



Mémoire de Master

Présenté par :

- CHEKROUN Baya
- BOUAOUINA Kenza

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

Spécialité : Analyses

Thème :

Caractérisation granulo-chimique et minéralogique du
minéral de phosphate de Bled El Hadba

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BARKA Fatiha	Chimie	Présidente
Mme BENKHOUDJA ZAHRA	Chimie	Examinatrice
Melle HAMOUDI Souaad	Chimie	Examinatrice
Mr BEZZI A/Nacer	Chimie	Encadreur

2015-2016

Remerciement

En premier lieu, nous remercions DIEU le tous puissant pour son aide, de nous avoir donné la volonté, courage et patience pour accomplir ce modeste travail.

Notre gratitude et profonde reconnaissance s'adressent à notre promoteur Mr. BEZZI Abd Nacer pour avoir accepté de nous encadrer ainsi que pour la confiance et le grand soutien, pour le temps qu'il nous a consacré toutes les fois que cela était nécessaire, pour ses remarques bienveillantes et son orientation, pour ses conseils précieux qu'il nous a prodigué tout le long de notre travail, et pour son aide.

Aux membres du jury pour l'honneur qu'elles nous ont accordé en jugeant ce travail, notamment :

M^{me} BARKA Fatiha d'avoir accepté de présider le jury ;

M^{me} BEN KHOUDJA Zahra et M^{elle} HAMOUDI Souad qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nos vifs remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et nos amis(es) qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider tout au long des années.

Un grand Merci à tous ceux qui ont contribué près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail, ils trouvent ici l'expression de nos sincères reconnaissances.

Dédicace

*Je dédie cet humble travail à toutes personnes ayant le succès comme objectif
dans leur vie*

*À la mémoire de mes chers grands parents, de mon oncle qui sont dignes de ma
gratitude et mon estime*

À tous ceux qui me sont chères

*Aux prunelles de mes yeux, mes chères parents qui m'ont toujours soutenu
pendant toutes mes études, en témoignage d'affection et de profonde
reconnaissances envers eux, et aux quel je ne rendrai jamais assez*

*Je n'aurais pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le soutien
permanent de mes chères sœurs Sarah, Hina et Zahra, et de mon frère Amirouche
qui ont eu à supporter mes exigences*

*À mes chères cousins Tahar, Youcef, Amel et mes adorables neveux Ayoub et
Abd Raouf*

À ma copine et sœur Baya

À tous mes amis

À toute la promotion Master II analyses

KENZA

Dédicace

A ma mère,

*Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.
Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je
te porte.*

*En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices
et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.*

A mon père,

*L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne le plus digne de mon
estime et de mon respect.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu te préserve et te
procure santé et longue vie.*

A mes chers frères Rabah, Arab, Massinissa Et Walid,

A mes chères sœurs Karima Et Samia,

A mes belles sœur Nacima Et Dalila,

A mes tantes Saliha Et Zira

A mes oncles Kader pais a son âme et Malek,

A mes neveux Hocine, Younes, Aymen, Yacine Et Zakaria,

A Achour Nouri pour son aide et son soutien,

A ma famille,

A ma copine et sœur Kenza,

A mes amis notamment Lynda, Rosa, Hakima, Khadidja et Serena

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études,

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer,

A toute la promotion Master II analyses.

Baya

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHOSPHATES NATURELS	
I.1. Généralités sur les phosphates naturels.....	3
I.1.1. Origine du gisement de phosphate.....	3
I.1.1.1. Origine ignée.....	3
I.1.1.2. Origine sédimentaire.....	3
I.1.1.3. Origine guano.....	4
I.1.2. Les apatites	4
I.1.3. Minéraux de la gangue	5
I.1.4. Principales caractéristiques des phosphates naturels.....	6
I.1.4.1. Pétrographie des phosphates.....	6
I.1.4.2. Morphologie des phosphates.....	6
I.1.4.3. Chimie des phosphates.....	7
I.1.5. Production mondiale des phosphates.....	8
I.1.6. Domaines d'utilisation des phosphates.....	8
I.1.7. Qualité du phosphate	8
I.1.8. Enrichissement des phosphates naturels.....	10
I.1.8.1. Techniques d'enrichissement des phosphates	10
I.1.8.1.1. Fragmentation	10
I.1.8.1.2. Débourbage	11
I.1.8.1.3. Séparation granulométrique	11
I.1.8.1.4. Séchage.....	11
I.1.8.1.5. Séparation électrostatique.....	11
I.1.8.1.6. Séparation magnétique.....	11
I.1.8.1.7. Traitement chimique	12
I.1.8.1.8. Traitement par flottation.....	12
I.1.8.1.9. Traitement thermique	13

Chapitre II : APERÇU SUR LES PHOSPHATES NATURELS ALGERIEN

II.1. Les phosphates naturels de Djebel Onk	15
II.2. Le gisement de Bled El Hadba	16
II.2.1. Présentation de la couche phosphatée	16
II.2.1.1. La couche sommitale de phosphate carbonatée	16
II.2.1.2. La couche principale de phosphate carbonatée	16
II.2.1.3. La couche basale de phosphate carbonatée	17
II.3. Procédés de traitement du minerai	18
II.3.1. Présentation mécanique	18
II.3.2. Traitement par voie humide	20
II.3.3. Enrichissement par voie sèche	23

Chapitre III : APERÇU SUR LES ELEMENTS EN TRACES

III.1. Généralités sur les éléments en trace	25
III.2. Sources des éléments traces métalliques dans l'environnement	25
III.3. Propriétés physico-chimique des éléments traces métalliques	26
III. 4. Toxicité des éléments traces métalliques	27
III. 4. 1. Effet de la toxicité sur les êtres humains	27
III. 4. 2. Effet des éléments en traces métalliques sur l'agriculture	28
III.5. Contamination du sol par les éléments traces métalliques	28
III. 5. 1. Contamination des sols agricoles	29
III. 5. 2. Contamination des sols voisins des activités minières	30
III.6. Impacte des éléments traces métalliques sur l'environnement	31
III. 7. Intérêt des éléments traces métalliques dans le domaine industriel	31
III. 8. Teneurs réglementaires en éléments traces métalliques pour des phosphates naturels de qualité	33

Chapitre IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE PHOSPHATES BRUTS DU GISEMENT DE BLED EL HADBA

IV.1. Introduction	34
IV.2. Préparation des échantillons	34
IV.3. Caractérisation des échantillons	37
IV.3.1. Classement dimensionnel par tamisage	37
IV.3.2. Analyses chimiques par Gravimétrie	41
IV.3.3. Analyse minéralogique par Diffraction des Rayons X (DRX)	47
IV.3.4. Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	52
IV.3.5. Spectrométrie Infrarouge a Transformée de Fourier (FT-IR)	59

CHAPITRE V: ETUDE ET ANALYSES DES ELEMENTS EN TRACES

V.1. Introduction	63
V.2. Analyse des éléments en traces par Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)	64
CONCLUSION GENERALE	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

GLOSSAIRE

Aérosol : Est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique donnée en suspension dans un milieu gazeux.

Ankérite : Formule chimique : $\text{Ca,Mg,Fe (CO}_3)_2$.

Attrition : Opération visant à détacher les particules fines qui adhèrent aux grosses particules et à nettoyer les particules de la couche de contaminants qui les enrobent par friction des particules les unes contre les autres.

Bioclaste : Restes des squelettes internes et externes des êtres vivants.

Calcite : Formule chimique : CaCO_3 .

Concentré : Produit obtenu à la sortie d'un procédé minéralogique comportant la portion enrichie.

Coprolithe : du grec *kopros* « excrément », et *lithos* « pierre » : excrément fossilisé.

Débourbage : Malaxage du mélange phosphaté provenant du débourbeur afin de le préparer au criblage et de le débarrasser de quelques impuretés.

Dolomite : Formule chimique : $\text{CaMg(CO}_3)_2$.

Enrichissement : Traitement des minerais ayant pour objet d'améliorer leurs teneurs en éléments utiles.

Feldspaths : Minéraux les plus abondants de l'écorce terrestre, dont ils contiennent la majeure partie de l'aluminium, la quasi-totalité du sodium et du potassium, une grande partie du calcium et du silicium, de formule chimique $(\text{Na, Ca}) [\text{Al (Si,Al) Si}_2\text{O}_8]$.

Gisement : C'est une concentration de minéral ou de minerais dans le sol ou le sous-sol.

Intraclastes : Débris de taille inférieure à 2 mm de calcaire issus d'une roche préexistante ou d'un sédiment pénécontemporain plus au moins consolidé et remanié.

