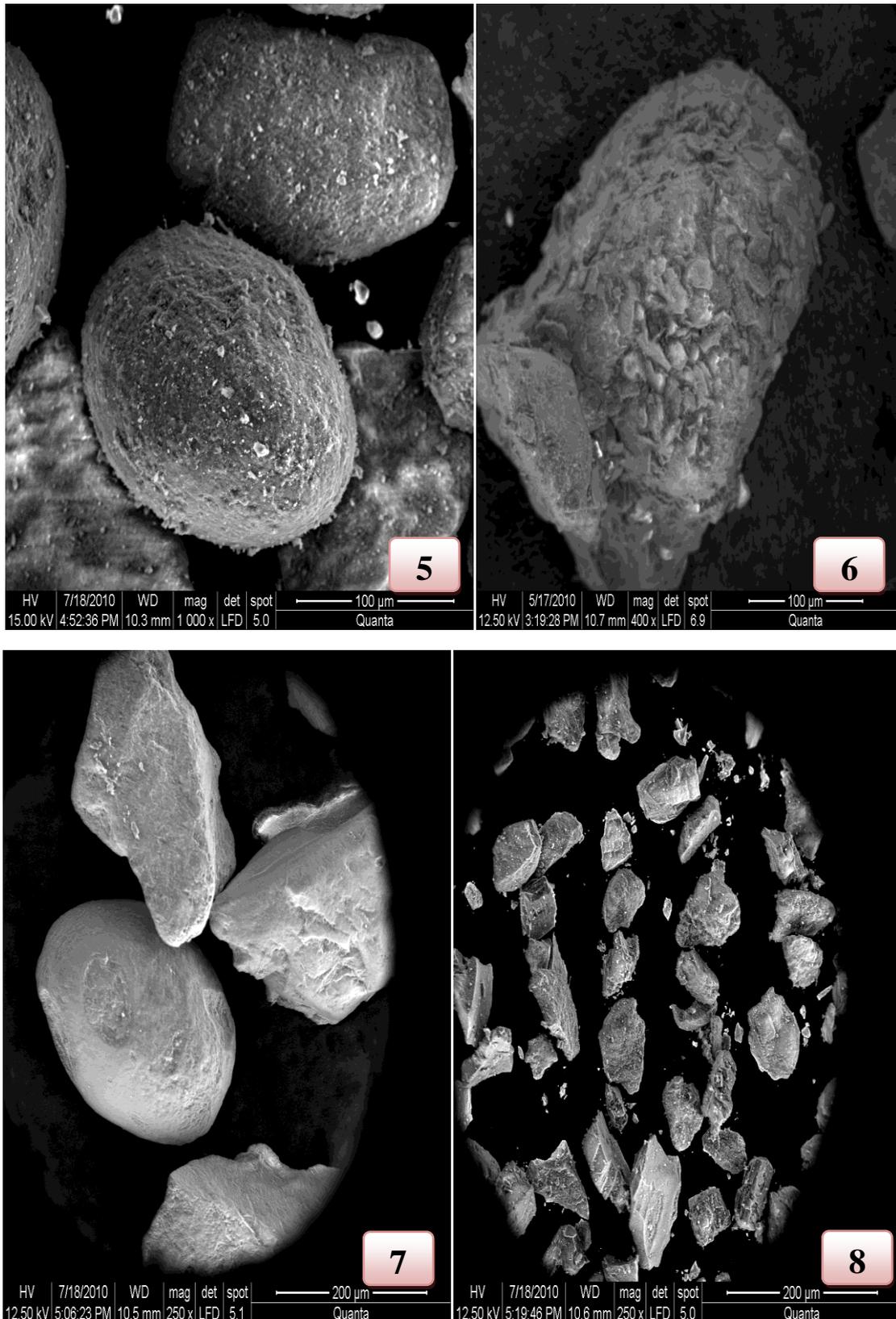


Figure III.6. Micrographies au MEB des phosphates PC, PD, CPF et RPF.

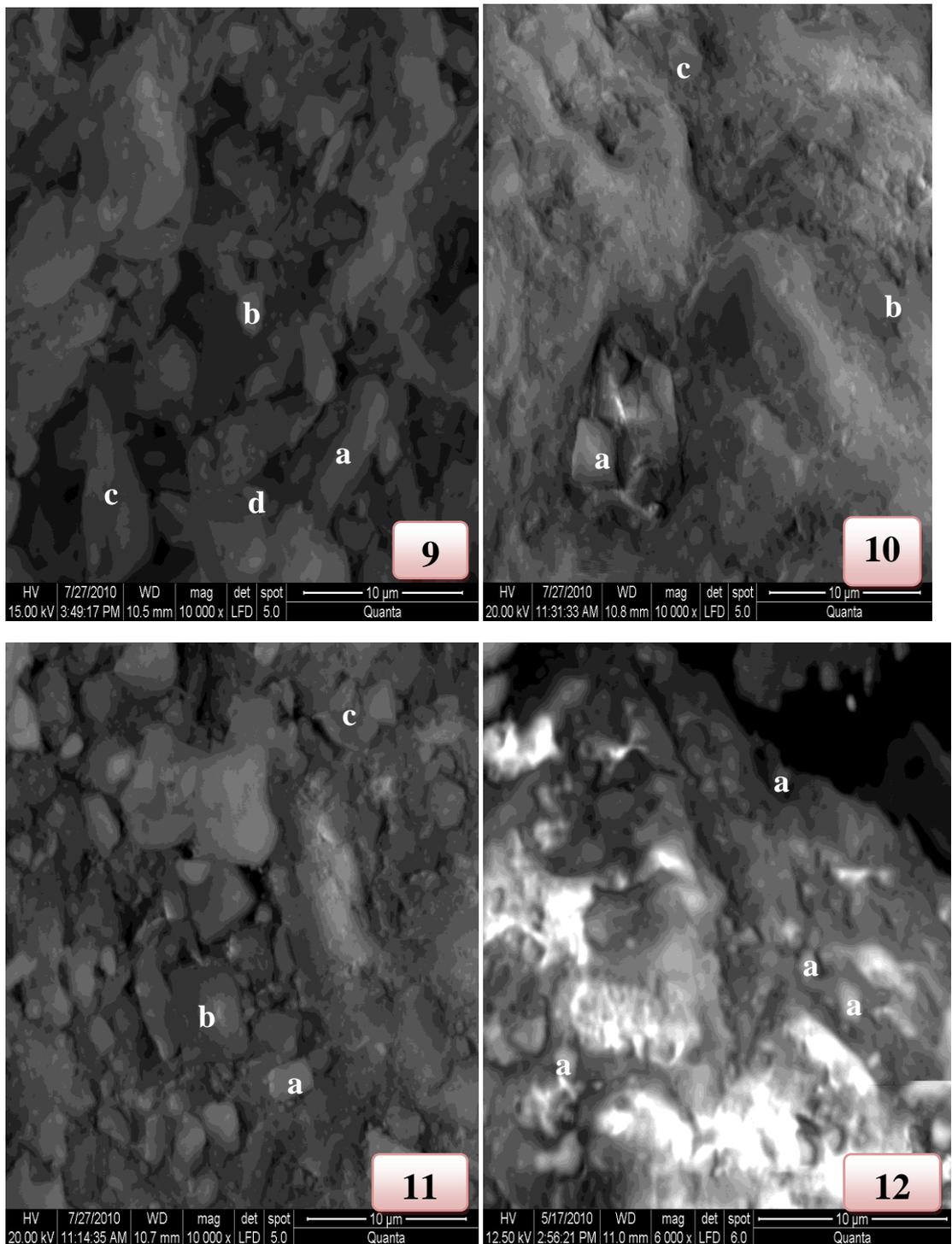


Figure III.7. Micrographies au MEB des phosphates PB, PFF, PFI et PFG.

Il ressort des figures III.5, III.6 et III.7 les points suivants :

Photo 1. Abondance de grains phosphatés de forme ovoïde et rectangulaire de l'échantillon PB.

Photo 2. Grains de phosphate englobés dans un ciment dolomitique de l'échantillon PFI.

Photo 3. Particules phosphatés accompagnées d'agrégats dolomitiques de l'échantillon PFG.

Photo 4. Vue d'ensemble dominée par une forte puissance de cristaux dolomitiques et d'éléments phosphatés fins de l'échantillon PFF.

Photo 5. Grains de phosphates de forme ovoïde collés au ciment dolomitique de l'échantillon PD.

Photo 6. Grain de phosphate entouré des minéraux d'exogangue de l'échantillon PC.

Photo 7. Abondance d'agrégats dolomitiques de l'échantillon RPF.

Photo 8. Vue d'ensemble dominée par une forte puissance de grains phosphatés de forme et de taille variés de l'échantillon CPF.

Photos 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 : Micrographies au MEB des échantillons de phosphate respectivement brut, fraction intermédiaire, fraction grossière, fraction fine, débourbé, calciné, rejet de flottation et concentré de flottation.

Et les résultats des analyses par EDX des différents points étudiés sont présentés dans les spectres suivants :

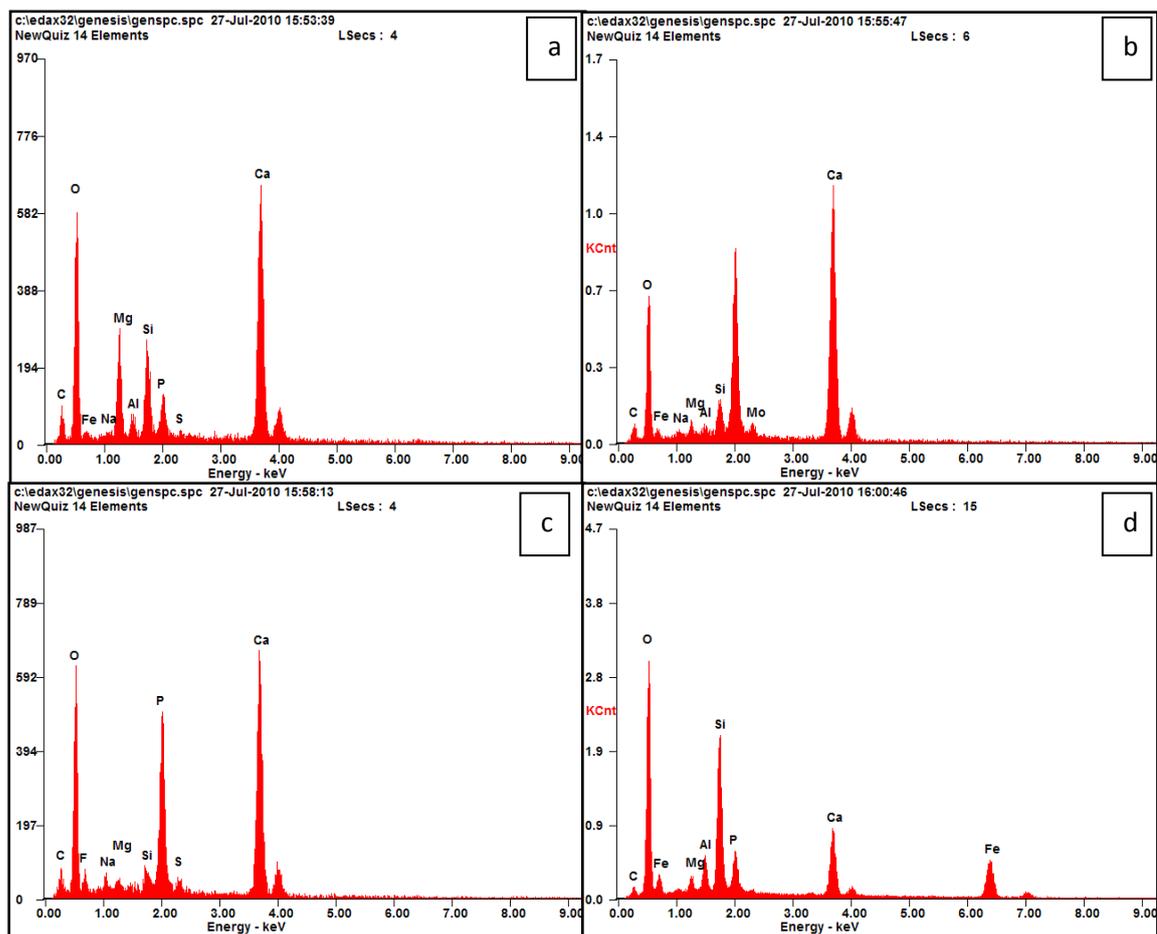


Figure III.8. Analyses chimiques par EDX, photo 9 (points a : dolomite, b et c : phosphate, d : argile).

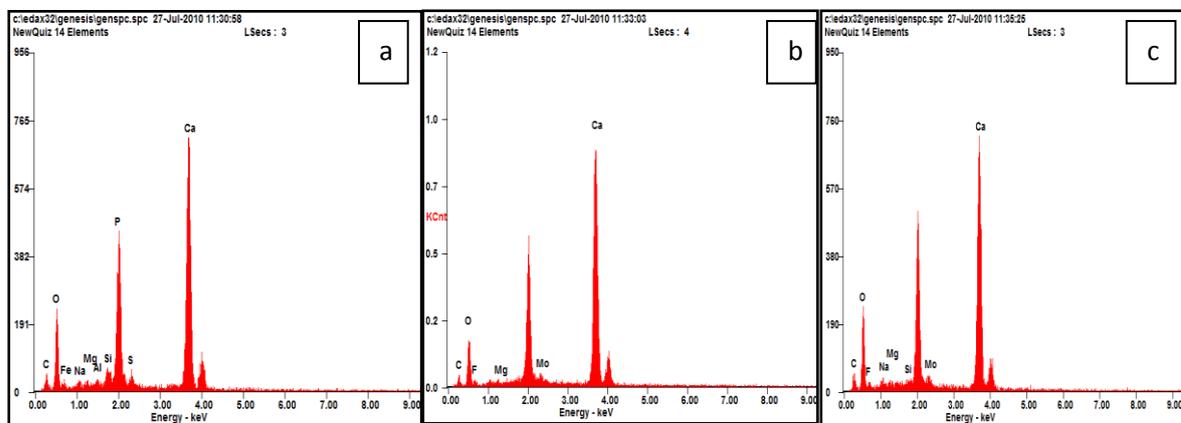


Figure III.9. Analyses chimiques par EDX, photo 10 (a, b, c : phosphate).

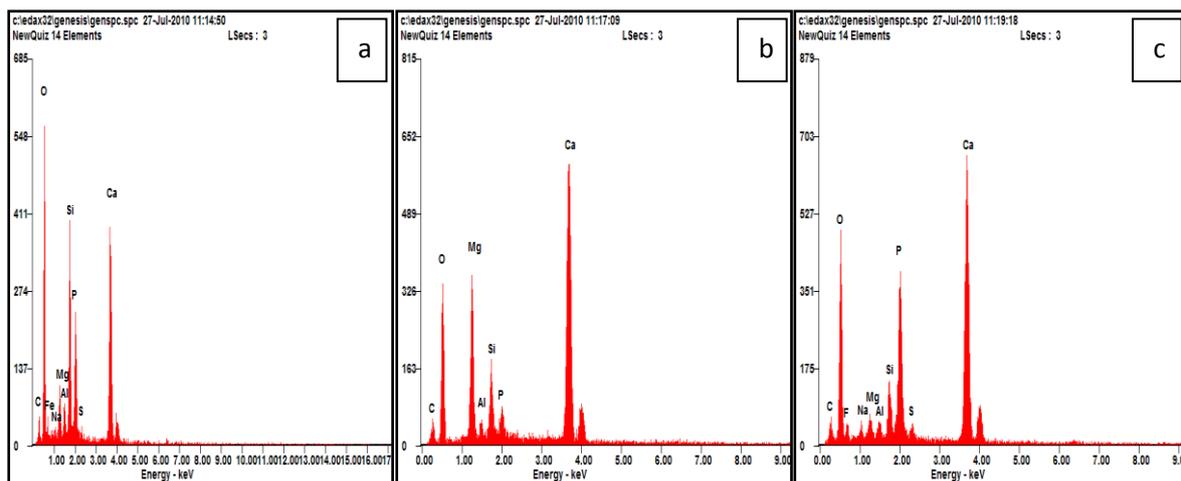


Figure III.10. Analyses chimiques par EDX, photo 11 (a : silicates, b : dolomite, c : phosphate).

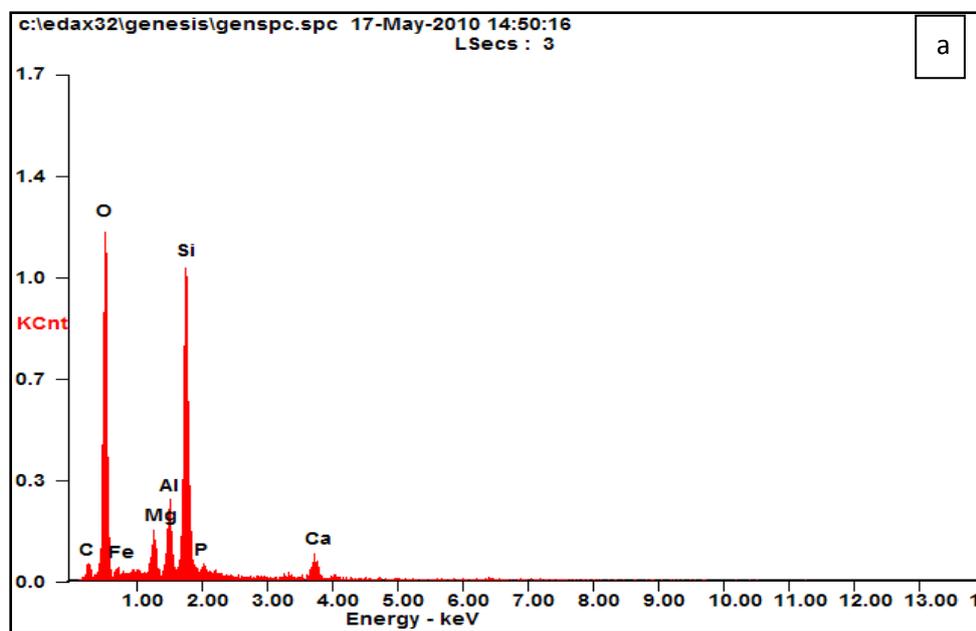


Figure III.11. Analyses chimiques par EDX, photo 12 (quartz).

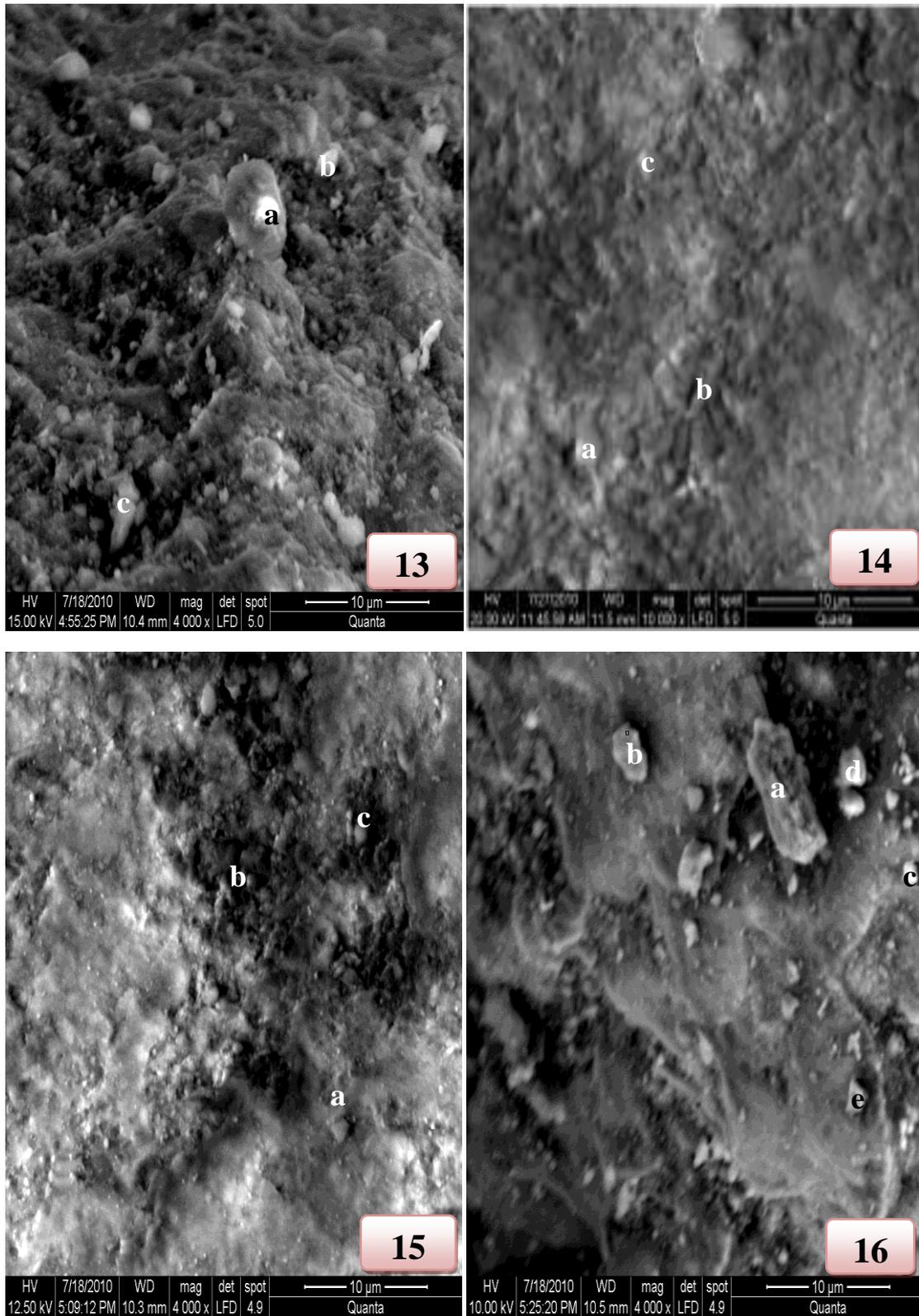


Figure III.12. Micrographies au MEB des phosphates PD, PC, CPF, RPF.

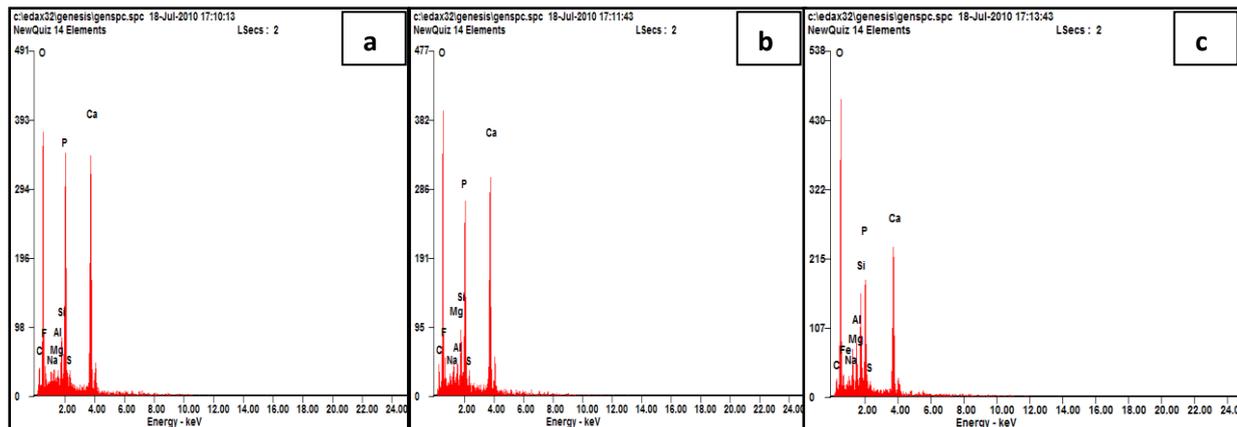


Figure III.13. Analyses chimiques par EDX, photo 13 (a : quartz, b : phosphate, c : argile).

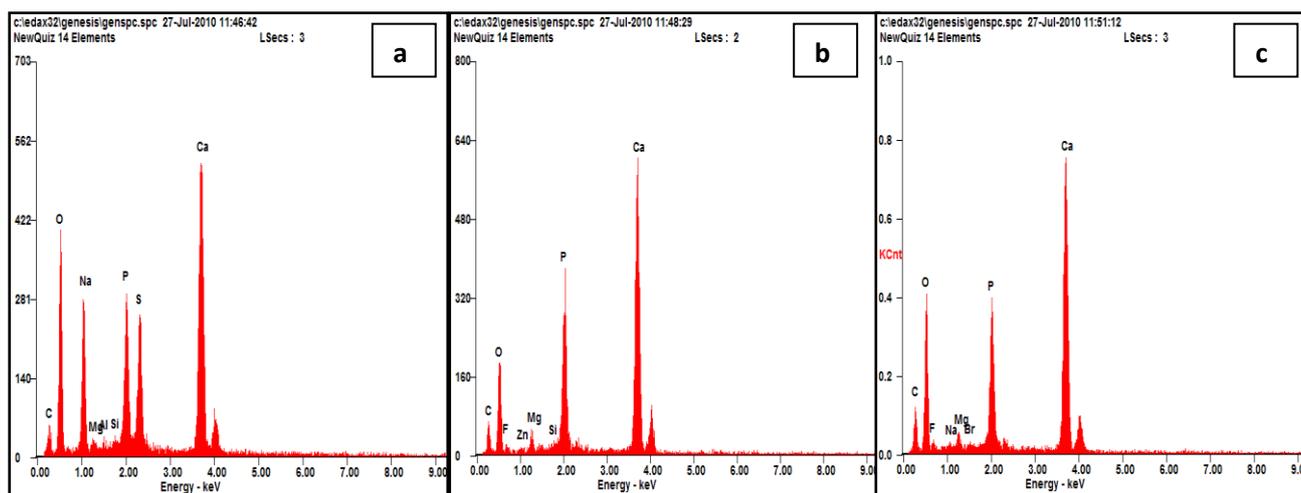


Figure III.14. Analyses chimiques par EDX, photo 14 (a, b et c : phosphates).

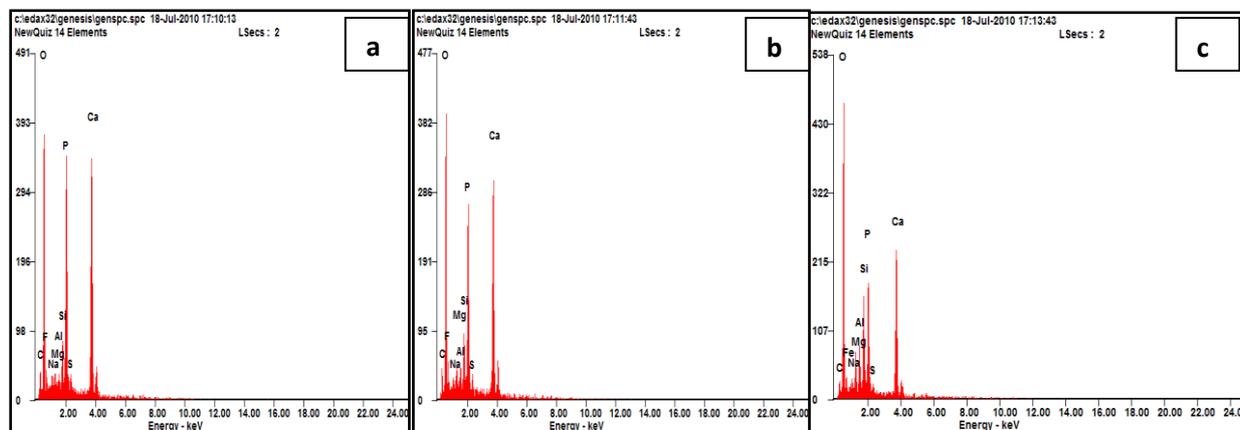


Figure III.15. Analyses chimiques par EDX, photo 15 (a, b, c : phosphates).

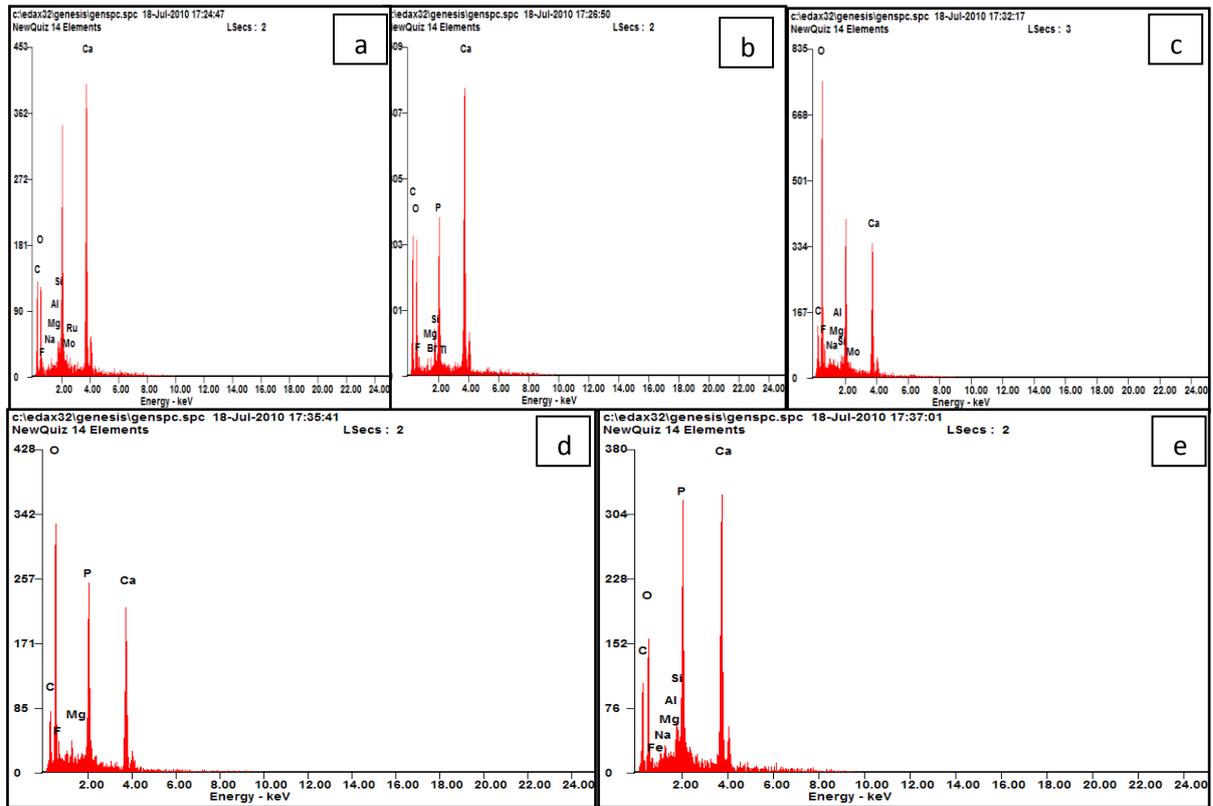


Figure III.16. Analyses chimiques par EDX, photo 16 (a : dolomite, b, c, d : phosphates).

Les micrographies obtenues par MEB font ressortir les points suivants :

- la présence des éléments phosphatés sous de nombreux aspects : taille, forme et structure.
- l'abondance des grains composites ; constitués essentiellement de phosphates et de la dolomite.
- Les analyses chimiques par EDX ont confirmé l'identification des phases liées aux éléments phosphatés et ceux de la gangue, en particulier la dolomite.
- Les fractions fine et grossière présentent une gangue dolomitique plus marquée que celle de l'échantillon PFI, contrairement aux éléments phosphatés.
- Les échantillons traités (PC, PD, CPF) confirment l'abondance en éléments phosphatés, avec toutefois des éléments de la gangue moins significatifs.

III.3.3. ANALYSES PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURRIER

Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'université de Tizi Ouzou, à l'aide d'un appareil de marque SCHIMADZU 8300, balayant le domaine de fréquence $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La technique des pastilles KBr a été utilisée avec un rapport massique : 100 mg de l'échantillon dans 300 mg de KBr ; Les spectres IR obtenus sont rapportés dans les **figures III.17 et III.18**.

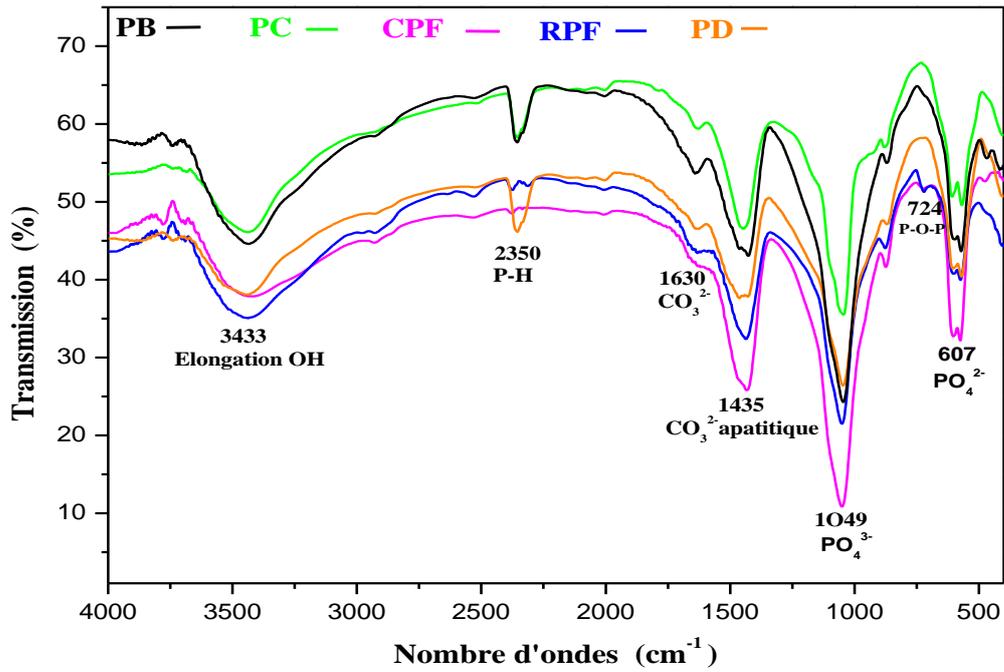


Figure III.17. Spectres IR des échantillons PB, PC, PD, CPF, RPF.