Kaolin : Argile blanche composé de silicate d'Aluminium.

Métallophile : Se dit d'une *plante* qui pousse préférentiellement ou exclusivement sur un sol riche en un métal donné

Minerai : Désigne une roche, un minéral ou une association de minéraux contenant un ou plusieurs éléments chimiques utiles en teneurs suffisamment importantes pour permettre leur exploitation.

Mousse : C'est un milieu complexe constitué d'un matériau solide ou liquide intimement mêlé au gaz.

Oolithe : Élément carbonaté qui montre autour d'un noyau de couches concentriques de très fin cristaux de calcite, de taille de la classe des arénites.

Pellet : Composé généralement d'éléments ovoïdes, sans structure interne de taille très fine.

Pétrographie : Science ayant pour objet l'étude de la composition chimique et minéralogique des roches et des minéraux ainsi que leur formation.

Phospharénite : Phosphatite formée de grains de phosphate très fins.

Phospharudites : Phosphatite formée de plus de 50% de phosphate de taille supérieure à 2 mm.

Syénite néphélinique : Roche ignée constituée principalement de feldspaths alcalin et sodique ainsi que de la néphélinie.

Toxicité aiguë : Concerne les effets nocifs provoqués par une seule exposition à une forte dose de métal lourd de caractère plutôt accidentel (de courte durée).

Toxicité chronique : Désigne les effets nocifs dus à une exposition répétée. C'est l'accumulation de petites doses dans le corps qui provoque à long terme des effets indésirables.

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie dispose d'un sous-sol très riche en ressources minérales telles que les hydrocarbures, les argiles et les phosphates. En effet, la région de Djebel Onk située à Tébessa renferme plus de deux milliards de tonnes de réserves répartie sur différents gisements dont celui dénommé Bled El Hadba qui fait l'objet de notre étude [1].

Les minerais des phosphates naturels contiennent, en plus des éléments majeurs : éléments apatitiques et ceux de la gangue (dolomite, calcite, gypse, silicates, ...), des éléments en traces qui jouent un grand rôle dans leur exploitation. Parmi ces éléments certains s'avèrent indispensables à l'activité biologique à des concentrations raisonnables. A l'inverse d'autres éléments, tels que le plomb (Pb), le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et l'arsenic (As) sont considérés particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes, ainsi que pour l'homme.

L'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique qui absorbe environ 90 % de la production des concentrés de phosphate impose des exigences de qualité à ces concentrés de phosphate qui sont influencés par la présence de ces éléments et par d'autres impuretés également telles que la matière organique et les métaux lourds [2].

Ainsi, dans le cadre de notre travail nous nous sommes intéressés à étudier les caractéristiques granulométriques, chimiques et minéralogiques portant sur les trois sous couches de phosphates que renferme le faisceau phosphaté du gisement de Bled El Hadba (sommitale, principale et basale). L'objectif fixé est d'identifier qualitativement et quantitativement les compositions chimiques et minéralogiques des éléments majeurs et en traces en fonction des fractions granulométriques, par sous couches de phosphates de façon à orienter et proposer un schéma de traitement le plus approprié et permettre à l'entreprise d'exploitation de ce matériau « SOMIPHOS » de diversifier sa gamme de production. L'étude devrait permettre une nouvelle approche aussi bien du point de vue économique qu'environnementale.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes physico-chimique d'analyses :

- La granulométrie (classement dimensionnel) par tamisage.

- La composition minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).
- La spectrométrie infrarouge (IR-TF).
- La composition chimique en éléments traces par la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

Le mémoire est composé de cinq chapitres bien distincts organisés de la manière suivante

- Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les phosphates naturels.
- Chapitre II : Aperçu sur les phosphates naturels de Djebel Onk.
- Chapitre III : Aperçu sur les éléments en traces.
- Chapitres IV : Préparation et caractérisation des échantillons de phosphate bruts du gisement de Bled El Hadba.
- Chapitre V : Etude et analyses des éléments en traces.

Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PHOSPHATES NATURELS

I. 1. GENERALITES SUR LES PHOSPHATES NATURELS

Phosphate naturel est un terme qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant essentiellement des minéraux phosphatés d'origines diverses [2, 3]. On distingue trois classes de phosphates : Fe-Al phosphate, Ca-Fe-Al phosphate et Ca phosphate [4].

Les phosphates naturels sont formés par l'association d'ion métallique avec l'ion phosphaté [2, 5]. Ils comprennent plus de 200 espèces minérales phosphatées [2, 5, 6].

Les dépôts de phosphates se produisent dans le cadre géologique sous forme de gisement ignés, sédimentaire ou guano. Cependant, le phosphate est abondant à 85% dans les roches sédimentaires [6]. Et ce type de gisement comporte en majeure partie des phosphates de calcium appelés apatites [5] qui sont considérés la source primaire de phosphate dans le monde. Néanmoins, ils comportent d'autres minéraux accessoires appelés gangue [5, 3, 7].

I.1.1. ORIGINE DU GISEMENT DE PHOSPHATE

Les phosphates se répartissent en trois types selon leurs origine géologique : ignée, sédimentaire et guano.

I.1.1.1. ORIGINE IGNEE

Elle résulte de la cristallisation d'un magma en fusion [8]. On cite deux classes : roche ignée extrusive (dite volcanique) et roche ignée intrusive (dite plutonique).

Ce type de phosphate fournit 10 à 20 % de la production mondiale en phosphates [3, 9]. Elles sont associées à des intrusions alcalines [10]. Les principaux minéraux de la gangue sont les sulfures, et les carbonates. Il s'agit principalement de syénites néphéliniques à cœur de carbonates, et des gisements d'apatite [10, 11].

I.1.1.2. ORIGINE SEDIMENTAIRE

Les roches sédimentaires sont formées par l'érosion, le transport puis le dépôt des minéraux en surface à faibles profondeurs [9] sous de faibles températures et pression de la terre à partir de l'eau, du vent et de la glace [12]. Le plus important dépôt est en milieu

aquatique dans les bassins sédimentaires [8]. Elles fournissent environ 80 à 90% de la production mondiale en phosphates naturels. Elles se caractérisent par leur composition chimique et par des formes physiques variées. Elles se trouvent en couches épaisses relativement horizontales et peu profondes. Les phosphates d'origine sédimentaire sont les apatites, essentiellement de type fluoroapatite carbonatée appelée francolite [3].

I.1.1.3. ORIGINE GUANO

Ce type de gisement produit environ 2 à 3% de phosphates naturels [11]. Sous l'influence des pluies acides, l'acide phosphorique des excréments d'oiseaux attaque les calcaires et forme des dépôts de phosphate de calcium. Les réserves de ce type sont presque épuisées ou ne sont pas exploitées pour des raisons environnementales [10]. La figure 1 présente la répartition des gisements de phosphate dans le monde :



Figure 1. Répartition mondiale des gisements de phosphates [10].

I.1.2. LES APATITES

L'apatite est le phosphate le plus répandu sur terre, c'est également le constituant principal des dents et des os [2, 13]. Les apatites sont des phosphates de calcium comportant du fluor, du chlore et des hydroxyles [2]. Ils ont pour formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, avec :

Me : Cation bivalent métallique (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , ...);

XO_4 : Groupement anionique (X : P, Si, V, ...);

Y : Anion monovalent (F^- , OH^- , Cl^- , ...).

Les apatites sont peu solubles, et ont une structure hexagonale très stable ce qui leur donne la propriété d'accepter d'autres substitutions, elles appartiennent au groupe d'espace P6/m .

La fluoroapatite est la plus abondante dans les gisements ignés, volcaniques et sédimentaires $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [2, 14, 15]. Cependant, on peut substituer F^- par OH^- et Cl^- . De plus, les ions complexés AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} peuvent remplacer PO_4^{3-} et un grand nombre de cation métallique comme K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , et des ions trivalents tels que les éléments des terres rares substitués à Ca^{2+} . En effet, les apatites sont capables d'inclure la moitié des éléments du tableau périodique dans sa structure [15]. Mais la plus importante de ces substitutions est le remplacement partiel de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} qui entraîne généralement l'introduction d'ions F^- supplémentaires et la substitution partielle de Ca^{2+} par Na^+ , Mg^{2+} accompagnant Na^+ [16].

I.1.3. MINERAUX DE LA GANGUE

La fraction non phosphatée est appelée "gangue". Elle est associée aux éléments phosphatés et elle est dite exogangue lorsqu'elle est en surface des grains de phosphate ou endogangue lorsqu'elle est incluse dans ces grains [2].