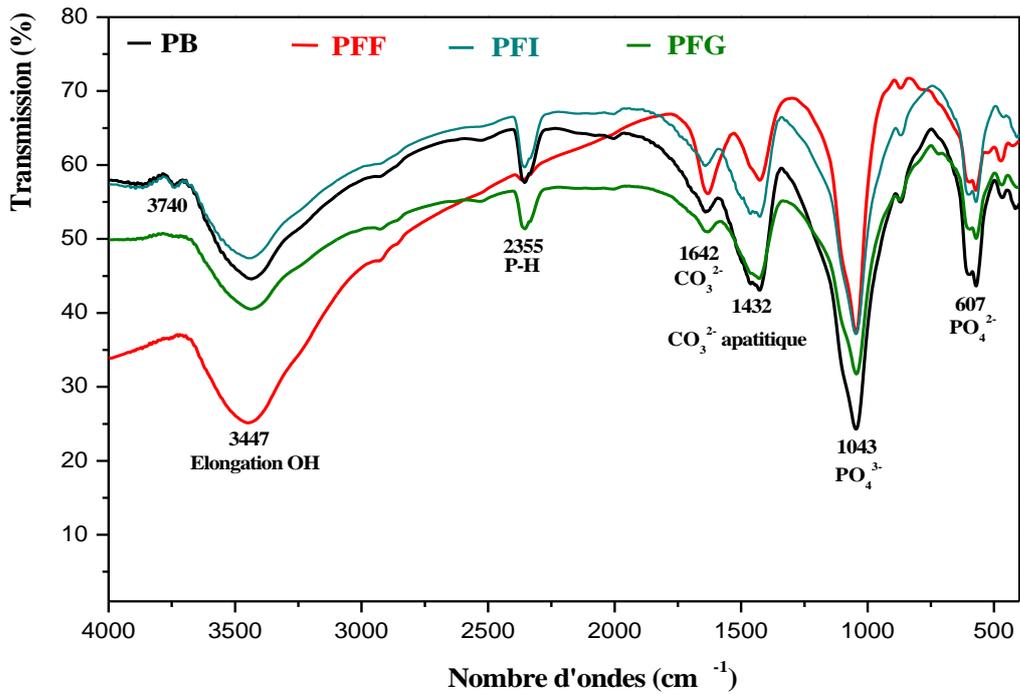


Figure III.18. Spectres IR des échantillons PB, PFF, PFI et PFG.

L'identification et les positions des bandes observées par l'IR pour les différents échantillons étudiés sont rapportées par le tableau III.5.

Tableau III.5 : Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés [1,6].

Position en (cm ⁻¹) et intensité des bandes	Identification des bandes
472,5	Ions PO ₄ ³⁻
475	Ions PO ₄ ³⁻
607	Ions PO ₄ ²⁻
724	P-O-C
866	Elongation P-OH des groupes HPO ₄
883	CO des groupes CO ₃ ²⁻
1043	Ions PO ₄ ³⁻
1049	Ions PO ₄ ³⁻
1432	CO ₃ ²⁻ apatitique
1630	CO ₃ ²⁻
1642	CO ₃ ²⁻
2350	P-H
2355	P-H
3433	Elongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂
3447	Elongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂
3740	H-O-H, H ₂ O adsorbée.

Il ressort de ces résultats que :

➤ Les échantillons PB, PFI, PFF et PFG ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH⁻ de l'apatite. Toutefois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions hydroxyles OH⁻ se distingue clairement entre ces échantillons. On remarque que les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des

carbonates apatitiques sont plus intenses dans PFI, ce qui nous amène à déduire que cette fraction est plus riche en phosphate.

➤ Les échantillons traités PD, PC et CPF ont enregistré également plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH⁻ de l'apatite. Les pics caractéristiques des phosphates et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans le PD et CPF. L'intensité des bandes caractéristiques des phosphates dans les échantillons CPF, PD, PC est nettement supérieure à celle des échantillons PB, RPF, contrairement aux bandes de la dolomite. Ce qui nous amène à déduire que les procédés de traitement ont amélioré la qualité du minerai en matière de phosphate.

III.3.4. ANALYSES THERMIQUES PAR ATG-ATD

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon exposé à un régime de température [94].

La mise en évidence des phénomènes thermiques dans nos échantillons a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD), à l'aide d'un microanalyseur de marque SETARAM TG/DTA92, Il est composé d'une nacelle à échantillon de 10 à 20 mg, mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffage de 10 °C/mn et dans un intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à 900 °C.

Les thermogrammes obtenus pour le PB et PFF (**Figures III.19, II.20**) ont mis en évidence trois pertes de masses successives. Elles sont attribuées respectivement à l'eau d'adsorption, à l'eau de constitution et matières organiques et à la décomposition des carbonates :

➤ La première perte de masse (0.44 % pour PB et 1,6 % pour PFF) est observée entre la température ambiante et 150°C. Elle est attribuée au départ de l'eau d'adsorption (humidité).

➤ La deuxième perte de masse (1,3% pour PB et 0,2 % pour PFF) est observée entre 220 °C et 490 °C. Elle est attribuée simultanément au départ de l'eau structurale (contenue probablement dans les argiles et la glauconie) et à la décomposition de la matière organique.

➤ La troisième perte de masse, la plus importante (7.21% pour PB et 7,6 % pour PFF), est enregistrée entre 600°C et 900°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. D'une façon générale, la décarbonatation commence réellement à partir de 650 °C et se développe entre 750 °C et 850 °C.

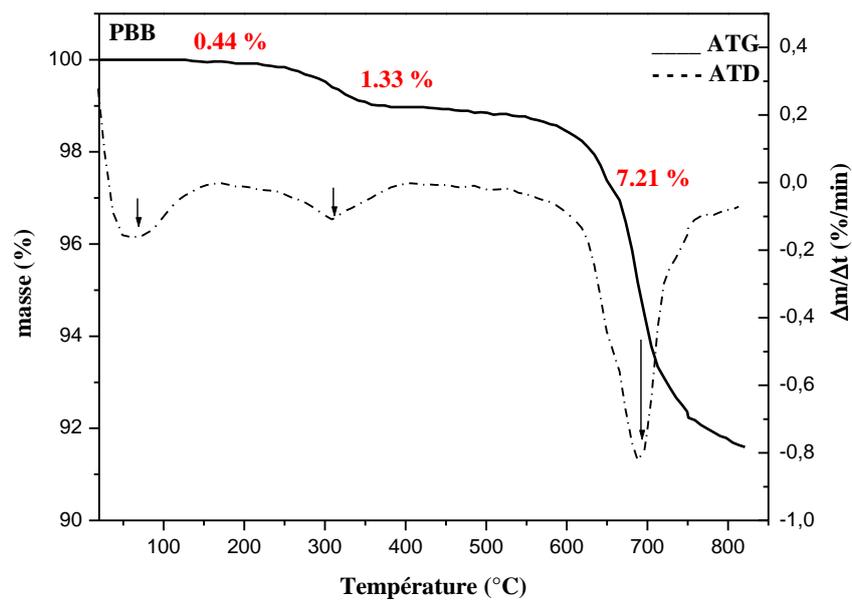


Figure III.19. Thermogramme ATG et ATD de l'échantillon PB.

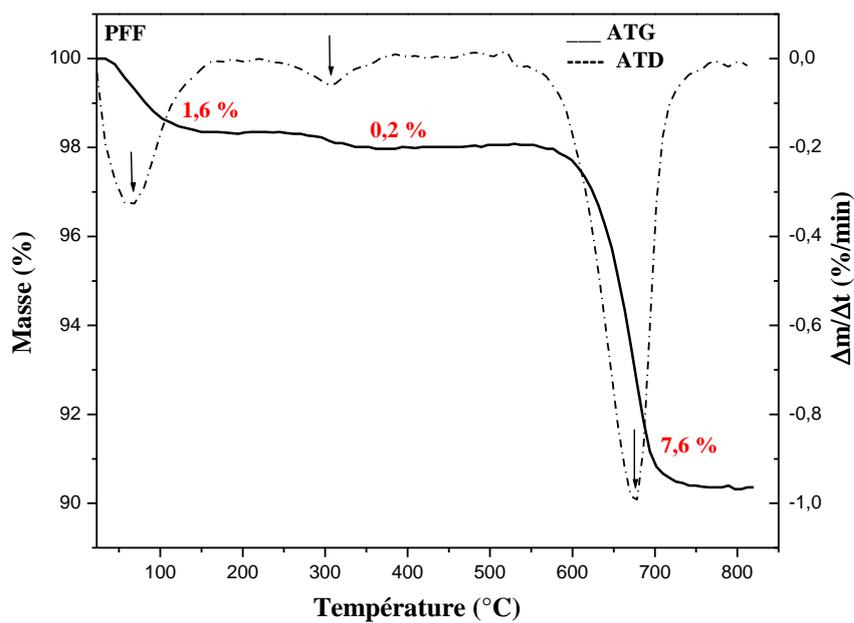


Figure III.20. Thermogramme ATG et ATD de l'échantillon PFF.

Par ailleurs, les thermogrammes obtenus pour les phosphates RPF et CPF (**figures III.21, III.22**) ont mis en évidence une seule perte de masse dans le domaine de température 600°C à 900°C et qui est liée à la décomposition des carbonates. Les pertes de masse enregistrées sont : 14,69% pour le RPF, et 5,86% pour le CPF. Ceci confirme bien l'abondance des carbonates dans le rejet de la flottation.

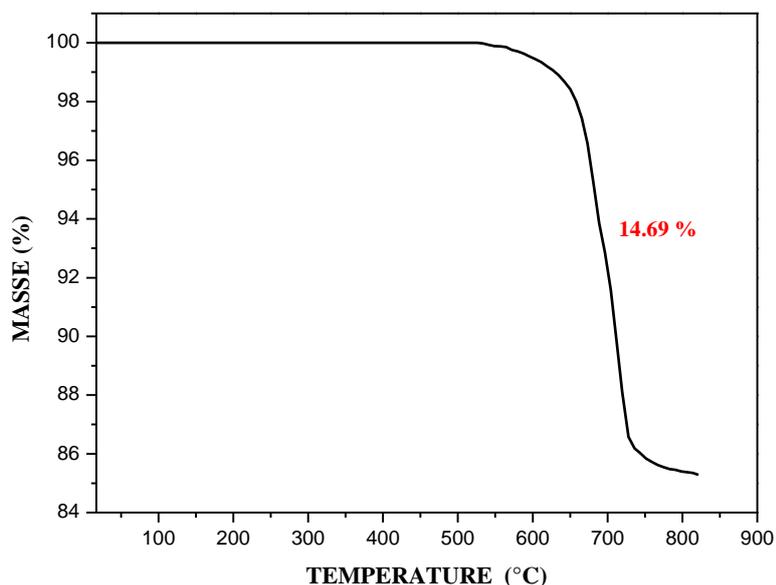


Figure III.21. Thermogramme ATG du minerai RPF.

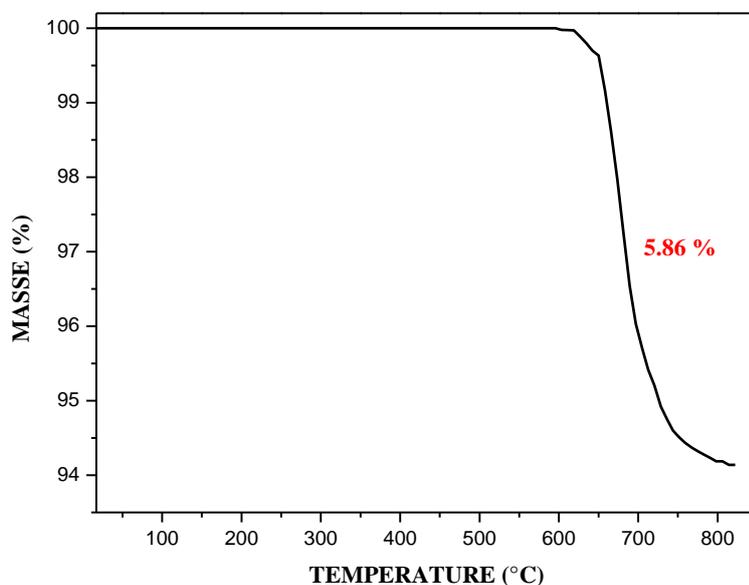


Figure III.22. Thermogramme ATG du minerai de phosphate CPF.

III.3.5. CARACTÉRISATION TEXTURALE PAR LA MÉTHODE DE BET

La caractérisation de la texture des matériaux par la Méthode de BET, 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'appareil utilisé est du type Quantachrome NovaWin2. L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre [95].

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, ...) [96]. Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage des phosphates est réalisé à une température de 50°C pendant 12 heures, sous vide. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. À chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en équilibre [97]. 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 appelé isotherme d'adsorption [96]. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

III.3.5.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption- désorption d'azote sont tracées pour les sept échantillons de phosphate étudiés, en portant la quantité d'azote adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont rapportés dans les **figures III.23 à III.29**.

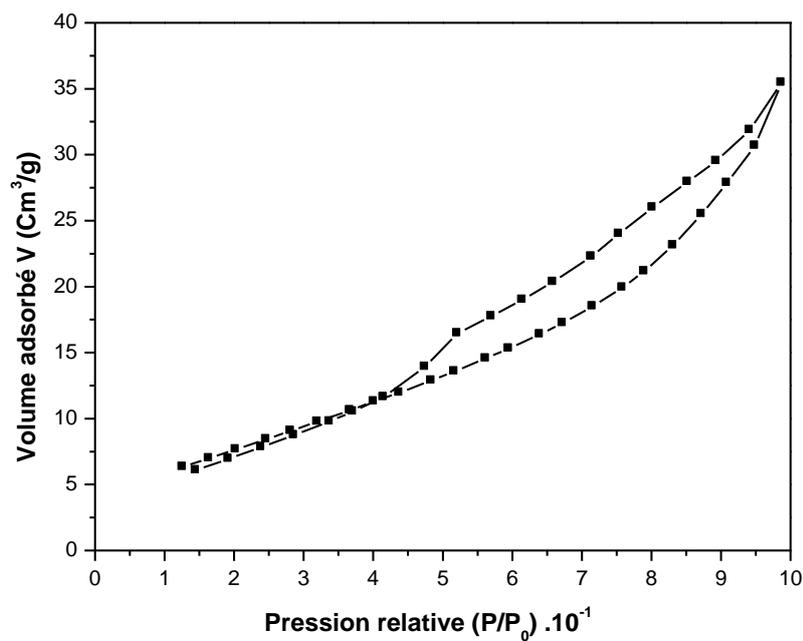


Figure III.23. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PB.

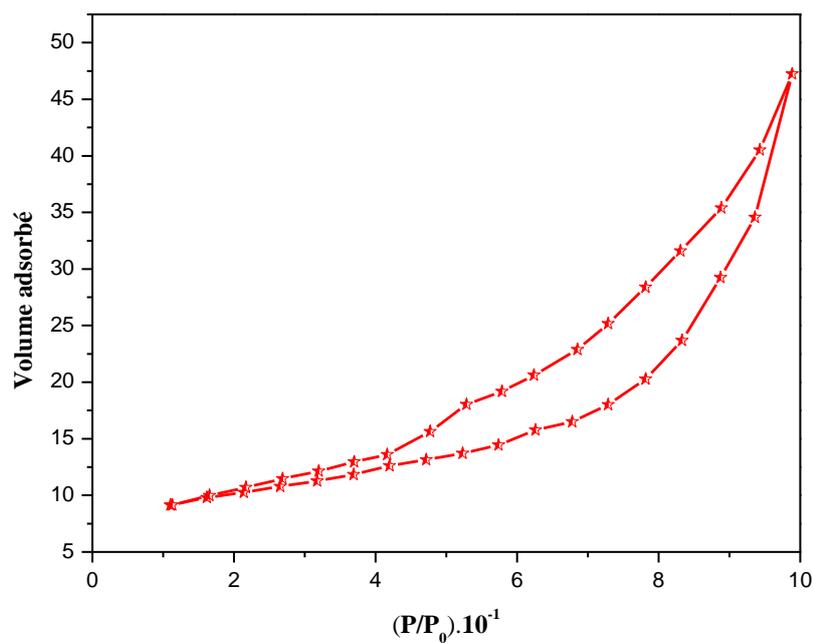


Figure III.24. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PFF.

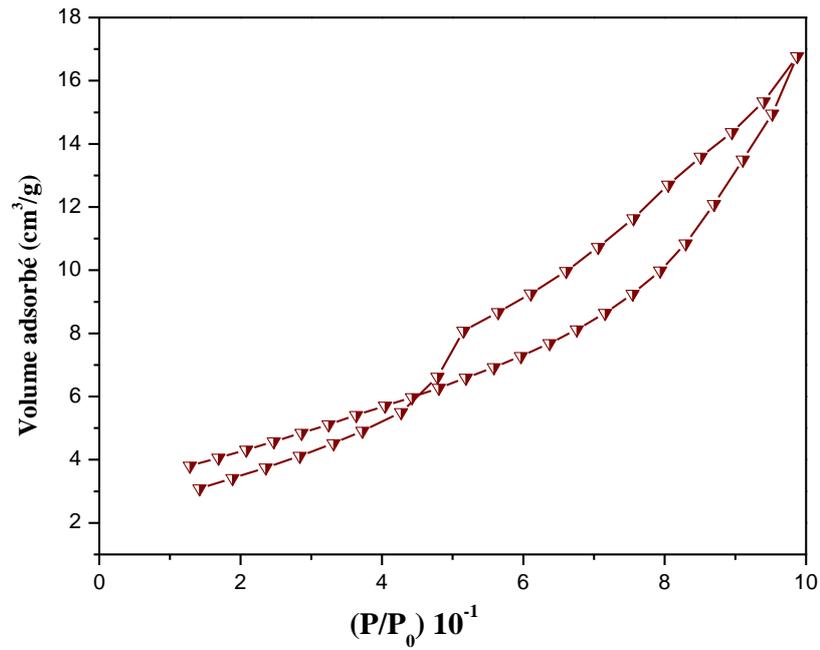


Figure III.25. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PFI.

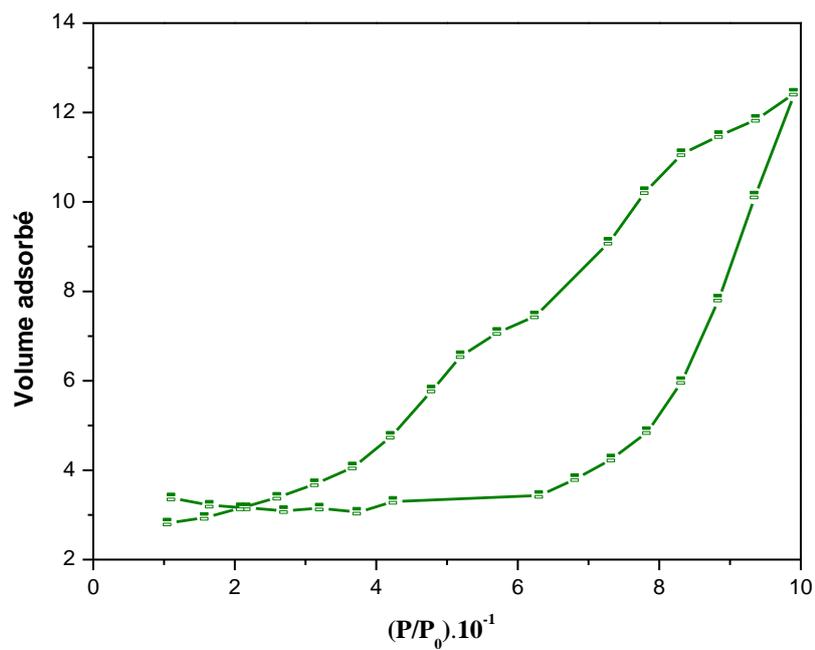


Figure III.26. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PFG.

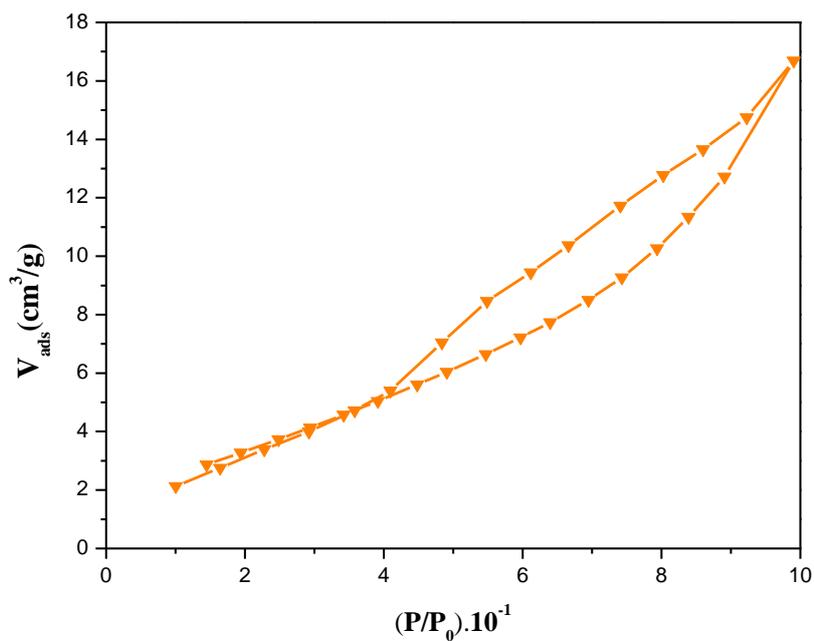


Figure III.27. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PD.

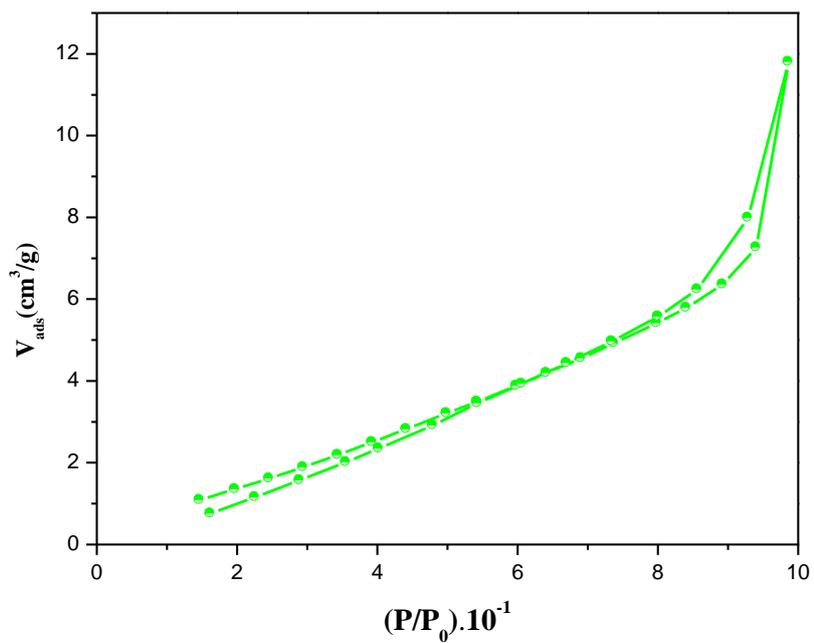


Figure III.28. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon PC.

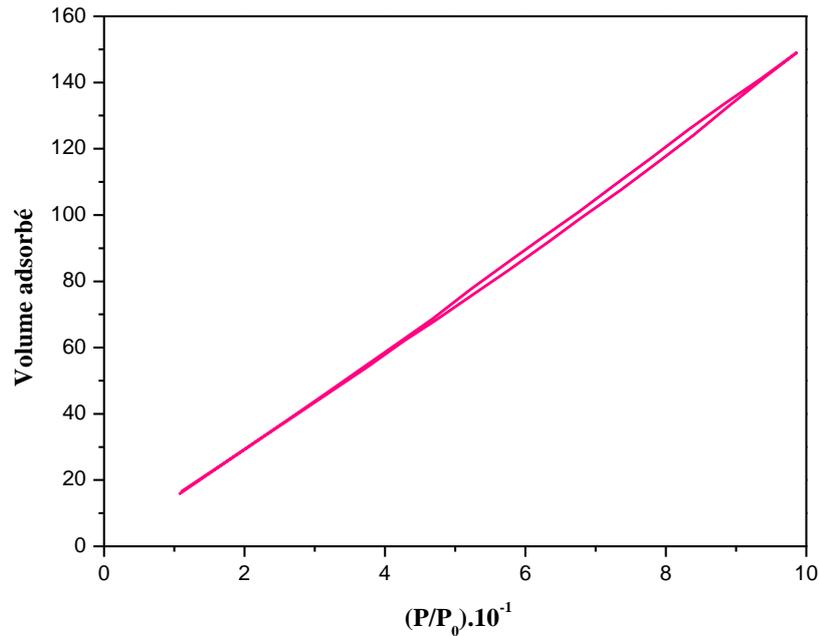


Figure III.29. Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour l'échantillon CPF.

Les isothermes d'adsorption de gaz d'azote, obtenues pour les échantillons PB, PD, PFF, PFI et PFG, correspondent au **type IV** de la classification de l'IUPAC. Par contre, celle obtenue pour les échantillons PC et CPF s'apparentent au **type V**.

Les deux types d'isotherme sont correspondants aux adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500(Å) [96 -101].

De plus, chaque courbe présente une 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 [97].

III.3.5.2. Mesure de la surface spécifique

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées, à l'aide d'un appareil type Quantachrome NovaWin2, pour les échantillons PB, PC et PD, PFF, PFI, PFG, CPF et RPF par la théorie de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller, 1938. NF X 11-621), après chauffage à une température de 150°C pendant deux heures. Les surfaces spécifiques obtenues pour les échantillons étudiés sont rapportées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Surfaces spécifiques des différents phosphates étudiés.

Type de l'échantillon	Surface spécifique (m ² /g)
PFF	34.48
PFI	15.32
PFG	9.80
PB	30.90
PC	7.55
PD	14.04
RPF	1.30
CPF	124.89

La surface spécifique de l'échantillon **CPF** est plus importante (124.89 m²/g) que celles des échantillons PD et PC, et ce, en raison de la différence de la composition chimique et minéralogique ainsi que la finesse des particules.

D'autre part, la surface spécifique de l'échantillon PB (30.901 m²/g) est plus élevée que celles des échantillons traités par calcination (7.547 m²/g) et débouillage (14.041 m²/g), cela est du probablement à l'élimination des particules fines par ces procédés d'enrichissement.

CHAPITRE IV : ÉTUDE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK

IV.1. INTRODUCTION

La teneur en éléments traces, ou plutôt certains d'entre eux, a de plus en plus d'importance dans l'appréciation d'un concentré de phosphate. Ils peuvent se retrouver comme éléments toxiques en dépassant le seuil normal. Parmi ces éléments on cite les plus fréquemment rencontrés tels que : le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc, le nickel, l'uranium, l'arsenic, le mercure etc....

L'étude a pour objectif, l'identification qualitative et quantitative des éléments traces présents dans le minerai brut (PB) et d'évaluer leurs distribution par fractions granulométriques (PFF, PFI et PFG) ainsi que l'influence des différents procédés d'enrichissement (PC, PD, CPF et RPF), de façon à définir le mode de traitement le plus approprié.

Dans ce cadre nous avons utilisé deux techniques d'analyses : la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

IV.2. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire), précision, et surtout par son pouvoir à détecter les éléments à l'état de traces, même en présence de concentrations élevées en d'autres éléments et facilité de préparation des solutions étalons [102-104].

Les inconvénients majeurs de cette technique sont : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

Son principe est fondé sur la mesure de l'absorbance des ions métalliques, présents à l'état de vapeur atomique, lorsqu'ils sont traversés par un rayonnement monochromatique correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance. La partie des photons absorbés est proportionnelle au nombre d'atomes présents [102 – 105].

La concentration des éléments à doser est donnée par la loi de Beer-Lamber :

$$A = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon l C \quad (\text{IV-1})$$

Avec:

A: Absorbance lue sur l'appareil.

I : Intensité du faisceau lumineux incident de longueur d'onde λ .

I₀ : Intensité du faisceau lumineux après absorption.

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique à chaque élément à doser (l/mol. Cm)

(Coefficient d'extinction moléculaire).

l: Longueur du chemin d'Absorption en cm.

C: Concentration de l'élément à doser en mol/l.

Ces mesures ont été réalisées sur un spectromètre d'absorption atomique de type AA-6501 F et de marque SHIMADZU, à double faisceaux : un de référence et un traversant la flamme. Elles concernent le dosage des éléments : Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Sr, Cr et Co.

IV.2.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Afin de réaliser une mise en solution des éléments traces contenus dans les différents échantillons étudiés nous avons utilisé les produits et le matériel suivants :

- **Produits** : HCl concentré (37%) ; HNO₃ concentrés (63%), Chlorure du cadmium CdCl₂, nitrates du cuivre Cu(NO₃)₂, sulfates de zinc ZnSO₄, solutions mères du Pb, Ni, Sr, Co, et Cr.
- **Matériel** : balance analytique, bain de sable, papier filtre.

IV.2.2. MISE EN SOLUTION DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE PHOSPHATE

➤ Mélanger 10 ml d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentrés (eau régale) dont les proportions 1:3 (1V/3V) respectivement. Ajouter à cette solution 1.5g d'échantillon de phosphate finement broyé [106-108].

➤ Chauffer dans un bain de sable en réglant la puissance du chauffage à la position moyenne et laisser jusqu'à évaporation à sec ;

- Reprendre l'attaque avec les mêmes quantités d'eau régale et chauffer jusqu'à évaporation à sec ;
- Laisser refroidir.
- Ajouter 2,5 ml d'acide chlorhydrique concentré.
- Enfin récupérer le tout avec de l'eau distillée dans des fioles de 25ml en filtrant à l'aide du papier filtre.

IV.2.3. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES

IV.2.3.1. Dosage du cadmium (Cd)

On prépare une solution mère de concentration 1g/l en Cd en introduisant 1,99g du chlorure du cadmium CdCl_2 . Ensuite de cette dernière, on prépare une série d'étalons dont les concentrations appartiennent à la gamme contenant l'élément à doser (pour le Cd de 0.1 à 0.4mg/l), puis en fait l'analyse par SAA.

Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.1. A partir de la courbe d'étalonnage on déduit la concentration en Cd des échantillons étudiés (tableau IV.2).

Tableau IV.1: Absorbances des étalons du (Cd) préparés

Etalon	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0.13	0.059
2	0.16	0.0721
3	0.19	0.0856
4	0.22	0.1015
5	0.28	0.1257
6	0.35	0.1590

Tableau IV.2: Résultats du dosage du Cd dans les différents échantillons étudiés

Solution	Concentration (mg/l)	Absorbance
PFF	0,55	0,2495
PFI	0,53	0,2402
PFG	0,42	0,1925
PB	0,54	0,2486
PC	0,38	0,1731
PD	0,59	0,2703

Les résultats obtenus pour le dosage du cadmium dans les différents échantillons étudiés ont montré que :

- La teneur en Cadmium varie de la même façon que le Zinc, en fonction de la granulométrie. Elle se concentre plus dans la fraction fine, riche en particules siliceuse.
- La teneur en Cadmium la plus faible a été enregistrée par l'échantillon PC. Ce qui indique que le traitement par calcination réduit mieux la teneur en cet élément dans le phosphate.

IV.2.3.2. Dosage du cuivre (Cu)

On prépare une solution mère de concentration 1g/l en Cu en introduisant 3,8g du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Ensuite de cette dernière, on prépare une série d'étalons dont les concentrations appartiennent à la gamme contenant l'élément à doser (pour le Cu de 0.5 à 4mg/l), puis on fait l'analyse par SAA.

Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.3. A partir de la courbe d'étalonnage on détermine la concentration en Cu des échantillons étudiés (tableau IV.4).

Tableau IV.3: Absorbances des étalons du (Cu) préparés.

Étalon n°	Concentration (mg/l)	Absorbance
1	0.5	0.0030
2	1.0	0.0106
3	1.5	0.0201
4	1.8	0.0284
5	2.0	0.0341
6	2.5	0.0439
7	2.8	0.0507
8	3,0	0.0550
9	3.5	0.0625
10	4,0	0.0780

Tableau IV.4: Résultats du dosage de Cu dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Concentration (mg/l)	Absorbance
PFF	2,66	0,046
PFI	1,92	0,0315
PFG	1,64	0,0253
PB	1,74	0,0275
PC	1,60	0,0245
PD	1,57	0,024

Il ressort des résultats obtenus du dosage de cuivre que :

- La teneur en cuivre varie en fonction de la granulométrie. Elle se concentre plus dans la fraction fine. Ceci indique que cet élément est associé à la silice
- Le traitement utilisé soit par débouillage, soit par calcination fait réduire légèrement la teneur en cuivre.

IV.2.3.3. Dosage du plomb (Pb)

A partir de la solution mère spécifique, on prépare une série de cinq étalons de concentrations allant de 1 à 20 mg/l en Pb. Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.5. On se réfère à la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Pb des échantillons étudiés (tableau IV.6).

Tableau IV.5: Absorbances des étalons du (Pb) préparés

Étalon N°	Absorbance	Concentration (mg/l)
01	0,015	1
02	0,048	3
03	0,080	5
04	0,165	10
05	0,319	20

Tableau IV.6: Résultats du dosage de Pb dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Absorbance	Concentration (mg/l)
PFF	0,036	2,25
PFI	0,021	1,34
PFG	0,015	1,34
PB	0,019	1,22
PC	0,021	1,36
PD	0,027	1,70
RPF	0,016	1,07
CPF	0,016	1,06

De ces résultats il ressort que :

- La teneur en Pb varie d'une façon significative en fonction de la granulométrie. La teneur la plus élevée a été enregistrée dans la fraction fine.
- Une diminution importante de la teneur en Pb dans l'échantillon PF enrichi par flottation. En revanche le traitement par calcination et par débouillage n'ont pas influé sur la teneur de cet élément.
- Le Pb est probablement associé aux particules phosphatées, aux argiles et à la silice de la fraction fine.

IV.2.3.4. Dosage du Strontium (Sr)

A partir d'une solution mère spécifique au strontium, on a préparé une série cinq étalons de concentrations variant de 1 à 20mg/l. Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.7. On se réfère à la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Sr des échantillons étudiés (tableau IV.8).