Les minéraux qui constituent la gangue phosphatée sont généralement :

- Silice : Le quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$),... etc.
- Silicates : Sous forme d'argile soit silicate de fer, d'aluminium ou de magnésium (kaolin, montmorillonite, ...);
- Carbonates d'alcalino-terreux : (calcite, dolomite, ankérite, ...);
- Hydrate d'oxyde de fer et d'aluminium (FeO_3 , ...);
- Matières organiques [3-5, 11].

Selon des études antérieures, les gisements sédimentaires sont plus riches en gangue minérale que les gisements ignés [4].

I.1.4. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PHOSPHATES NATURELS

I.1.4.1. PETROGRAPHIE

Les phosphates sont des roches exogènes contenant une quantité plus ou moins élevée en P_2O_5 . Selon la classification minéralogique internationale de 1974, il y en a deux familles de phosphates. La première liée à l'apatite dite "phosphatite", qui se classe selon la présence et la taille des éléments figurés. La deuxième famille des roches est dite "phosphorites" qui se classent suivant le type de minéral, la texture, la structure, la nature de l'exogangue et surtout par sa richesse en P_2O_5 qui doit être supérieure à 18 % [17].

Autrement dit, vu que les phosphates sont des microcristallins (roche sédimentaire), on a recours à deux nomenclatures spécifiques :

- ✓ **Phosphatite:** roches sédimentaires composées en majorité de minéraux de la série de l'apatite.
- ✓ **Phosphorite :** roches sédimentaires composées en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de calcium, d'aluminium et de fer [2].

I.1.4.2. MORPHOLOGIE

Pour nommer les phosphates, on prend en considération la taille et la forme des grains, en attribuant un préfixe caractéristique de leur forme et origine (intra, oo, pel, bio) qui dérivent des mots suivants : intraclaste, oolithe, bioclaste, pellet,...; plus un suffixe identifiant le composé secondaire de la roche et sa taille (rudite, arénite, ...) [5, 17]. Le tableau 1 illustre la classification des phosphates [17] :

Tableau 1. Classification des phosphates.

	1er Préfix	3ème Préfixe	Substantif	Précisions éventuelles	Exogangue
> 10 % éléments figurés	Bio	Phospha	Rudite (0>2 µm)	Bioclastique	✓ Argileuse ✓ Marneuse ✓ Calciteuse ✓ Dolomitique ✓ Silicifié, etc.
	Intra		Arénite (2>0>63 µm)	Oolithique Coprolithique	
	Pel		Lutite (0>63 µm)		
< 10 %	Pel ; Bio	Microphosphatite <10 µm		Bioclastes	
				Coprolithes Intraclastes	

I.1.4.3. CHIMIE

La teneur en phosphate de calcium dans les roches phosphatées est exprimée par l'une des unités suivantes: BPL (bone phosphate of lime) TPL (triphosphate of lime) P_2O_5 (phosphorus pentoxide) P (phosphorus — n'est pas couramment utilisé). La relation entre ces derniers est:

$$80\% (\text{BPL}) = 80\% (\text{TPL}) = 36.6\% (P_2O_5) = 16\% (P) \text{ [11].}$$

Sur le plan géochimique, on rencontre les constituants majeurs : P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc..... Ces éléments sont associés aux principales phases minéralogiques telles que : apatite, argiles, carbonates, silice, ...etc [5].

De même, une gamme d'éléments en traces qui se concentre dans les phases argileuses et phosphatées à savoir :

- Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sc, Sr, V, Zn et Zr (dans les argiles) ;
- Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr (dans les apatites) [5].

I.1.5. PRODUCTION MONDIALE

Le tableau 2 rapporte la production mondiale de phosphates identifiée durant 2012 et 2013 et les pays les plus producteurs de phosphate sont la Chine, les Etats-Unis, le Maroc et le Sahara occidental [18].

De plus, les réserves mondiales se concentrent dans les plateaux continentaux et monts sous-marins dans l'océan Atlantique et l'océan Pacifique. Les ressources mondiales de roches phosphatées sont estimées à plus de 300 milliards de tonnes. Les plus grands gisements de phosphate sont localisés au Maroc et au Sahara occidental [18].

I.1.6. DOMAINES D'UTILISATION

Les phosphates sont utilisés dans plusieurs domaines. Environ 90 % de phosphate dans le monde est consommé dans l'agriculture comme engrais et pour la fabrication de l'acide phosphorique. Le phosphate naturel est également utilisé à des fines industrielles et pour la production de compléments alimentaires pour animaux et de produits alimentaires. Une autre utilisation importante est la fabrication de phosphore élémentaire et de ses dérivés, en particulier le tripolyphosphate de sodium, un composant important des détergents puissants [3, 11]. Il se trouve aussi dans d'autres secteurs, tels que : la pétrochimie, la médecine, la métallurgie et le textile [5].

I.1.7. QUALITE DU PHOSPHATE

Le phosphate naturel joue un rôle très important dans l'industrie des engrais et de l'acide phosphorique. La qualité du phosphate est déterminée par sa teneur en P_2O_5 dans les minerais, les minéraux de la gangue associés et la qualité des impuretés présents, ainsi que par le procédé de traitement que subit le phosphate extrait [19].

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 ; Na₂O, K₂O ; SiO₂ ; Cl ; matières organiques [2, 5].

Tableau 2. Production et réserves mondiales des phosphates naturels [18].

Pays Année	Production des minerais (Mt)		Réserves (Mt)
	2012	2013	
Etats-Unis	30100	32300	1100000
Algérie	1250	1500	2200000
Australie	2600	2600	870000
Brésil	6750	6740	270000
Canada	900	300	2000
Chine	95300	97000	3700000
Égypte	6240	6000	100000
Inde	1260	1270	35000
Iraq	200	350	430000
Israël	3510	3600	13000
Jordanie	6380	7000	130000
Kazakhstan	1600	1600	260000
Mexico	1700	1700	30000
Maroc et Sahara occidentale	28000	28000	50000000
Pérou	3210	3900	820000
Russie	11200	12500	1300000
Arabie Saoudite	3000	3000	211000
Sénégal	1380	920	50000
Afrique du sud	2240	2300	1500000
Syrie	1000	500	1800000
Togo	870	900	30000
Tunisie	2600	4000	100000
Autres pays	5500	5630	520000
Total	217000	224000	67000000

D'après ce tableau, on remarque que la production de l'Algérie occupe la cinquième place à l'échelle africaine.

I.1.8. ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES NATURELS

Pour que les minerais de phosphates soient aptes à une utilisation dans l'industrie des engrais et pour la production d'acide phosphorique, un traitement doit être appliqué. Ce dernier, a pour but de les enrichir en P_2O_5 et d'éliminer la gangue et certains éléments nuisibles tels que les métaux lourds et les matières organiques [1]. Les minerais de phosphates sont rarement suffisamment réactifs pour être utilisés en application directe sur les sols [5, 10]. Le terme "traitement ou enrichissement de minerai" recouvre plusieurs opérations simples ou complexes que peut subir le minerai de phosphate pour devenir un produit commercial et utilisable dans les secteurs appropriés [5].

Le procédé d'enrichissement choisi doit être le moins onéreux possible, il a pour objectif de concentrer les éléments phosphatés et de libérer les constituants minéraux puis séparer au maximum les impuretés libres par un traitement physique soit par voie sèche (attrition et classification granulométrique) ou par voie humide (minerai argileux : débouillage et classification granulométrique). En outre, une étape de flottation est essentielle pour éliminer le quartz et les autres minéraux silicatés présents dans l'exogangue. De plus, la gangue carbonatée est soustraite par calcination en volatilisant aussi les matières organiques [10].

I.1.8.1. TECHNIQUES D'ENRICHISSEMENT DES PHOSPHATES

I.1.8.1.1. FRAGMENTATION

Elle consiste à réduire les dimensions des fragments de la roche exploitée pour libérer les constituants minéralogiques. Elle comprend les étapes suivantes :

a) concassage

Elle consiste à réduire les dimensions des roches phosphatées de minerai jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres en écrasant à sec les morceaux de minerais.

Il existe trois types de concassage :

- Concassage grossier de 400 à 150 mm ;
- Concassage intermédiaire de 150 à 20 mm ;
- Concassage fin de 20 à 10 mm.

b) Broyage

C'est la réduction des morceaux concassés à une dimension plus fine, inférieure à 1 mm. La fragmentation est provoquée par choc et cisaillement lors d'une rotation d'un broyeur.

c) Criblage

C'est une opération de classement dimensionnel des grains, qui se fait sur des surfaces poreuses en laissant passer les grains de dimension inférieure à travers les pores, or que ceux de dimension supérieure restent en surface et évacués séparément.

I.1.8.1.2. DEBOURBAGE

C'est un lavage énergétique en log-waschers et trommels qui vise à nettoyer les éléments phosphatés afin de les débarrasser des fines argileuses [5].

I.1.8.1.3. SEPARATION GRANULOMETRIQUE

On distingue deux voies :

- ✓ Sèche : Faire des coupures de 80 à 120 micromètres par des sélecteurs à lames.
- ✓ Humide : coupures de 30 à 100 micromètres par des appareils spécifiques [5].

I.1.8.1.4. SECHAGE

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 [5].

I.1.8.1.5. SEPARATION ELECTROSTATIQUE

Ce procédé d'enrichissement se fait par un champ électrique appliqué aux particules dans un circuit pneumatique constitué de deux électrodes [5]. Cette technique est utilisée pour concentrer les minerais de phosphate de différents types [11] mais reste difficile à réaliser vu que les constituants minéraux sont presque tous des non conducteurs [5].

I.1.8.1.6. SEPARATION MAGNETIQUE

Elle a pour but d'éliminer les magnétites par un champ faible, et les oxydes ferreux tels que l'hématite et la goethite à haute intensité.

I.1.8.1.7.TRAITEMENT CHIMIQUE

Il consiste à utiliser des acides minéraux ou organiques pour dissoudre les carbonates de magnésium et de calcium. Cependant, il attaque le palier phosphaté et entraîne une perte en teneur du minerai P_2O_5 . Vu que les acides utilisés sont recyclables, ils ne posent pas de risque pour l'environnement [11].

I.1.8.1.8. TRAITEMENT PAR FLOTTATION

La flottation par mousse est considérée comme la méthode la plus largement utilisée pour l'enrichissement du minerai. C'est un processus dans lequel les minéraux précieux sont séparés à partir de matériaux sans valeur ou d'autres minéraux précieux en les incitant à se rassembler sur la surface d'une couche de mousse.

La flottation est une technique de séparation des solides basée sur les différences entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air. Pour ce faire, on disperse des bulles d'air dans une suspension aqueuse de particules solides (pulpe) pour récupérer l'espèce minérale à séparer, rendue préalablement hydrophobe par un ajout de collecteur (surfactant). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une écume surnageante stabilisée par un moussant [20].

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 [5].

Il est à noter que plus de 60% du phosphate commercialisable dans le monde est produit par flottation. Beaucoup de recherche ont été menées pour tenter de réduire la teneur en carbonate de calcium de roches phosphatées par flottaison et / ou calcination. En 1995, Hignett et al, ont affirmé que la flottation semble fonctionner le mieux sur minerais contenant des carbonates bien cristallisés. Quand le minerai contient des carbonates amorphes les résultats de flottation ont été moins satisfaisants [11].

Ce procédé est basé sur la capacité de certains produits chimiques à modifier les propriétés de surface de la matière minérale (hydrophilie et hydrophobie) [traitement des minerais]. A cet effet, on distingue deux méthode de flottation : directe (dépression de la gangue carbonatée et flottation des éléments phosphatés) et inverse (dépression des éléments phosphatés et flottation de la gangue carbonatée) [5].

Les réactifs qui rentrent dans cette technique sont appelés agents modifiants. Ce dernier est un terme qui englobe les ajustant du pH, déprimant, dispersant, activant et désactivant [21].

✓ **Paramètres influençant la flottation**

a) Collecteurs

Ils sont ajoutés dans le but d'augmenter l'hydrophobicité des particules sur lesquelles ils s'adsorbent. Ils sont de nature organique ou ionique [5].

b) Moussants

Les moussants sont employés pour diminuer la taille des bulles et stabiliser l'écume en surface; les molécules employées sont des tensio-actifs qui possèdent un groupement polaire (hydrophile) et un groupement aliphatique (hydrophobe). Ils sont considérés de nature organique [5, 22].

c) Déprimants

Ils sont de nature inorganique, ils ont pour rôle la diminution de la flottabilité des particules qu'on souhaite éliminer du concentré de minerai à récupérer [5, 22].

d) Activants

Leur rôle est d'accomplir la flottation si les moussants et les collecteurs ne parviennent pas. Ce 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 [5].

I.1.8.1.9. TRAITEMENT THERMIQUE

La calcination est utilisée pour l'enrichissement des minerais carbonatés ainsi que l'élimination de la matière organique présente dans les phosphates. Elle consiste à chauffer le minerai à des hautes températures allant de 700 à 1000°C dans le but de décomposer les carbonates présents dans la calcite CaCO_3 et dans la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en oxydes CaO et MgO [2, 10, 11]. Il est le seul procédé qui permet d'éliminer les impuretés contenues à l'intérieur des éléments phosphatés [10].

L'élimination des divers composés cités précédemment se font à différentes températures :

- De 120 à 150°C : élimination de l'eau de surface;
- De 650 à 750 °C : élimination des matières organiques et de l'eau de constitution.
- De 750 à 1000 °C : décomposition des carbonates.

Cette opération complexe et énergivore est utilisée dans quelques installations comme celle de Djebel Onk en Algérie [10].

La calcination est précédée par un traitement qui consiste à éliminer les argiles, les silicates et la silice exogène ainsi qu'une certaine teneur en carbonate afin d'éviter l'association de la silice avec la chaux qui forme un clinker insoluble difficile à éliminer [1].

En outre, un lavage suit la calcination dans le but d'éliminer les oxydes alcalino-terreux formés tout en perdant le moins possible de phosphate. Ce traitement comprend trois étapes consécutives : attrition, broyage et déschlammage.

II.2. LE GISEMENT DE BLED EL HADBA

Le gisement de Bled El Hadba qui fait l'objet de notre étude est situé à 14 km du complexe minier de Djebel Onk [25] et à 6 km de la frontière Algéro-Tunisienne [2]. Il représente l'une des mines qui recèle les plus grandes réserves en phosphate estimée à 800 Mt de minerai avec 15 % en P_2O_5 [26].

II.2.1. PRESENTATION DE LA COUCHE PHOSPHATEE

Le faisceau phosphaté se compose de haut en bas de trois sous couches de phosphates bien distinctes :

- La couche supérieure de phosphate pauvre en P_2O_5 et très dolomitique, dénommée couche sommitale (CSP).
- La couche principale de phospharénites, riche en P_2O_5 et peu dolomitique, dénommée couche principale (CPP).
- La couche inférieure de phosphate pauvre en P_2O_5 et très dolomitique, dénommée couche basale (CBP).

II.2.1.1. LA COUCHE SOMMITALE

Cette couche est surmontée par le niveau de lumachelle à huitres peu phosphatée et fortement dolomitique, elle est sus-jacente à la couche principale de phospharénites. Son épaisseur varie entre 1.1 et 18.3m.

Les phosphates de la couche sommitale sont des phospharénites de couleur brune claire, plus au moins riches en grain phosphatés, et à ciment carbonaté très développé.

Chimiquement la couche sommitale est pauvre en P_2O_5 et riche en MgO et en SiO_2 . Les teneurs en P_2O_5 varient de 14 à 19% avec une teneur moyenne de 15.87%. Les teneurs en MgO varient de 6 à 10% pour une teneur moyenne de 8.93%. Le rapport de CaO/P_2O_5 est élevé, il varie entre 2.14 à 3.75% en moyenne de 2.52%. Les teneurs en SiO_2 sont assez élevées, elles varient de 1.88 à 7.15% pour une teneur moyenne de 4.41% [27].

II.2.1.2. LA COUCHE PRINCIPALE

Elle est connue par sa richesse en P_2O_5 avec une teneur variant de 24 à 27.5% et ses teneurs pondérées en MgO de 2.20 à 4.30% en moyenne. Et les teneurs en SiO_2 sont inférieures à 1% pour l'ensemble de la couche.

La géométrie de cette couche est hétérogène, puisque son épaisseur varie de 6 à 25m. L'épaisseur de la couche dans la partie centrale du gisement est de 10 à 15 m. les plus fortes épaisseurs (20 à 25m) sont situées au Nord-Est et au Sud-Ouest de la zone.

Les faciès phosphatés sont des phospharénites fines de couleur brune-beige ou grise. Une phospharénite très fine est réalisée par une lame mince dans un faciès de phosphate gris, à grains phosphatés bien calibrés de 50 à 10 μm .

Le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de l'ensemble de la couche est élevé, il varie entre 1.68 à 1.94% dans une norme de 1.82 %. Ce qui montre que le minerai de phosphate de Bled El Hadba est à ciment dolomitique très développé [27].