Tableau IV.7: Absorbances des étalons du (Sr) préparés

Étalon N°	Absorbance	Concentration (mg/l)
01	0,008	1,0000
02	0,027	3,0000
03	0,062	5,0000
04	0,120	10,0000
05	0,226	20,0000

Tableau IV.8: Résultats du dosage de Sr dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Absorbance	Concentration (mg/l)
PFF	0,186	16,11
PFI	0,197	17,09
PFG	0,241	21,45
PB	0,168	14,38
PC	0,152	12,89
PD	0,148	12,56
RPF	0,153	13,01
CPF	0,162	13,81

Il ressort de ces résultats que :

- La teneur en strontium varie d'une façon importante avec la granulométrie. La concentration la plus importante est enregistrée dans la fraction grossière;
- Les modes de traitement utilisés ont influé sur la teneur en strontium, en particulier le débouillage.

IV.2.3.5. Dosage du nickel (Ni)

A partir d'une solution mère spécifique nickel, nous avons préparé une série des cinq étalons de concentrations variant de 1 à 20mg/l. Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.9. On se réfère à la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Ni des échantillons étudiés (tableau IV.10).

Tableau IV.9: Absorbances des étalons du (Ni) préparés

Étalon N°	Absorbance	Concentration (mg/l)
01	0,021	1,0000
02	0,054	3,0000
03	0,082	5,0000
04	0,177	10,0000
05	0,347	20,0000

Tableau IV.10: Résultats du dosage de Ni dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Absorbance	Concentration (mg/l)
PFF	0,084	4,82
PFI	0,030	1,64
PFG	0,030	1,68
PB	0,033	1,84
PC	0,026	1,41
PD	0,027	1,49
RPF	0,021	1,13
CPF	0,020	1,08

Il ressort de ces résultats que :

- L'influence de la granulométrie est considérable. En effet, la teneur en nickel dans la fraction fine est nettement supérieure à celle des PFI et PFG. Ce qui indique que cet élément est associé aux particules siliceuses et argileuses, bien marquées dans les fines.
- Les traitements par flottation et par calcination ont permis de réduire considérablement la teneur en nickel dans le minerai de phosphate.

IV.2.3.6. Dosage du chrome (Cr)

A partir d'une solution mère spécifique au chrome, nous avons préparé une série de cinq étalons de concentrations variant de 1 à 20 mg/l. Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.11. En utilisant la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Cr des les échantillons étudiés (tableau IV.12).

Tableau IV.11: Absorbances des étalons du (Cr) préparés.

Etalon N°	Absorbance	Concentration (mg/l)
01	0,012	1
02	0,034	3
03	0,056	5
04	0,105	10
05	0,189	20

Tableau IV.12: Résultats du dosage de Cr dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Absorbance	Concentration (mg/l)
PFF	0,134	13,12
PFI	0,041	3,64
PFG	0,060	5,39
PB	0,082	7,57
PC	0,068	6,20
PD	0,077	7,11
RPF	0,066	6,02
CPF	0,064	5,78

Il ressort de ces résultats que :

- La teneur en Cr varie considérablement en fonction des classes granulométriques, en particulier dans la fraction fine qui enregistre la teneur la plus élevée.
- Les différents procédés de traitement utilisés ont permis de diminuer la teneur en chrome, et le concentré issu de la flottation inverse présente la teneur la plus faible.

IV.2.3.7. Dosage du cobalt (Co)

A partir d'une solution mère spécifique au cobalt, on prépare une série de cinq étalons de concentrations variant de 1 à 20 mg/l. Les concentrations ainsi que les absorbances de ces étalons sont présentées dans le tableau IV.13. En utilisant la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Co des échantillons étudiés (tableau IV.14).

Tableau IV.13: Absorbances des étalons du Co préparés.

Étalon N°	Absorbance	Concentration (mg/l)
01	0.020	1
02	0,051	3
03	0,082	5
04	0,139	10
05	0,253	20

Tableau IV.14: Résultats du dosage de Co dans les différents échantillons étudiés.

Echantillon	Absorbance	Concentration (mg/l)
PFF	0,003	nd
PFI	0,000	nd
PFG	0,001	nd
PB	0,001	nd
PC	0,000	nd
PD	0,000	nd
RPF	0,001	nd
CPF	0,001	nd

nd : non détecté.

Il ressort de ces analyses que le cobalt n'existe pas dans les échantillons de phosphate étudiés.

Le tableau **IV.15** fait ressortir les résultats des analyses des éléments traces ciblés, par la SAA des échantillons étudiés, et les courbes représentatives de ces résultats sont apportées par la **figure IV.1**.

Tableau IV.15: Analyses des éléments traces obtenues par SAA des échantillons de phosphate étudiés.

Échantillon	Concentration (mg/l)						
	Cu	Cd	Pb	Sr	Ni	Cr	Co
PFF	2,66	0,55	2,25	16,11	4,82	13,12	nd
PFI	1,92	0,52	1,34	17,09	1,64	3,64	nd
PFG	1,64	0,42	1,34	21,45	1,68	5,39	nd
PB	1,74	0,54	1,22	14,38	1,84	7,57	nd
PC	1,60	0,38	1,36	12,89	1,41	6,20	nd
PD	1,57	0,59	1,70	12,56	1,49	7,11	nd
RPF	1.25	0.38	1,07	13,01	1,13	6,02	nd
CPF	0.33	0.22	1,06	13,81	1,08	5,78	nd

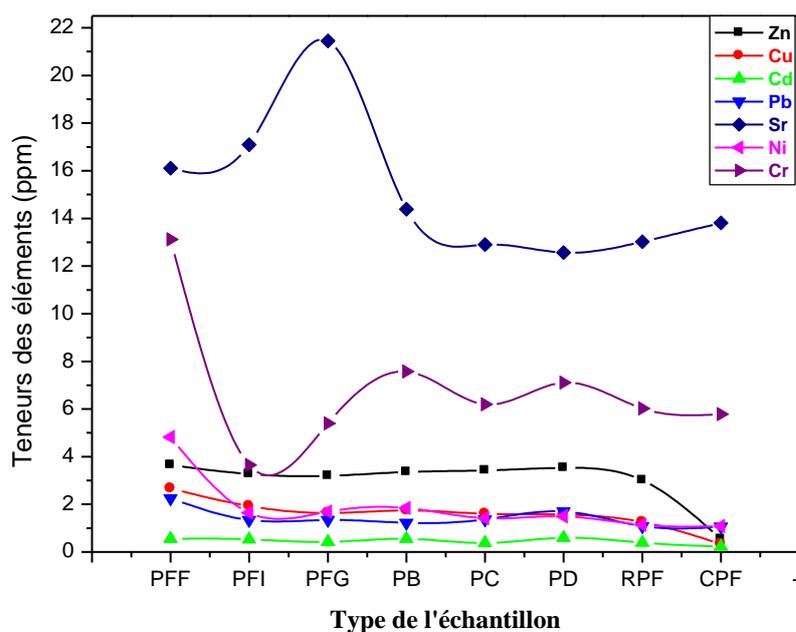


Figure IV.1. Courbes représentatives des éléments traces ciblés par la SAA dans les échantillons de phosphate étudiés.

D'une façon générale, les teneurs en éléments traces analysés par SAA varient en fonction de la fraction granulométrique, en fonction du procédé de traitement et en fonction de l'élément considéré. La concentration en ces éléments est plus marquée dans la fraction fine. Ce qui laisse penser qu'ils sont associés probablement aux fractions siliceuse et argileuse, bien marquées dans cette fraction.

D'autre part, la plupart de ces éléments dépend du mode de traitement utilisé. Ceci devrait constituer une bonne approche pour la valorisation de ce type de matériau.

IV.3. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE COUPLÉE A UN PLASMA (ICP-MS)

La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leurs masses. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en masse. Elle est devenue une technique mature utilisée dans de nombreux

laboratoires et pour l'analyse des éléments constituant les sédiments, les forages...etc. [109, 110]. Son origine dérive des travaux de Houk en 1980 sur la maîtrise et du potentiel d'une source à plasma produit par couplage inductif (ICP). Le fonctionnement de cet appareil est basé sur l'association d'une source plasma produit par un couplage inductif générant des ions (ionisation) avec un spectromètre de masse permettant de séparer les ions selon leur masse puis de les détecter [111].

IV.3.1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE ICP-MS

Cette deuxième technologie d'ICP-MS est caractérisée par une filtration en masse via une configuration de type Nier-Johnson inversée. Elle correspond à l'association d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique permettant la réalisation d'une double focalisation. Ceci aboutit à l'obtention d'une meilleure sensibilité et d'une meilleure résolution comparée à l'ICP-MS quadripolaire. L'analyse reste multi élémentaire, rapide et sélective. Les limites de détection s'en trouvent conséquemment améliorées et atteignent le ppt pour les ions non interférés [111- 114].

IV.3.1.1. Analyse en phase liquide

L'analyse indirecte correspond au cas où l'échantillon à analyser est dissous dans une matrice aqueuse, par le biais d'une préparation chimique adaptée. Lors d'une analyse indirecte, la seule partie (A) (**Figure IV.1**) de l'appareil est différente de celle utilisée dans une analyse directe. Cette dernière nécessite un couplage avec un système d'ablation laser.

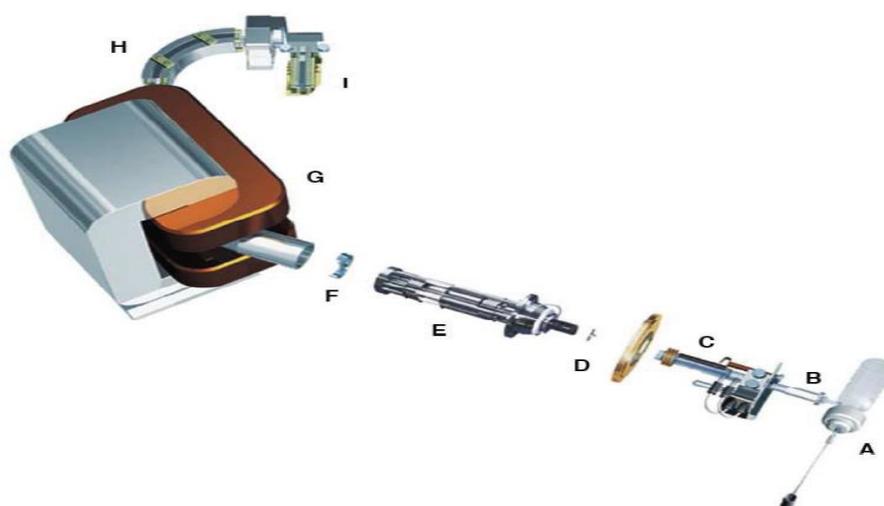


Figure IV.2. Schéma descriptif d'un Thermo Electron ICP-MS.

Les solutions à analyser sont transférées dans des tubes à centrifuger en polypropylène sur un passeur automatique piloté par l'ordinateur contrôle de l'ICP-MS. Lors d'une analyse en phase liquide, l'échantillon est prélevé par un capillaire pour être acheminé via une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur. Il se retrouve transformé en aérosol à l'entrée de la chambre de nébulisation grâce à l'action d'un gaz propulseur d'argon purifié. Ce mélange est introduit dans la chambre de nébulisation (A) qui par condensation des plus grosses gouttes sur les parois permet l'introduction des particules les plus fines dans le plasma. Cette opération permet d'accéder à la formation d'un brouillard extrêmement fin et homogène tout en garantissant un transport optimum des éléments en solution dans le plasma. L'injecteur (B) amène ensuite l'aérosol au contact du plasma. Le plasma préalablement généré dans la partie torche (C), permet l'évaporation, et l'ionisation des éléments présents dans l'aérosol. L'interface (D) entre la partie torche et le spectromètre de masse est constituée d'une association de deux cônes (composés soit de Ni, de Al ou de Pt) positionnés l'un derrière l'autre entre lesquels un vide primaire est créé. Cette partie permet, d'une part, le passage de la torche (pression atmosphérique) à la partie spectromètre de masse (sous ultravide 1.10^{-6} bar) puis d'autre part l'accélération des ions. Il est indispensable que les spectromètres de masse opèrent dans l'ultravide pour éviter toute collision du faisceau ionique avec les molécules atmosphériques. Ainsi, la pompe primaire d'interface permet d'aspirer le plasma, entraînant les ions dans l'interface à travers les cônes. Le faisceau ionique, transféré dans la partie spectromètre de masse, subit une accélération par un champ électrique à $-2000V$ au niveau de la lentille d'extraction accélérant tous les ions positifs. Ensuite, une combinaison de lentilles électroniques et de petits quadripôles (E) focalise ce signal. Placées à la sortie du système de focalisation, les fentes de résolution (F) constituées de plaques métalliques percées de trois fentes, vont modifier physiquement la largeur du faisceau ionique avant son entrée dans le secteur magnétique afin d'adapter la résolution en fonction des analyses réalisées. Après la focalisation électrique, les ions sont sélectionnés en masse par un double filtre combinant secteur magnétique (G) et secteur électrostatique (H). Le secteur magnétique permet de trier les ions en fonction de leur masse. Le secteur électrostatique élimine les ions qui ont la bonne masse mais une mauvaise énergie cinétique. Dès que les ions sortent du séparateur en masse, ils pénètrent dans le système de détection (I) qui mesure en nombre de coups la quantité d'ions reçus [113].

Dans le cadre de cette étude, les éléments-traces de nos échantillons ont été analysées par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), avec la torche à plasma

de type VG Plasmaquad II. Les analyses ont été réalisées au Département de Géophysique de l'Université des Sciences et techniques de Montpellier II (France).

IV.3.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le **tableau IV.18.** présente les résultats des concentrations en éléments traces dans les minerais de phosphate étudiés obtenus par l'analyse HR-ICP-MS.

Tableau IV.16: Résultats des analyses par HR-ICP-MS des différents types de phosphate.

Concentration (ppm)	Échantillon							
	PFF	PFI	PFG	PBB	PC	PD	RPF	CPF
Scandium (Sc)	2,50	1,81	1,08	2,84	2,51	2,47	2,26	0,85
Vanadium (V)	110,38	40,84	33,56	66,45	49,92	50,00	48,25	21,53
Chrome (Cr)	379,86	142,79	95,98	226,35	166,51	169,13	162,02	52,48
Cobalt (Co)	1,67	0,41	0,45	0,82	0,57	0,52	0,38	0,12
Nickel (Ni)	49,32	10,44	10,53	25,06	15,83	17,44	15,06	4,00
Cuivre (Cu)	31,89	5,87	3,89	8,55	6,96	7,59	8,44	1,74
Zinc (Zn)	290,43	95,21	60,92	149,17	156,35	153,71	129,80	34,14
Rubidium (Rb)	8,41	3,46	3,16	5,65	1,54	2,72	3,99	0,95
Strontium (Sr)	1759,12	1812,34	1106,06	2258,41	2347,20	2230,83	2449,10	605,96
Yttrium (Y)	147,14	147,37	65,28	175,23	163,38	192,55	161,69	55,76
Césium (Cs)	0,45	0,25	0,22	0,35	0,07	0,18	0,30	0,06
Baryum (Ba)	39,32	19,45	12,04	25,90	21,86	22,93	25,80	56,15
Lanthane (La)	105,52	108,27	48,59	124,59	127,20	132,46	117,93	39,29
Cérium (Ce)	164,14	150,94	67,61	173,84	171,74	204,15	161,33	55,14
Praséodyme (Pr)	24,70	24,01	10,51	27,54	27,99	29,60	25,42	8,89
Néodyme (Nd)	104,86	102,22	44,60	117,33	119,37	125,41	108,10	37,98
Samarium (Sm)	20,26	18,94	8,28	22,06	22,66	23,48	19,60	7,21
Europium (Eu)	5,10	4,87	2,08	5,39	5,58	5,92	5,07	1,76
Gadolinium (Gd)	21,04	20,78	8,80	23,05	23,29	24,78	21,51	7,34

Terbium (Tb)	2,81	2,78	1,18	3,16	3,16	3,31	2,89	1,02
Dysprosium (Dy)	17,81	17,77	7,67	20,23	19,95	21,42	18,71	6,58
Holmium (Ho)	3,58	3,73	1,60	4,16	4,01	4,42	3,85	1,32
Erbium (Er)	9,96	10,41	4,47	11,48	11,48	12,31	10,83	3,76
Thulium (Tm)	1,26	1,36	0,61	1,54	1,49	1,64	1,44	0,50
Ytterbium (Yb)	7,60	8,11	3,63	9,30	8,86	9,90	8,75	2,88
Lutécium (Lu)	1,24	1,41	0,61	1,57	1,51	1,65	1,45	0,48
Plomb (Pb)	17,03	3,37	1,80	4,46	1,55	3,34	3,61	1,33
Thorium (Th)	12,53	10,26	3,85	10,64	10,30	11,69	8,31	3,29
Uranium (U)	31,54	40,04	22,60	43,77	47,77	48,86	45,52	12,11

Les résultats obtenus par l'ICP-MS ont montré la présence de plusieurs éléments traces, tels que : les métaux alcalins (**Rb, Cs**), les métaux de transition (**Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Co et Y**), les métaux alcalino-terreux (**Sr, Ba**), les lanthanides (**Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Th**), les métaux pauvres (**Pb**) et les actinides (**U**). Ces éléments existent en faibles quantités et leurs concentrations diffèrent selon le type de l'échantillon et selon l'élément considéré.