II.2.1.3. LA COUCHE BASALE

Sus-jacente aux alternances dolomie-marnes sombres du mur du faisceau phosphaté, et de la couche principale de la phospharénites. Son épaisseur est inférieure à 5m dans la majeure partie du gisement, mais augmente en allant vers l'ouest.

Les faciès de phospharénites sont fins et de couleur brune-beige à grise comme ceux de la couche principale. Les différences entre elles sont les diminutions de la fréquence des grains de phosphate et une augmentation de la proportion du ciment carbonaté. L'ensemble de la couche a des basses teneurs en P_2O_5 et des teneurs élevées en MgO , elles se rapprochent de celles enregistrées par la couche sommitale.

Les teneurs en P_2O_5 varient de 14 à 20% avec une teneur moyenne de 18.25% pour des teneurs en MgO de 5 à 9.5% avec une teneur moyenne de 7.93%.

Le rapport $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ est élevé, il varie de 1.99 à 3.01% avec une norme de 2.31% [27].

Le tableau 3 rapporte les principales caractéristiques des trois sous couches de phosphate du gisement de Bled El Hadba (Epaisseur, Ressource et teneur en MgO et P_2O_5).

Tableau 3. Principales caractéristiques des trois sous couches de phosphate du gisement de Bled El Hadba (Epaisseur, Ressource et teneur en MgO et P₂O₅) [27].

Couches de phosphates	Epaisseur (m)	Ressource (Mt)	P ₂ O ₅ %	MgO%
Sommitale	7.0	72.40	15.90	9.26
Principale	16.0	1655.60	24.82	3.46
Basale	6.0	62.00	18.25	7.93

II.3. PROCEDES DE TRAITEMENT DU MINERAI

L'extraction du minerai se fait à ciel ouvert en utilisant un matériel et un procédé spécial. Après l'extraction et la mise à dimension des blocs extraits, le minerai subit un enrichissement pour augmenter la teneur en TPL et éliminer les impuretés soit par voie humide ou voie sèche. Cependant, une étape de préparation mécanique est faite en premier lieu avant les deux voies d'enrichissement.

II.3.1. PREPARATION MECANIQUE

La préparation mécanique est un moyen d'enrichissement qui consiste à purifier le minerai par élimination de la gangue. Il présente des opérations successives de concassage, broyage et tamisage pour réduire la dimension des fragments provenant de la carrière d'environ 1000 à 1200 mm jusqu'à 15 mm.

Le schéma de la figure 3 illustre la préparation mécanique du minerai de phosphate provenant de la carrière (tout venant) :

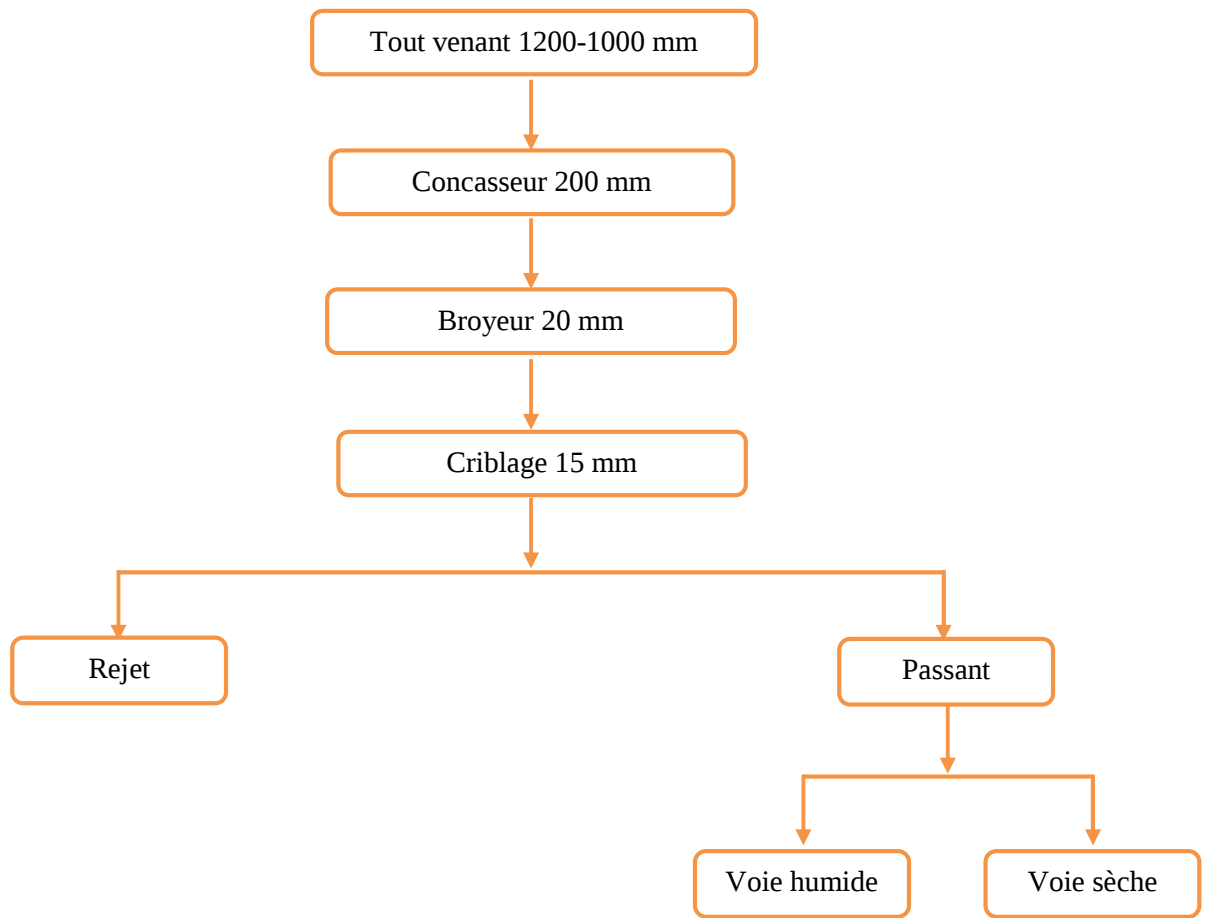


Figure 3. Schéma technologique de la préparation mécanique du phosphate de Djebel Onk [28].

II.3.2. TRAITEMENT PAR VOIE HUMIDE

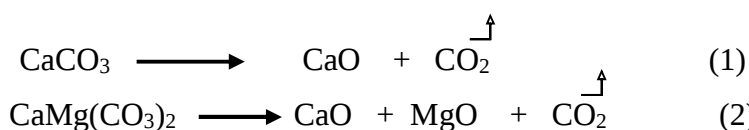
Ce traitement comprend les étapes suivantes :

a) DEBOURBAGE

Cette étape consiste à préparer une pulpe par ajout de l'eau au minerai criblé. Puis, le faire passer à travers des grilles pour éliminer les particules grossières supérieures à 2 mm pauvre en P_2O_5 . Le passé des grilles courbes se dirige vers un diviseur ou se fait le quartage puis vers les hydrocyclones. Dans ces derniers, des argiles et des particules de diamètre inférieur à 150 μm sont éliminées. La partie supérieure des hydrocyclones se dirige vers les épaisseurs où se fait la récupération de l'eau et la décantation de la boue. Tandis que la partie inférieure se dirige vers des essoreuses où se fait l'égouttage du produit [1, 2].

b) CALCINATION

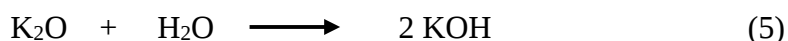
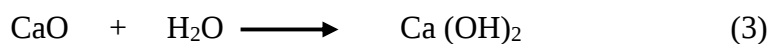
Elle se fait dans le but de la décomposition des carbonates à haute température 950°C avec dégagement de CO_2 , selon les réactions suivantes :



Les calcinateurs sont des fours utilisant le principe de la fluidisation qui se produit lorsqu'on fait passer des gaz de bas en haut à travers un lit solide granuleux. Ils comportent trois compartiments : dans le premier, il y a un préchauffage à températures 260-300 °C ; puis passe au deuxième à la calcination à températures 800-900 °C et en dernier un refroidissement à températures 300-400 °C.

c) LAVAGE

L'objectif de cette opération est l'élimination des sels alcalins (MgO , CaO) issus de la calcination. Lors du lavage, la chaux se met sous forme de lait de chaux et les sels solubles (Les sulfates de sodium et de potassium) se mettent en solution selon les réactions suivantes :



Le lavage à contre-courant est appliqué au minerai calciné dans des bacs pulsés. Ensuite, on sépare le lait de chaux et les sels solubles dans des colonnes à l'aide des épaisseurs et les cyclonages en récupérant simultanément l'eau pour de nouveau usage. Tandis que, le minerai est dirigé vers lesessoreuses pour diminuer le taux d'humidité [1, 2].

d) SECHAGE

Le séchage a pour but d'éliminer l'humidité par essorage pour la ramener de 13% à 0,2%, en utilisant des fours rotatifs. Chaque four comprend : un brûleur, une chambre de combustion, un tube en rotation et un ventilateur auxiliaire.

Après le traitement mécanique, le minerai a une taille de 15 mm, une humidité comprise entre 3 à 7 % avec un produit sec à moins de 1 % d'humidité ayant une teneur en TPL de 74% [27].

Le schéma de la figure 4 présente les différentes étapes de traitement par voie humide de phosphate au sein du complexe minier de Djebel Onk.

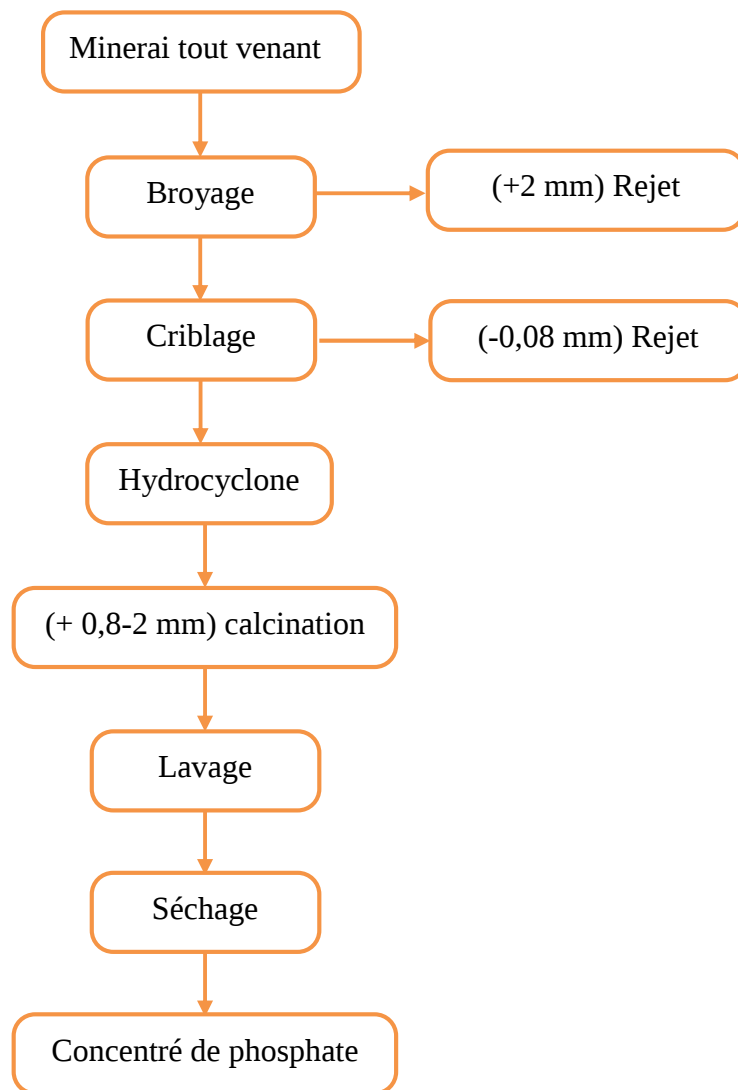


Figure 4. Traitement par voie humide du minerai de phosphate de Djebel Onk [28].

II.3.3. ENRICHISSEMENT PAR VOIX SECHE

L'enrichissement par voix sèche, appelé aussi dépoussiérage, comporte cinq étapes :

a) SECHAGE

Il s'effectue dans un four fluidisé (300-1000°C) et séché par des gaz chauds produits de la combustion du pétrole. Ces gaz entraînent les particules fines par une série de cyclones successifs tandis que les grosses particules s'évacuent dans la partie inférieure du compartiment de séchage. [27].

b) CRIBLAGE 2 mm

Il consiste à éliminer les particules grenues supérieures à 2 mm qui sont pauvres en phosphates tricalciques.

c) BROYAGE

Le broyage permet de réduire la dimension du minerai et de libérer les oolites collées à la gangue à l'aide d'un broyeur sélectif à marteaux.

d) SELECTION

La sélection a pour but d'éliminer les cristaux fins de carbonates par destruction des mixtes minéralogiques en four fluidisé par attrition thermique [27].

e) CRIBLAGE 0.8 mm

C'est un tamisage qui élimine les tranches stériles supérieures à 0.8 mm pauvres en TPL par des cribles subsoniques RHEWUM [5].

Avant ce traitement le minerai a une dimension de 15 mm, une humidité de 3 à 7 % et 54 % en TPL. Puis, il ressort avec une humidité de 1 % et d'environ 64 % en TPL.

La figure 5 ci-dessous présente le traitement du minéral de phosphate utilisé au sein du complexe minier de Djebel Onk par voie sèche :

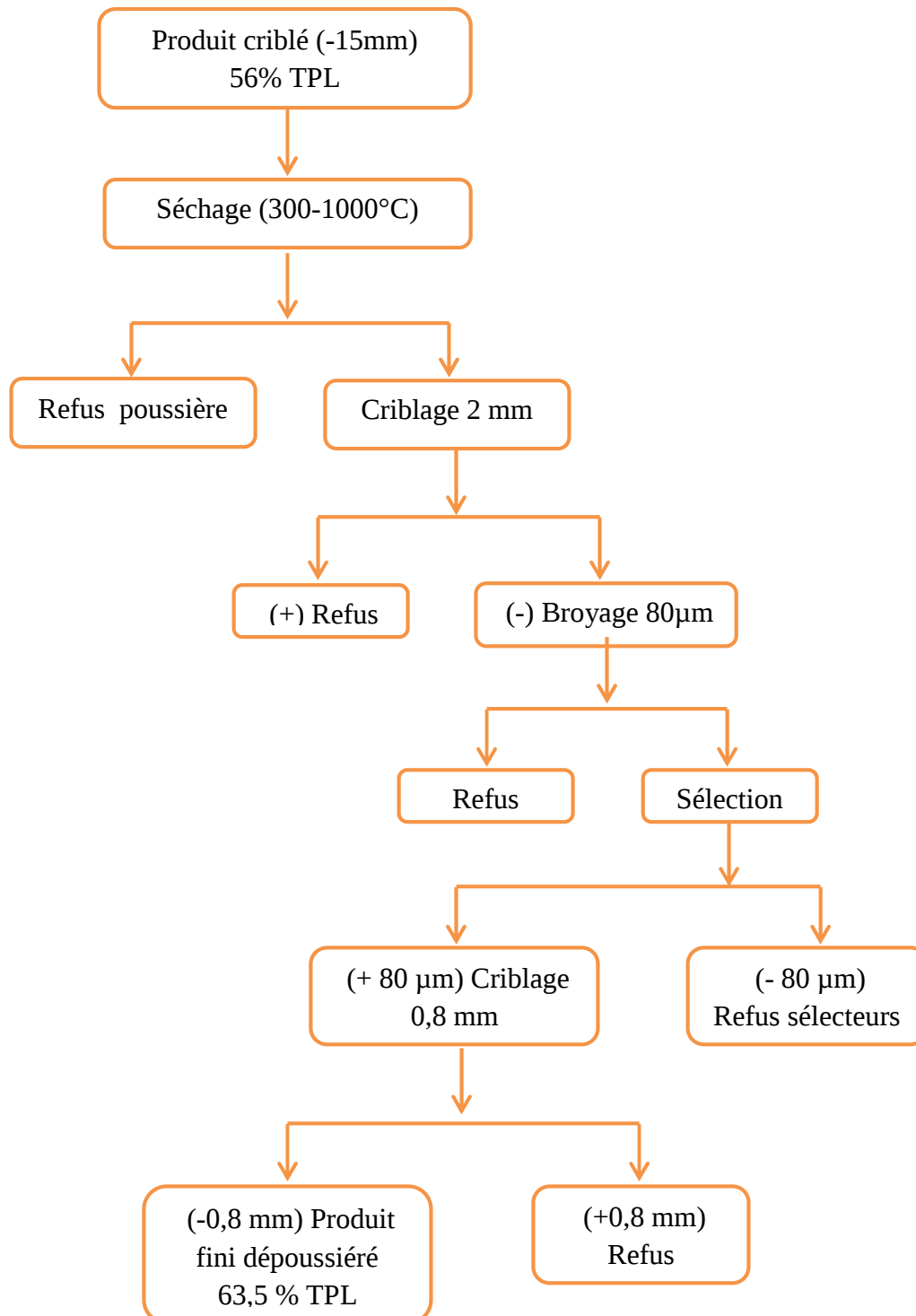


Figure 5. Schéma technologique de traitement par voie sèche du phosphate de Djebel Onk [28].