Les **figures IV.3 à IV.7** apportent les représentations graphiques des teneurs en éléments traces ciblés par l'ICP-MS en fonction des échantillons de phosphate étudiés, selon l'importance de ces teneurs.

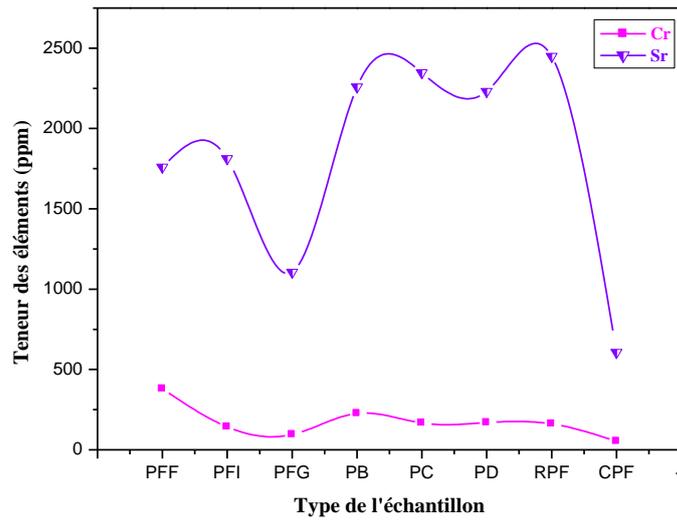


Figure IV.3. Courbes représentatives des éléments traces présent Très fortes teneurs dans les échantillons de phosphate étudiés.

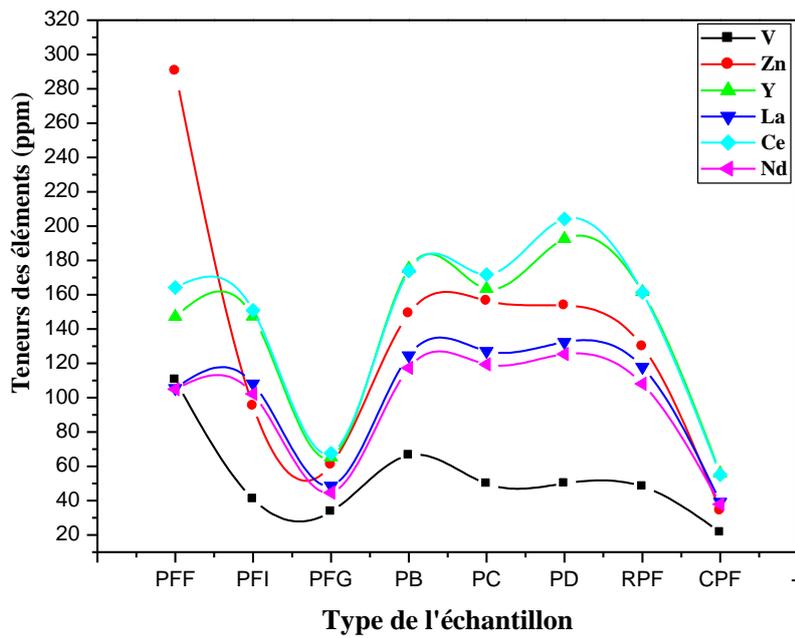


Figure IV.4. Courbes représentatives des éléments traces présents en fortes teneurs dans les échantillons de phosphate étudiés.

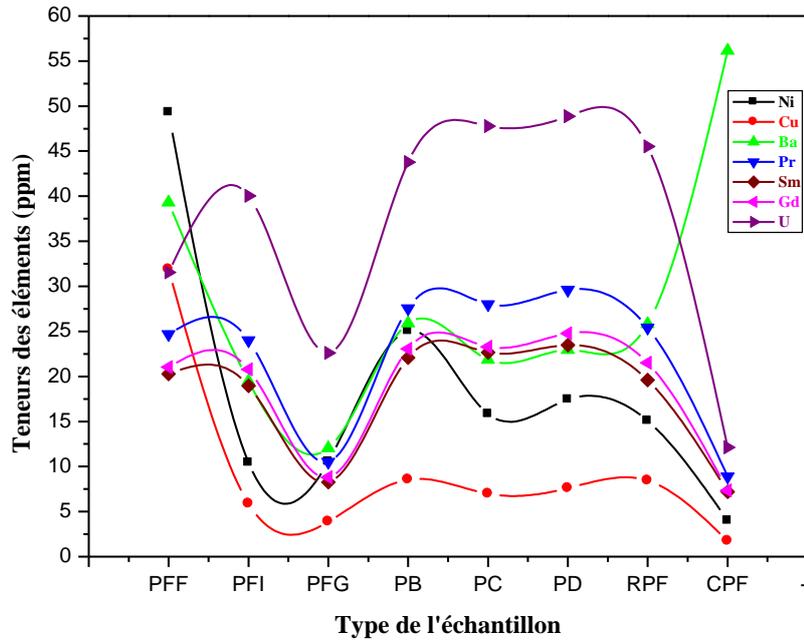


Figure IV.5. Courbes représentatives des éléments traces présents en teneurs moyennes dans les échantillons étudiés.

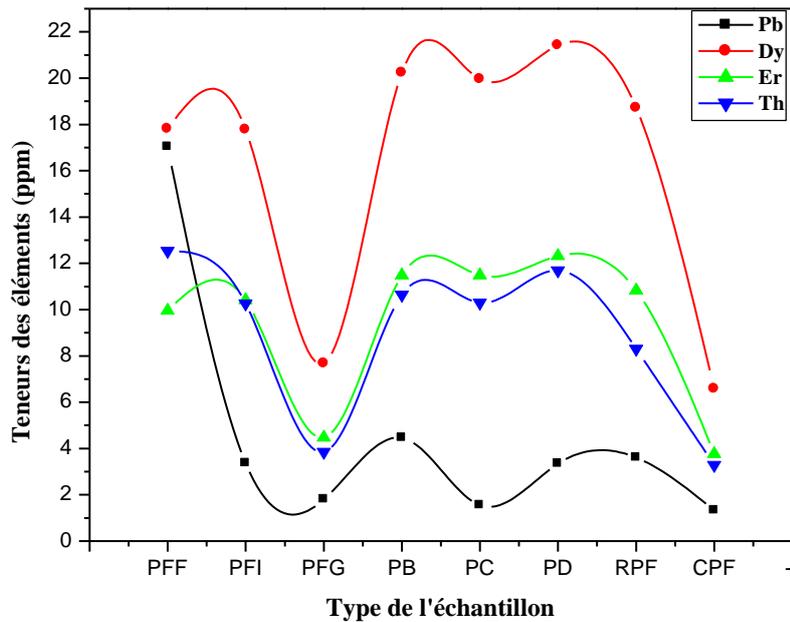


Figure IV.6. Courbes représentatives des éléments traces présents faibles teneurs dans les échantillons de phosphate étudiés.

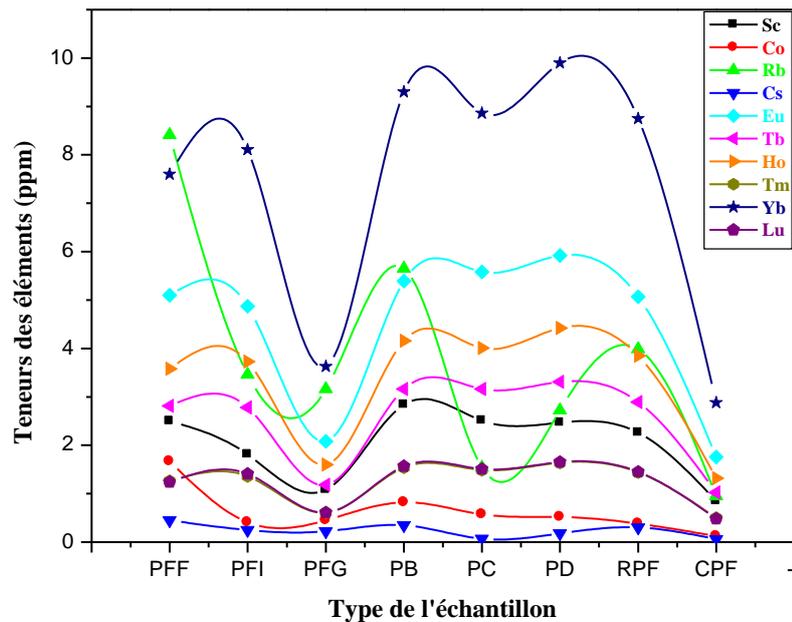


Figure IV.7. Courbes des éléments traces présents en très faibles teneurs dans les échantillons de phosphate étudiés.

D'une façon générale, les teneurs en ces éléments varient considérablement en fonction de la fraction granulométrique. Mis à part, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutécium et l'uranium, la concentration des autres éléments est plus marquée dans les classes fines, riches en matières siliceuse et argileuse, bien développées dans les fines.

Parmi les trois tranches granulométriques étudiées, la fraction fine présente les concentrations les plus importantes en métaux de transition (sauf pour l'Yttrium et le Lanthane) et en métaux alcalins, et la fraction grossière présente les quantités les plus faibles en ces éléments. Pour les métaux alcalino-terreux la fraction intermédiaire présente la concentration la plus élevée en Sr et la fraction fine présente la teneur la plus importante en Ba. Quelques éléments des lanthanides sont présent en teneurs les plus élevées dans la fraction intermédiaire (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), et les autres sont en teneurs les plus importantes dans la fraction fine. L'uranium présente sa teneur la plus élevée dans la fraction intermédiaire.

D'autre part, les éléments strontium, lanthane et l'uranium sont très prononcés dans les fractions intermédiaires, connues par leur richesse en éléments phosphatés. Ceci traduit leur

association à ces éléments dans la structure apatitique avec d'éventuelles substitutions avec les ions Ca et Mg.

Par ailleurs, mis à part le baryum, la quasi-totalité des éléments traces ciblés ont révélé que leurs teneurs influent sur le mode de traitement utilisé, en particulier la flottation inverse dont le rendement est considérable. Ceci devrait permettre une approche nouvelle dans l'exploitation et la valorisation de ce matériau.

Comparant les phosphates traités par différents procédés et le brut, le concentré de flottation inverse (CPF) présente les teneurs les plus faibles en tout élément étudié sauf pour le cas du Baryum qui présente la teneur la plus élevée dans ce type de Phosphate. En comparant le minerai de phosphate brut au concentré résultant de la calcination ce dernier présente une diminution des concentrations en la majorité des éléments étudiés, teneurs stables en Tb, Er et U et des teneurs plus élevées en Zn, Sr, La, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd. Contrairement au concentré de phosphate par flottation inverse celui obtenu par débouillage révèle les teneurs les plus élevées en la plus part des éléments étudiés. Ce qui nous mène à dire que le procédé de flottation inverse est le plus efficace pour l'élimination de ces éléments dans les minerais de phosphate, on conclut donc que ces éléments sont beaucoup plus retenus par les carbonates, la dolomite et les argiles.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail a porté sur la caractérisation granulominéralogique, chimique et thermique du minerai de phosphate de Djebel-Onk, sur l'analyse qualitative et quantitative des éléments traces dans le minerai brut, leur distribution par classes granulométrique et leur comportement aux différents modes de traitement utilisés

Les différentes techniques d'analyses (DRX, ATG, MEB, IR, ...) utilisées pour caractériser les divers échantillons étudiés ont révélé des différences appréciables sur le plan chimique, thermique et minéralogique, avec toutefois une grande similitude au niveau de la taille et la forme des grains phosphatés.

Sur le plan granulométrique, le classement dimensionnel effectué par tamisage a montré que la majeure partie de la masse globale du brut est représentée par la tranche granulométrique 40-500 μm . Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés.

Les phases minéralogiques majeures identifiées sont : carbonate hydroxyapatite, fluorapatite, carbonate fluorapatite pour les particules phosphatées. La gangue est représentée essentiellement par la dolomite, le quartz, la calcite et les silicates. L'intensité de ces éléments varie en fonction du mode de traitement utilisé.

Les observations microscopiques par MEB ont confirmé les éléments identifiés par DRX. Avec une grande similitude au niveau de la taille et de la forme des microstructures de l'ensemble des échantillons étudiés.

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux vibrations d'allongement du groupement hydroxyle OH (3400 cm^{-1}), aux carbonates (1430 et 877 cm^{-1}) et aux phosphates (1043 cm^{-1}). L'intensité des pics caractéristiques des phosphates et des carbonates varie en fonction de la granulométrie et du mode de traitement utilisé.

Les mesures de la surface spécifique par la méthode B.E.T ont montré une nette différence de surface spécifique entre les différents échantillons étudiés. L'écart observé est lié essentiellement à la composition chimique et minéralogique de chaque échantillon ainsi qu'à la proportion de grains fins.

Les dosages des éléments en traces par la SAA (Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Sr, Co et Pb) dans les minerais étudiés, ont révélé des teneurs faibles et conformes aux normes exigées par l'industrie des phosphates. Les analyses par ICP-MS haute résolution des phosphates étudiés

ont mis en évidence la présence de plusieurs groupes d'éléments tels que : les métaux de transition, les terres rares et les actinides.

D'une façon générale, les teneurs en ces éléments varient considérablement en fonction de la fraction granulométrique. Mis à part, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutécium et l'uranium, la concentration des autres éléments est plus marquée dans les classes fines, riches en matières siliceuse et argileuse, bien développées dans les fines.

Par ailleurs, mis à part le baryum, la quasi-totalité des éléments traces ciblés ont révélé que le mode du traitement utilisé influe sur leurs teneurs, en particulier la flottation inverse dont le rendement est considérable. Ceci devrait permettre une approche nouvelle dans l'exploitation et la valorisation de ce matériau.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bezzi A/Nacer. Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba Djebel-Onk (Tebessa). Thèse de Doctorat. Université Ferhat ABBAS–SETIF novembre 2005.
- [2] MERABET Djoudi. Traitement du minerai de phosphate de Djebel-Onk (Tebessa-Algérie). Projet de recherche. LTMGP Université de Bejaia, Octobre 2008.
- [3] Isil Aydin , Sefik Imamoglu , Firat Aydin , Abdurrahman Saydut , Candan Hamamci. Determination of mineral phosphate species in sedimentary phosphate rock in Mardin, SE Anatolia, Turkey by sequential extraction. *Microchemical Journal* 91 (2009) 63–69.
- [4] Shigeru Sugiyama. Approach using apatite to studies on energy and environment. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 21 (2007) pp. 1-8 C.
- [5] Masayuki Okazaki. Review specific physicochemical properties of apatites and their application to biomaterials. *Phosphorous Research Bulletin* Vol. 20 (2006) pp. 25-32
- [6] David MARCHAT. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Etude cinétique et Thermodynamique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France 2005.
- [7] Daisuke Watanabe, Yoshio Sakka, Ian J. Davies, Seiichiro Koda and Kiyoshi Itatani. Memorial Paper for the Excellent Presentation 2008 Fabrication of Fluorapatite Ceramic Material with submicrometer- sized grains and its high temperature plastic deformation. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 23 (2009) pp. 76-82.
- [8] Zahid Amjad. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 21 (2007) pp. 20-24.
- [9] 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.
- [10] Koji Ioku and Masanobu Kamitakahara. Hydroxyapatite ceramics for medical application prepared by hydrothermal method. *Phosphorus Research Bulletin* Vol. 23 (2009) pp. 25-30.
- [11] Kiyoshi Itatani, Tomohiro Umeda, Yoshiro Mush and 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.
- [12] R. LEENAERTS. Valorisation des phosphogypses dans les materiaux de construction. COVAPHOS II Volume 4 (2006) pp.173-194.

- [13] 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.
- [14] SIS H. CANDER S , - Reagents used in the flotation of phosphates ores, a critical review. *Minéral engineering* 16 (Febrery 2003) pp 577- 585.
- [15] Mahmut Özacar. Contact time optimization of two-stage batch adsorber design using second-order kinetic model for the adsorption of phosphate onto alunite. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 218–225.
- [16] P.O. Ogunleye , M.C. Mayaki , I.Y. Amapu. Radioactivity and heavy metal composition of Nigerian phosphate rocks: possible environmental implications. *Environmental Radioactivity* 62 (2002) 39–48.
- [17] Sabiha-Javied, T. Mehmood, M.M. Chaudhry, M. Tufail , N. Irfan. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal* 91 (2009) 94–99.
- [18] Abdel-Zaher M. Abouzeid. Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85 (2008) 59–84.
- [19] I. Othman, M.S. Al-Masri. Impact of phosphate industry on the environment: A case study. *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 131–141.
- [20] A. K. ÖZER, M. S. GÜLABOGLU, S. BAYRAKÇEKEN, 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).
- [21] Marjorie BERTOLUS, Mireille DEFRANCESCHI. Les apatites : des phosphates naturels, *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6 610.
- [22] M^m MALEK Née BENABDESLAM Nouara. Influence de la matière organique du phosphate noir de Djebel-Onk (Tebessa-Algérie) sur le procédé de traitement. Thèse de Doctorat. Université A.Mira-Bejaia 2007.
- [23] Anne Gosselin, Denis Blackburn, Mario Bergeron. Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralogiques. Sainte-Foy, mars 1999.
- [24] AYMAN A. EL-MIDANY. Séparating dolomite from phosphate rock by rective flotation:fundamentals and application, Thèse de Doctorat. University of FLORIDA, USA 2004.
- [25] Pierre BLAZY, El-Aid JDID. Flottation : Aspects pratiques. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des procédés J 3 360.

- [26] Pierre BLAZY, El-Aid JDID, Flottation : Mécanismes et réactifs. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 3 350.
- [27] Farid AIT MERZEG. Valorisation des rejets du minerai de phosphate de Djebel-Onk (Tébessa). Mémoire de Magister. Université A.Mira Bejaia, 22 Novembre 2010.
- [28] FERPHOS 1993. Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel-Onk(Algérie). Rapport d'expertise géologique.
- [29] BENABDESLAM Nouara. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel-Onk (TEBESSA) sur le procédé de traitement. Mémoire de Magister. Université A.Mira- Bejaia 2001.
- [30] 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 (Tebessa) sur le procédé de traitement. Ann. Chim. Sci. Mat.2004, 29(5), pp 69-85.
- [31] H. MEZGHACHE, A. TOUBAL and T. BOUIMA. Typology of Phosphate Ores in Deposits of the Djebel Onk Mining Basin (Eastern Algeria). Phosphorus Research Bulletin Vol. 15 (2004) p. 5-20.
- [32] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslam, H. Arkoub, Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba – Tebessa. Ann. Chim. Sci. Mat, 2001, 26 (6), pp.5 23.
- [33] Catherine GOUNOU. Mobilité des éléments traces dans les sédiments : Couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique. Thèse de Doctorat .Université Paris 12 – Val de Marne France 2008.
- [34] Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem, Mamert Mbonimpa. Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO – La revue en sciences de l'environnement, Vol n°2, septembre 2006.
- [35] Patrice CODDEVILLE. Air Pur N° 75. EDITORIAL. 2008.
- [36] Judicaëlle BRUNET. Adaptation aux métaux lourds d'une Fabacée (légumineuse) : Réponses phénologique et moléculaire au plomb du Lathyrus sativus L. Thèse de doctorat. Université Paris est 19 France 2008.
- [37] Julien LAURENT. Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE LIMOGES, octobre 2009.

[38] Yao Mathieu N'GUESSAN. Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de GASCOGNE. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse (INPT) France 2008.

[39] Stefan HESSKE. Typologie des eaux souterraines de la molasse entre chambéry et linz (france, suisse, allemagne, autriche).Thèse de doctorat. Lausanne, EPFL 1995.

[40]Frédérique Ablain. Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole. Thèse de Doctorat. Université De Rennes 1 France 2002.

[41] Thomas Bur. Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles DE MIDI-PYRENEES. Implications en termes de limites et de charges critiques. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse France, Décembre 2008.

[42] Jordi Sardans , Fernando Montes , Josep Peñuelas . Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 65 (2010) 97–112.

[43] ESTEBAN REMON. Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de Doctorat. Université JEAN MONNET, décembre 2006.

[44] S. Bounit , M . El Meray et A. Chehbouni. Influence du traitement thermique sur quatre éléments métalliques (Cu, Cd, Pb et Zn) des boues résiduaires. *Afrique SCIENCE* 01(1) (2005) 69 – 80.

[45] Mohammed El Makhfouk , Ahmed Souissi , Mohammed El Meray, Analyse de la fraction labile du zinc, cadmium, plomb et du cuivre dissous en milieu marin côtier par la redissolution anodique à impulsions différentielles. *C. R. Chimie* 6 (2003) 689–693.

[46] Mohamed MERZOUKI, Najat TALIB & Jamila SIF. Indice de condition et teneurs de quelques métaux (Cu, Cd, Zn et Hg) dans les organes de la moule *Mytilus alloprovincialis* de la côte d'El Jadida (Maroc) en mai et juin 2004. *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie*, 2009, n°31 (1), 21-26.

[47] Sona Saxena, S.F. D'Souza. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. *Environment International* 32 (2006) 199 – 202.

[48] Heide SPIEGEL. Trace Element Accumulation in Selected Bioindicators Exposed to Emissions along the Industrial Facilities of Danube Lowland. *Turk J Chem* 26 (2002), 815 – 823.

[49] M. Maanan , B. Zourarah , C. Carruesco , A. Aajjane , J. Naud . The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *Journal of African Earth Sciences* 39 (2004) 473–483.

- [50] Jean-Baptiste SIRVEN. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de Doctorat. Université Bordeaux1 France 2006.
- [51] Jaume Bech, Magali Suarez , Ferran Reverter , Pedro Tume , Pedro Sánchez , Joan Bech, Alejandro Lansac . Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar–Sechura (Peru). *Journal of Geochemical Exploration* 107 (2010) 136–145.
- [52] Aurélien GOUZY et Géraldine DUCOS. La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement. *Air Pur* N° 75 - Deuxième semestre 2008.
- [53] Christelle Dère. Mobilité et redistribution à long terme des éléments traces métalliques exogènes dans les sols, Application à des Luvisols pollués par 100 ans d'épandage d'eaux usées brutes dans la plaine de Pierrelaye. Thèse de doctorat. l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon France 2006.
- [54] Smain Megateli, Saida Semsari , Michel Couderchet .Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper, and zinc) by *Lemna gibba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (2009) 1774–1780.
- [55] Eugenia Gimeno-Garcia, Vicente Andreu & Rafael Boluda. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, Vol. 92, No. 1, pp. 19-25, 1996.
- [56] Gharbi Tarchouna Lobna. Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen. Thèse de doctorat. Université du Sud Toulon-Var, 2008.
- [57] Zhifan Chen , Ye Zhao , Qiang Li , Jiejuan Qiao, Qing Tian and Xitao Liu. Heavy metal contents and chemical speciations in sewage-irrigated soils from the eastern suburb of Beijing, China. *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol.7 (3&4) : 690- 695 . 2009.
- [58] Pedro Tume, Jaume Bech, Lluís Longan, Lu'is Tume, Ferran Reverterd, Bernardo Sepulveda. Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *ecological engineering* 27 (2006) 145–152.
- [59] Carole DELMAS-GADRAS, influence des conditions physicochimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier, Thèse de doctorat, Université de PAU ET DE PAYS DE L'ADOUR, décembre 2000.
- [60] Jacques Poey, Claude Philibert. Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires*, mai/juin 2000. N ° 323.

- [61] Lydia Leleyter , Fabienne Baraud. Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *C. R. Geoscience* 337 (2005) 571–579.
- [62] Gunnar F. Nordberg. Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicology and applied pharmacology* 238 (2009) 192-200.
- [63] P. Andujar, L. Bensefa - Colas, A. Descatha. Intoxication aiguë et chronique au cadmium. *La revue de médecine interne* 31(2010) 107-115.
- [64] Gerald C. lalor. Review of cadmium transfers from soil to human its health effects in the Jamaican environment. *Science of the total environment* 400 (2008) 162-172.
- [65] Rémi Feuillade. Mesure de métaux lourds au centre de Limoges -site de la Place d'Aine(87) . LIMAIR – La Surveillance de l'Air en Limousin. 21 février au 18 mars 2005 .
- [66] Doug Panagapko. Le cadmium. *Annuaire des minéraux du CANADA* 2007.
- [67] Kamaleshwar P Singh, Ragini Kumari, Christina Pevey, Desiree Jackson, James W. DuMond. Long duration exposure to cadmium leads to increased cell survival, decreased DNA repair capacity, and genomic instability in mouse testicular Leydig cells. *Cancer Letters* 279 (2009) 84–92.
- [68] Lars Järup , Agneta Åkesson . Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology* 238 (2009) 201–208.
- [69] Marisela M'endez-Armenta , Camilo R'ios . Cadmium neurotoxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 23 (2007) 350–358.
- [70] Mehmet Yaman. The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Biochemistry* 339 (2005) 1–8.
- [71] R. Garnier. Toxicité du Plomb et de ses dérivés. *EMC- Toxicology Pathology* 2 (2005) 67-88.
- [72] Gharbi Tarchouna Lobna. Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen. Thèse de doctorat. Université du Sud Toulon-Var décembre 2008.
- [73] A. Faure, L.Mathon, J.C. Poupelin, B. Allaouchiche, D.Chassard. Intoxication aiguë au sulfate de cuivre. *Annales Françaises d'Anesthésie et de la Réanimation* 22(2003) 557-559.
- [74] E. Denkhaus , K. Salnikow. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42 (2002) 35–56.

- [75] Donna J. Sivulka , Steven K. Seilkop. Reconstruction of historical exposures in the US nickel alloy industry and the implications for carcinogenic hazard and risk assessments. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53 (2009) 174–185.
- [76] N. Bonnard, M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, P. Serre) avec la participation de C. De-Lentdecker. Nickel et ses oxydes. Fiche toxicologique. Services techniques et médicaux de l'INRS édition 2009.
- [77] Zhimei Suna, Pei Liang , Qiong Ding , Jing Cao. Determination of trace nickel in water samples by cloud point extraction preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 943–946.
- [78] Arsenic. Recognized Treatment Techniques For Meeting Drinking Water regulations For The Reduction Of Arsenic From Drinking Water Supplies Using Point-of-Use/Point-of-Entry Devices And Systems Technical application bulletin. National Headquarters & Laboratory. Water Quality Association. USA.03/05.
- [79] C. Gourier-Fréry, N. Fréry. Aluminium. *EMC-Toxicologie Pathologie* 1 (2004) 79–95.
- [80] J.F. Thomassin, S.Touze. Ph. Baranger, Ph.Freyssinet. Le mercure et ses composés Comportement dans les sols, les eaux, et les boues de sédiments. Rapport final BRGM/RP-51890-FR. Juin 2003.
- [81] K.BEAUGELIN SEILLER, O. SIMON. Fiche radionucléide Mercure 203 et environnement. Dircetion de l'environnement et de l'intervention- service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN Mai 2004.
- [82] Xavier FAÏN. Soixante Années d'évolution des concentrations atmosphériques en Mercure élémentaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du GROENLAND. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier (Grenoble 1) France, novembre 2007.
- [83] John N. HATHCOCK, Ph. D. From : Vitamin and mineral safety. 2nd edition. Concil for Responsible Nutrition (CRN) 2004.
- [84] SELENIUM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology Septembre 2003.
- [85] Sétra. La pollution des sols et des végétaux à proximité des routes Les éléments traces métalliques (ETM). Service d'études techniques des routes et autoroutes (Sétra) décembre 2004.
- [86] Antoine Montiel. Traitements de potabilisation et assurance qualité des eaux de consommation humaine. *Revue Française des Laboratoires* N° 364 juin 2004.
- [87] Arsenic in Drinking Water. Environmental fact sheet. NEW HAMSPHIRE DEPARTMENT OF ENVIRENMENTAL SERVICES. WD-WSEB-3-2, 2006.

- [88] The drop on water: Selenium. Nova Scotia Environment 03/ 2008.
- [89] Drinking Water: Uranium. G1569. University of Nebraska Lincoln Extension. Novembre 2008.
- [90] Uranium. Argonne National Laboratory, EVS. Human Health Fact Sheet, August 2005
- [91] Michel Demange. Les minéraux des roches caractères optiques – composition chimique – gisements. Édition ISBN : 978-2-35671-016-1, Paris 2009.
- [92] Norbert BROLL. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation. l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg. PE 1 080.
- [93] Henri PAQUETON, Jacky RUSTE. Microscopie électronique à balayage, Images, applications et développements, Techniques de l'Ingénieur. P866.
- [94] Jean-Louis DAUDON. Thermogravimétrie. Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation. P 1 260
- [95] Gilot, R. Guiraud. Cinétique et catalyse hétérogènes, la théorie en 100 pages, la réalité en 100 exercices. Ed.Ellipses, 2004.
- [96] Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Technique de l'Ingénieur P1050.
- [97] P. Nguyen, « Optimisation du catalyseur supporté sur α -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie ». Thèse de Doctorat. Université de Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.
- [98] Chafika MEZITI. Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile. Mémoire de Magister. Université A. Mira Bejaia 2009.
- [99] Yassine BOUNOURI. Contribution à l'étude d'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences. Mémoire de Magister. Université A. Mira Bejaia 2010.
- [100] Bénédicte ROUSSET TOURNIER. Transferts par capillarité et évaporation dans des roches - rôle des structures de porosité. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur – Strasbourg I. juillet 2001.
- [101] Sophie LAUTRETTE. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGES, Novembre 2004.
- [102] M. Denney, B. Thomas, « Analyse chimique quantitative », Ed. De Boeck (1995).

[103] M. Pinta, « Spectrométrie d'absorption atomique, application à l'analyse chimique », Ed .MASSON 1980.

[104] Jacques VANDEGANS, Anne-Marie de KERSABIEC, Michel HOENIG. Spectrométrie d'absorption atomique. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation. PE 2 825.

[105] Stéphane AUDRY. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse de doctorat. Université BORDEAUX I France, Octobre 2003.

[106] Fatima-Zohra Afri-Mehennaoui , Leila Salhi , Naziha Zerief & Smail Mehennaoui. Niveau de contamination par les éléments traces métalliques (ETM), des sédiments des oueds Rhumel et Sakiet Roum, dans la zone industrielle et à Constantine (Algérie). Colloque international Environnement et transports dans des contextes différents. Ghardaïa- Algérie, 16-18 fév. 2009. Actes, ENP ed., Alger, p. 181-187.

[107] Denis BAIZE, Nicolas SABY et William DESLAIS. Teneurs en huit éléments en traces (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn) dans les sols agricoles en France Résultats d'une collecte de données à l'échelon national. ADEME – INRA – GIS Sol 26 Janvier 2007.

[108] Florence CHARNAY. Compostage des déchets urbains dans les Pays en Développement : élaboration d'une démarche méthodologique pour une production pérenne de compost. Thèse de Doctorat. Université de LIMOGES France, octobre 2005.

[109] Pierre-Luc DUPONT, Christophe GALVEZ, Nathalie LE GRAND et Pascal KALUZNY. Intérêt de l'ICP-MS pour l'analyse des ultratrace dans l'industrie électronique. FICHE D'APPLICATION. SPECTRA ANALYSE n° 267 • Avril - Mai 2009.

[110] Maria I.G. Severo, Arno H. de Oliveira, Marie F.G. Loustalot, Clemente G. Carneiro, Pedro A.O. Mangabeira, Lise Labejof, Marilza P. Almeida, and Maria Adelaide R.V. Veado. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) as a Tool for Environment Biomonitoring. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, vol. 17, no. 1, Marc,o, 2004.

[111] Manuel Richard. Analyse de la composition élémentaire de *Pecten maximus* par HR-ICP-MS Element 2 : développements méthodologiques et interprétations écologiques. Thèse de Doctorat. Université de BREST, Septembre 2009.

[112] YUKIYO FUJISHIMA, KAZUMASA UEDA, MASAHIRO MARUO, EIICHIRO NAKAYAMA, CHIKAKO TOKUTOME3, HIROSHI HASEGAWA3, MASAKAZU MATSUI and YOSHIKI SOHRIN. Distribution of Trace Bioelements in the Subarctic NorthPacific Ocean and the Bering Sea (the R/V Hakuho Maru Cruise KH-97-2). Journal of Oceanography, Vol. 57, pp. 261 to 273, 2001.

[113] AURÈLE PARRIAUX. The analysis of low concentration mineral traces: a new tool to determine the origin of water and its pollution. Hydrochemistry (Proceedings of the Rabat Symposium, April 1997) IAHS Publ. no. 244, 1997.

[114] Hualin XIE, Xidu NIE. Determination of Trace Impurities in High-Purity Cadmium by High- Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Analytical Sciences. VOL. 22 (2006) pp.1371-1374.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Ressources et production des phosphates dans les principaux pays du monde.

CHAPITRE II

Tableau II.1: Utilisation des métaux dans l'industrie.

Tableau II.2 : Normes et toxicité de quelques éléments traces.

Tableau II.3 : Normes de quelques éléments traces dans les eaux de boisson.

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Série d'échantillons de phosphate étudiés.

Tableau III.2 : Granulométrie par tamisage du phosphate brut.

Tableau III.3: Réactifs utilisés pour la flottation inverse du minerai de phosphate.

Tableau III.4: Espèces minérales existantes dans les échantillons étudiés.

Tableau III.5 : Position et identification des bandes par IR des échantillons étudiés.

Tableau III.6 surface spécifique des différents phosphates étudiés.

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Absorbances des étalons du (Cd) préparés.

Tableau IV.2: Résultats du dosage du Cd dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.3: Absorbances des étalons du (Cu) préparés.

Tableau IV.4: Résultats du dosage de Cu dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.5: Absorbances des étalons du (Pb) préparés.

Tableau IV.6: Résultats du dosage de Pb dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.7: Absorbances des étalons du (Sr) préparés.

Tableau IV.8: Résultats du dosage de Sr dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.9: Absorbances des étalons du (Ni) préparés.

Tableau IV.10: Résultats du dosage de Ni dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.11: Absorbances des étalons du (Cr) préparés.

Tableau IV.12: Résultats du dosage de Cr dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.13: Absorbances des étalons du Co préparés.

Tableau IV.14: Résultats du dosage de Co dans les différents échantillons étudiés.

Tableau IV.15: Analyses des éléments traces obtenues par SAA des échantillons de phosphate étudiés.