Chapitre III : APERÇU SUR LES ELEMENTS EN TRACES

III. 1. GENERALITES SUR LES ELEMENTS EN TRACES

La notion d'élément en traces est utilisée en géochimie qui désigne les éléments chimiques dont la concentration est inférieure à 1000 ppm, soit 0,1% de la composition d'une roche, et la concentration supérieure aux valeurs mentionnées précédemment fait référence à l'élément majeur [29]. Les éléments traces sont définis par les géologues comme étant les éléments autres que les huit éléments les plus abondants dans la composition des roches de la biosphère qui sont : O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K et Mg [30]. Ils désignent des métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, ...) et des métalloïdes (As, Se, ...) [31] qui possèdent la propriété d'être à la fois des oligo-éléments essentiels ou bénéfiques aux êtres vivants tels que le Cu et le Zn, et d'autres éléments toxiques aussi bien pour le règne animal que végétal comme Pb et Hg [32,33].

D'autres nomenclatures sont attribuées aux éléments traces tels que : les métaux en traces, les métaux lourds (avec une masse volumique supérieure à 5 g/cm³), les micronutriments, les micro-éléments, les éléments mineurs et les éléments inorganiques en traces [30].

III.2. SOURCES DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

Une teneur naturelle et originelle en éléments traces métalliques présente dans les roches appelées fond géochimique. Elle est due au matériau parent à partir duquel les roches sont formées [34]. Elle est aussi due au processus avec lequel elle est formée (fossilisation, sédimentation, diagénèse, ...). L'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts y compris [35].

La plus importante source d'éléments traces métalliques est les différentes activités humaines (anthropiques) : les décharges industrielles, l'exploitation minière, les déchets chimiques, et les rejets domestiques [34].

III. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

Les éléments en traces métalliques possèdent deux propriétés chimiques caractéristiques qui permettent de connaître la forme sous laquelle ils se trouvent dans les sédiments et dans les sols. (Formation d'oxydes et d'hydroxydes...).

Ces propriétés sont :

- ✓ La formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques lorsque le métal a un degré d'oxydation I et II.
- ✓ La formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse acide [36].

Les éléments traces métalliques présents dans l'environnement sont essentiels pour le développement des êtres vivants. Or ils sont la troisième source de risque pour l'alimentation humaine et animale après les mycotoxines et les micro-organismes : toxiques à des teneurs élevées (Zn, Cu, Se, Ni, As...) ou même stricte et toxique pour de très faibles concentrations (Hg, Cd, Pb) [37].

Contrairement aux contaminants organiques, les éléments traces métalliques ne sont pas biodégradables, ils s'accumulent durablement dans les sols et dans les organismes vivants [37]. C'est pourquoi il est nécessaire de s'intéresser au devenir des éléments métalliques dans l'environnement en respectant les guides de qualité des eaux et sédiments [38].

Les éléments traces métalliques possèdent une mobilité qui consiste à migrer d'un compartiment quelconque du sol vers la solution du sol. Ils seront soit absorbés par les plantes ou les micro-organismes, soit transportés vers les horizons sous-jacents.

Ils peuvent être sous différentes formes telles que:

- ✓ Solubles ou adsorbés sur les argiles, les oxydes de fer et le manganèse, la matière organique et les carbonates de calcium (grande mobilité).
- ✓ Complexés à la matière organique ou incorporés dans les êtres vivants (pédoflore, pédofaune, et micro-organismes du sol) (mobilité moyenne).
- ✓ Précipités avec les phosphates, sulfures, hydroxydes, sels organiques, carbonates, ou inclus dans les minéraux primaires ou secondaires (silicates, ...) (mobilité moyenne) [39].

III. 4. TOXICITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

Un élément est dit toxique lorsqu'il est susceptible d'engendrer, temporairement ou non, des effets négatifs sur certaines fonctions des organismes vivants (croissances, reproduction).

Les éléments traces métalliques présentent un risque de toxicité qui dépend de leur taux de transfert d'un compartiment du sol vers la solution du sol. Les plantes, les eaux de surface et plus généralement la chaîne alimentaire.

La toxicité des éléments traces métalliques dépend également de plusieurs paramètres environnementaux modifiant leur caractéristique en solution tels que le pH dont une augmentation entraîne la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes de métaux insolubles qui réduit la toxicité, car les précipités formés sont moins disponibles et moins toxiques que les cations métalliques libres [36].

Il n'est pas correct de parler en terme généraux de la toxicité d'un métal mais plutôt de la toxicité selon la forme du métal, tel que le mercure dont il varie en termes de toxicité et d'assimilabilité qui se présente sous plusieurs formes :

- ✓ Métalliques : gouttelettes de mercure.
- ✓ Oxydes.
- ✓ Sels : chlorure mercurique, sulfure de mercure.
- ✓ Composés organiques : méthylmercure [40].

III. 4. 1. EFFET DE LA TOXICITE SUR LES ETRES HUMAINS

L'exposition de l'être humain aux éléments traces métalliques soit par inhalation ou ingestion, provoque des problèmes de santé. Certains sont considérés comme poison (As, Hg, Pb, Cd) car ils causent des troubles de comportement, retard de croissance et du développement, allergies, problème dans le système nerveux et des maladies cancéreuses [41]. D'autres sont essentiels à faible dose tels que le Se et le Zn [31]. Ces effets varient avec le type de toxicité : aigue et ou chronique [42].

III.4.2. EFFET DES ELEMENTS EN TRACES METALLIQUES SUR L'AGRICULTURE

Les oligo-éléments peuvent passer dans la végétation soit à partir de la roche ou du sol provenant des roches, ils font partie des substances nutritives dont les plantes et animaux ont besoin pour leur développement et pour un bon déroulement de leurs processus biologiques [36]. Les principaux éléments qui se produisent dans le sol sont absorbés par les plantes à des rythmes très différents, cette différence est due à la variété des plantes. Certaines sont peu ou pas tolérantes et meurent au contact des métaux lourds. D'autres présentent des réactions de défense, et freinent l'absorption en sécrétant des acides qui vont augmenter le pH et par conséquent réduire la mobilité des éléments traces. D'autres enfin, sont tolérantes aux métaux, et même les accumulent et les concentrent. Ces plantes sont dites « hyper accumulatrices » et métallophiles [35]. Le tableau 4 montre les éléments en traces métalliques essentiels pour le règne animal et végétal :

Tableau 4. Éléments essentiels pour le règne animal et végétal [5, 36].

Règne animal	Règne végétal
Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As, Cr, Se, V	B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn

III.5. CONTAMINATION DU SOL PAR LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément traces est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol.

La concentration naturelle de l'élément traces dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément traces lorsque l'élément traces est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol. Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts

atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc [43].

Le sol est connu par son effet tampon sur les équilibres entre les éléments traces métalliques du sol et ceux en solution. La matière organique et les argiles veillent à garder cet équilibre en régularisant la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques, et ceci dans le but de protéger la chaîne alimentaire des risques de contamination [5].

III. 5. 1. CONTAMINATION DES SOLS AGRICOLES

La contamination du sol agricole est due principalement à l'utilisation d'engrais qui sont riches en Cd (présent dans les engrais phosphatés), et à l'agroalimentaire, boues de station d'épuration ainsi qu'aux produits phytosanitaires.

Ces pratiques ont pour but d'obtenir une production quantitativement et qualitativement optimale apportant macronutriments telles que N, P, Ca, Mg et S ainsi que des micronutriments pouvant avoir un effet bénéfique sur la fertilité des sols et la nutrition des plantes. Cependant, ils contiennent des quantités importantes en éléments traces métalliques toxiques pour le sol et les plantes notamment en Zn, Cd, Pb et même Cr, Cu et Hg.

De plus, les pesticides, fongicides, herbicides et insecticides utilisés pour la protection des cultures sont également une source car ils libèrent facilement des éléments en solution.