Tableau IV.16: Résultats des analyses par HR-ICP-MS des différents types de phosphate.

ANNEXE 1

SCHEMAS DE TRAITEMENT DES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK

1. Atelier de débouillage

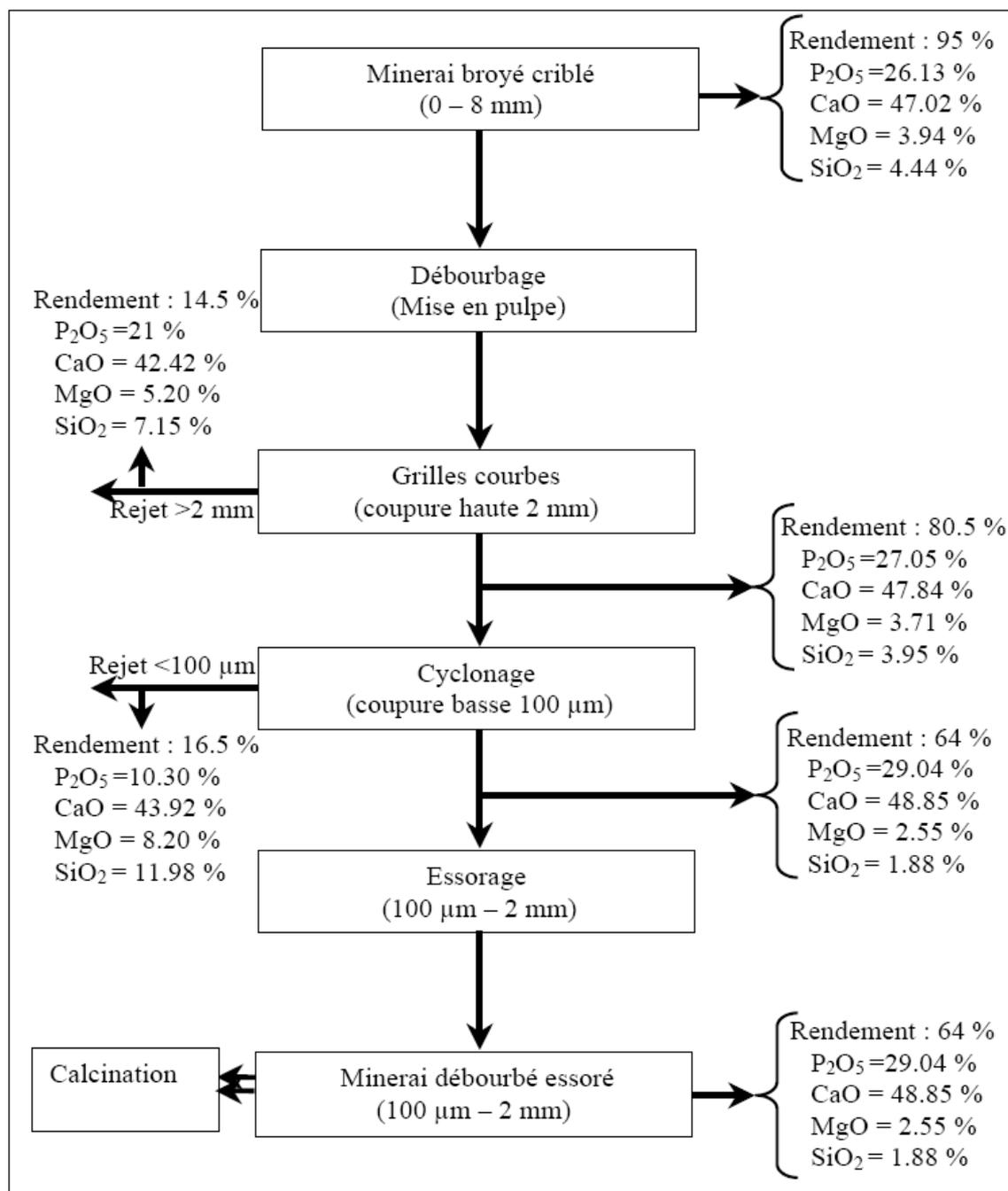


Figure 1. Schéma de traitement du minerai de Jebel Onk par voie humide (atelier de débouillage).

2. Atelier de calcination - lavage

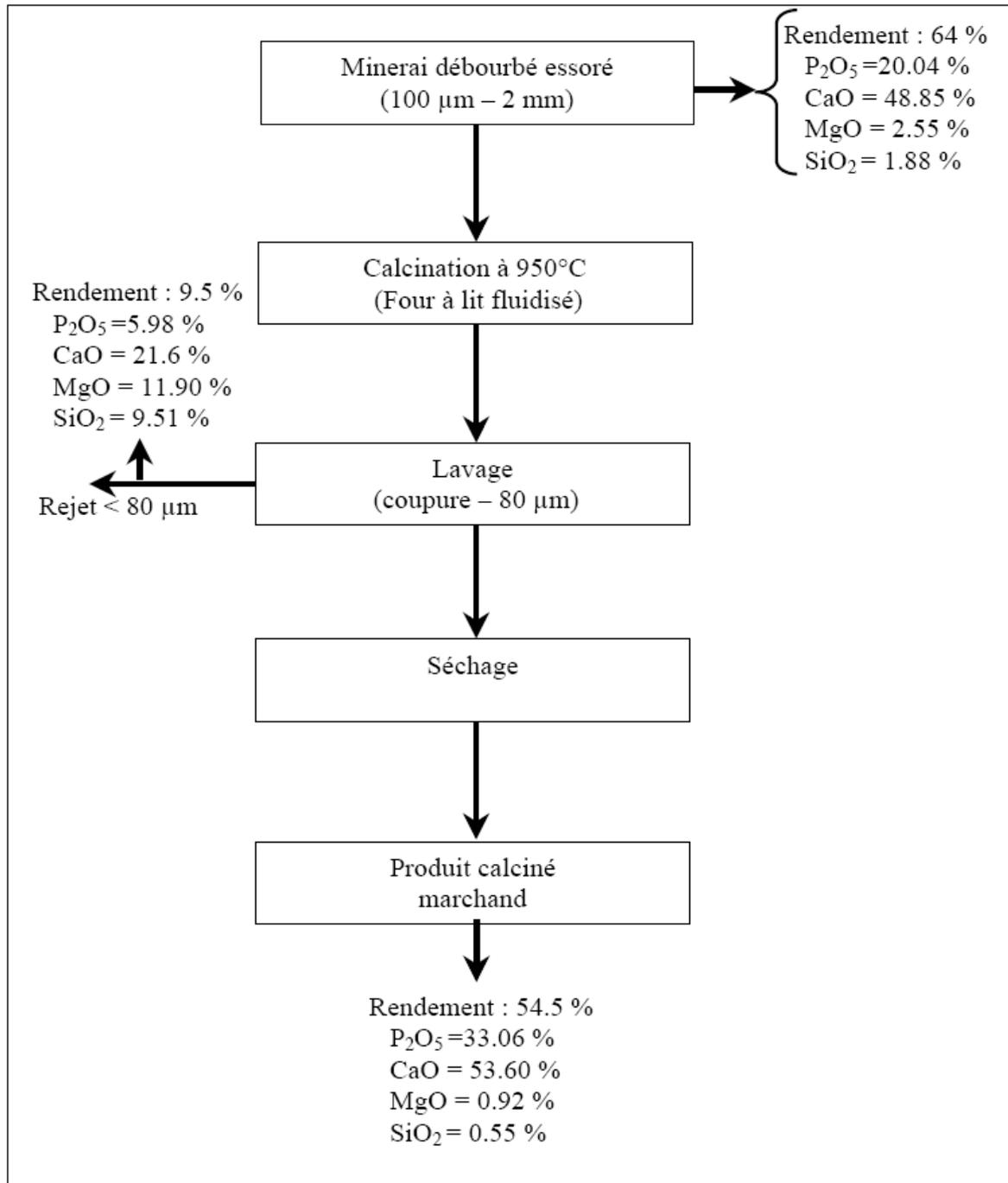


Figure 2. Schéma de traitement du minerai de Djebel Onk par voie humide (atelier de calcination - lavage).

ANNEXE 2

PRINCIPES DE QUELQUES METHODES D'ANALYSE UTILISEES

1. Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet une identification précise des minéraux, Cette méthode demeure indispensable dans le cas de roches et de minéraux à grain très fin. Toutefois, son emploi peut être difficile lorsque la roche comprend de nombreux minéraux .

Un diffractogramme est l'ensemble des réflexions de rayons qu'il est possible d'obtenir à partir d'un cristal en exposant successivement tous ses plans réticulaires à un faisceau incident de rayons X. La position des maxima de diffraction (pics) ainsi que leur intensité permet d'identifier la structure cristalline de l'échantillon analysé. Dans un mélange de composants, chaque substance produit son diffractogramme indépendamment des autres .

L'appareil utilisé est un diffractomètre X automatique. Il comprend un générateur de rayons X, un goniomètre et un détecteur. Le détecteur porté sur un goniomètre de grande précision est positionné suivant un angle de 2θ , par rapport au rayon incident. Il enregistre les diffractions suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

λ : longueur d'onde du tube émetteur,

d : distance inter réticulaire

θ : angle de diffraction

2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

3. 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.

3.1. 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.

A 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 six types d'isothermes d'adsorption **figure 3**.

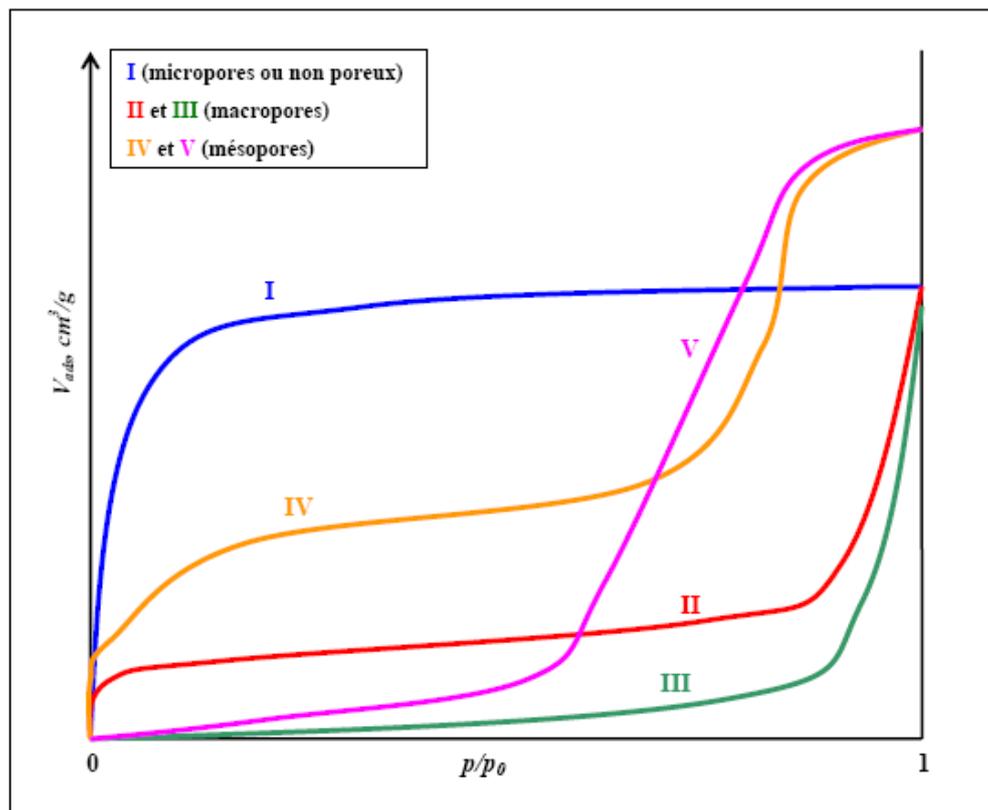


Figure 3. Les différents types d'isotherme de la classification de l'IUPAC.

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 4** :

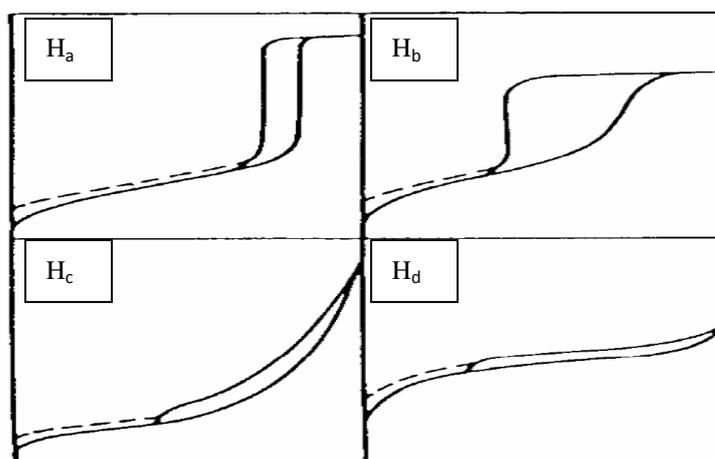


Figure 4 : différent types d'hystérésis.

- 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.

3.2. 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 cm³/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 :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{R \cdot T}\right)$$

R étant la constante des gaz parfaits et T 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 .

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

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

$$S_{BET} = 4,356 V_m$$

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHOSPHATES NATURELS- PHOSPHATES DE DJEBEL ONK	
I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES PHOSPHATES NATURELS	3
I.1.1. Les apatites	3
I.1.2. Les minéraux de la gangue	4
I.1.3. Principales caractéristiques des phosphates naturels.....	5
I.1.3.1. Pétrographie des phosphates	5
I.1.3.2. Morphologie des phosphates.....	5
I.1.3.3. Chimie des phosphates.....	6
I.1.4. Industrie des phosphates	7
I.1.5. Domaines d'utilisation des phosphates.....	8
I.1.6. Qualité des produits marchands.....	9
I.1.7. Enrichissement des phosphates naturels.....	9
I.1.7.1. Techniques d'enrichissement des phosphates.....	11
I.1.7.1.1. Fragmentation	11
I.1.7.1.2. Débourage	12
I.1.7.1.3. Séparation granulométrique.....	12
I.1.7.1.4. Le séchage	12
I.1.7.1.5. Séparation électrostatique	12
I.1.7.1.6. Séparation magnétique	13
I.1.7.1.7. La calcination	13
I.1.7.1.8. La flottation	14
I.1.7.1.8.1. Principe de la flottation	14
I.1.7.1.8.2. Paramètres influençant la flottation.....	16
I.2. APERÇU SUR LES PHOSPHATES ALGÉRIENS	17
I.2.1. Présentation des phosphates de Djebel-Onk.....	18
I.2.1.1 Aperçu historique.....	18
I.2.1.2. Situation géographique	19
I.2.1.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk.....	19

I.2.2. Procédés de traitement des phosphates de Djebel-Onk	20
I.2.2.1. Préparation mécanique des échantillons	20
I.2.2.2. Traitement par voie humide	21
I.2.2.3. Traitement par voie sèche	22
I.2.3. Production des concentrés marchands	22
CHAPITRE II : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ÉLÉMENTS EN TRACES	
II.1. GÉNÉRALITÉS	23
II.1.1. Définition	23
II.2. PARTICULARITÉS DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES	23
II.3. UTILISATION DES ÉLÉMENTS EN TRACES DANS L'INDUSTRIE	24
II.4. UTILITÉ DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES DANS LES MILIEUX AGRICOLES	26
II.5. IMPACT DES ÉLÉMENTS TRACES SUR L'ENVIRONNEMENT	27
II.5.1. Paramètres influençant l'accumulation des éléments traces dans le sol	28
II.5.1. Toxicologie des éléments traces métalliques	29
II.5.2. Toxicité et normes des principaux éléments étudiés	30
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DU MINÉRAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK	
III.1. INTRODUCTION	34
III.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	34
III.2.1. Échantillons PB, PFF, PFI, PFG	35
III.2.2. Échantillons PC et PD	37
III.2.3. Échantillons CPF et RPF	37
III.3. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS	41
III.3.1. Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)	41
III.3.2. Observations au microscope électronique à balayage (MEB)	44
III.3.3. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	54
III.3.4. Analyses thermiques par ATG-ATD	57
III.3.5. Caractérisation texturale par la méthode de BET	60
III.3.5.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K	60
III.3.5.2. Mesure de la surface spécifique	64

**CHAPITRE IV : ÉTUDE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LE PHOSPHATE DE
DJEBEL ONK**

IV.1. INTRODUCTION	66
IV.2. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA).....	66
IV.2.1. Protocole expérimental	67
IV.2.2. Mise en solution des différents Échantillons de phosphate	67
IV.2.3. Analyse des Éléments traces	68
IV.2.3.1. Dosage du cadmium (Cd)	68
IV.2.3.2. Dosage du cuivre (Cu)	69
IV.2.3.3. Dosage du plomb (Pb).....	70
IV.2.3.4. Dosage du Strontium (Sr)	71
IV.2.3.5. Dosage du nickel (Ni)	72
IV.2.3.6. Dosage du chrome (Cr)	73
IV.2.3.7. Dosage du cobalt (Co).....	74
IV.3. ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE COUPLEE A UN PLASMA (ICP-MS)	76
IV.3.1. Principe de la méthode ICP-MS	77
IV.3.1.1. Analyse en phase liquide.....	77
IV.3.2. Résultats et discussion	79
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	85
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87