L'enrichissement du sol en métaux entraîne la contamination de l'environnement, et leur absorption par les cultures présente un danger pour la santé humaine et le reste de la chaîne alimentaire [44]. Le tableau 5 présente les teneurs limites en éléments traces métalliques dans le sol.

Tableau 5. Valeurs seuils en éléments traces métalliques pour les sols (France et UE) [44].

ETM	Valeurs seuils (mg.kg ⁻¹)				
	Directive 86/278/EEC	Arrêté du 8 janvier 1998	Directive européenne (2000) Normes		
			5<pH<6	6<pH<7	pH>7
Cd	1 à 3	2	0,5	1	1,5
Cr	-	150	30	60	100
Cu	50 à 140	100	20	50	100
Hg	1 à 1,5	1	0,1	0,5	1
Ni	30 à 75	100	15	50	70
Pb	50 à 300	50	70	70	100
Zn	150 à 300	300	60	150	200

III. 5. 2. CONTAMINATION DES SOLS VOISINS DES ACTIVITES MINIERES

L'extraction de minéraux et de métaux représente une activité importante dans tous les pays industriels. Des métaux et des métalloïdes comme le Pb, As, Cd et le Se et autres sont présents à de fortes concentrations dans les gisements minéraux principaux et sont récupérés comme sous-produits.

L'élimination des résidus, le stockage et le transport des minerais concentrés génèrent des déchets nuisibles pour l'environnement. Les déchets mal traités entraînent la migration des éléments traces métalliques dans l'environnement adjacent au minerai, contamination du sol, destruction de leur texture, pollution des eaux souterraines et une diminution de la diversité biologique [44].

III.6. IMPACT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES SUR L'ENVIRONNEMENT

De nos jours, l'environnement devient de plus en plus important dans notre société. Les forêts, les océans, les champs et la biodiversité sont nécessaires et nous devons faire attention, ce qui est pourtant bien difficile. Les métaux lourds peuvent avoir de nombreuses conséquences négatives sur l'environnement s'ils sont mal utilisés. Par exemple, si nous utilisons trop d'engrais minéraux, à long terme, les sols pourraient devenir de plus en plus acides. Lorsque les métaux lourds ne sont pas absorbés par les sols, ils peuvent se retrouver dans des nappes phréatiques, dans des cours d'eau, et contaminer alors de nombreuses plantes. Lorsque la contamination d'une plante est trop grande, elle nuit non seulement aux propriétés alimentaires, mais aussi à la production de la plante [41].

De plus, chacune de ces « boîtes » de l'environnement peut à son tour entraîner la contamination d'une autre boîte. La figure 6 illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine [31, 44].

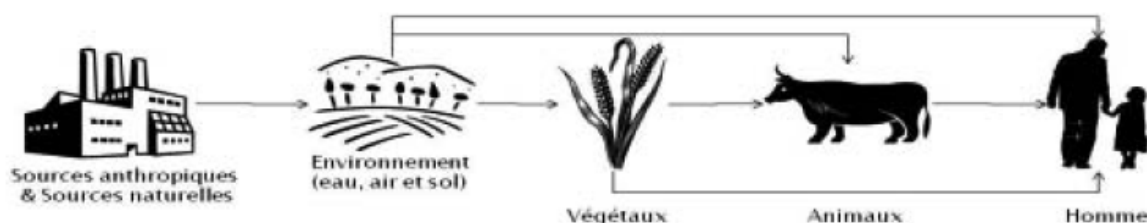


Figure 6. Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine [31].

III. 7. INTERET DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL

Au cours de ces dernières années, le développement industriel ne cesse d'augmenter. Les éléments traces métalliques sont l'un des principaux moyens qui contribue à ce développement vu leur usage multiple dans plusieurs types d'industries.

Le tableau 6 rapporte les différentes applications des éléments traces métalliques dans divers types d'industries.

Tableau 6. Domaines d'utilisations des métaux dans l'industrie.

Elément	Utilisation	Référence	Teneur (ppm)
Cd	75% Batterie, 12% Pigments, 8% cadmiage, 4% stabilisateurs, autres usages 1%	[5], [42]	0,1
Hg	28% industrie chimique, 25% batteries électriques, 16% équipements électriques et de mesure, 10% peinture, 7% amalgame dentaire, autres usages 14%.	[5], [45]	0,02
Pb	70% batteries, laminés et munitions 10%, chimie 10%, autres 10%.	[5], [46]	10
Se	40% industrie de verre, Industrie des composants organique 25%, pigments 10%, métallurgie 10%, 5% biologie et agriculture, autres usages 10%.	[47]	-
As	50% herbicides et pesticides, 30% Arseniate de cuivre chromaté, 15% fabrication du verre, 5% industrie électroniques,	[48]	-
Ni	65% acier inoxydable, 15% alliage de nickel, 7,5% aciers et fontes alliées, 7,5% revêtement de surface, autres 5%.	[5], [47]	75
Zn	50% galvanisation, 20% laiton et autre métaux d'alliages, 15% pièces moulées, 15% chimie et autres.	[5], [47]	80
Cu	55% construction électriques, 20% équipements industriels, 10% transports, autres 10%.	[5], [47]	50
V	85% alliages ferreux et aciers, 9% alliage non ferreux, 4%, alliage de composés divers, autres 2%.	[49]	-

ppm : partie par million, soit 10^{-6} , 1 ppm = 0,0001%.

L'extraction et le traitement de ces éléments entraînent une contamination de l'environnement et de la chaîne alimentaire. C'est pour cette raison que les industries doivent respecter certaines réglementations pour réduire leur émissions et décharge dans les différents milieux [46]. Cependant, il existe d'autres éléments plus rares qui sont au cours d'étude car ils présentent de nouvelles applications avec de faibles menaces pour l'environnement. Le tableau 7 rapporte quelques-uns de ces éléments :

Tableau 7. Autres usages industriels de certains métaux rares [46].

Élément	Usage
Scandium (Sc)	Remplacement du titane dans l'aéronautique
Platine (Pt)	Pile à combustible et catalyse Diesel
Rhénium (Re)	Fabrication de superalliage dans l'aéronautique

III. 8. TENEURS REGLEMENTAIRES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES POUR DES PHOSPHATES NATURELS

Les concentrés phosphatés doivent avoir des critères de qualité avant leur destination aux différents usages. Le tableau 8 montre les teneurs acceptables, moyennes et bonnes de concentrés de phosphate :

Tableau 8. Critères chimiques des concentrés phosphatés [50].

ETM (%)	Acceptable	Moyen	Bon
Cd	50 à 30	20 à 10	2
Pb	50 à 30	20 à 10	2
Ti	> 200	150 à 100	75 à 60
As	30 à 20	10 à 5	1
Th	150 à 100	80 à 50	20

Chapitre IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE PHOSPHATE BRUT DU GISEMENT DE BLED EL HADBA

IV.1. INTRODUCTION

Parmi la série de gisement de phosphate que recèle la région de Djebel Onk (Tébessa), notre choix a porté sur l'étude du gisement de Bled El Hadba. Il est caractérisé par des réserves importantes et par une épaisseur du faisceau phosphaté de 30.4 m. Ce dernier, est composé de trois sous couches de phosphate bien différenciables sur les plans minéralogique, chimique et pétrographique [2]. Il s'agit de :

- Couche sommitale (CSP) : située à la surface, son épaisseur varie entre 1,1 et 18,3 m, elle est caractérisée par une proportion élevée en gangue dolomitique et pauvre en éléments phosphatés.
- Couche principale (CPP) : située dans la partie médiane avec une épaisseur de 20 à 25 m, elle est caractérisée par une faible gangue dolomitique mais à dominance phosphate apatitique.
- Couche basale (CBP) : située sur la partie basse du faisceau phosphaté sur une épaisseur inférieure à 5 m. Elle est caractérisée par une gangue dolomitique bien développée et une faible matrice phosphatée.

Les échantillons bruts issus des trois sous couches mentionnées précédemment nous ont été livrés par l'entreprise d'exploitation de ce matériau « SOMIPHOS ».

IV.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons bruts de phosphate (CSP, CPP et CBP) de couleur beige sont constitués de grains de dimension diverses. Ils sont soumis à une préparation mécanique au laboratoire pour réduire les dimensions des grains d'une part et aboutir à des échantillons représentatifs d'autre part. Il s'agit de l'homogénéisation, du quartage et du broyage.

- a. Homogénéisation :** Elle sert à bien mélanger l'échantillon de façon à obtenir une meilleure répartition possible et homogène des grains.

- b. Quartage :** Indispensable pour la représentativité des échantillons. Après l'opération d'homogénéisation, on étale l'échantillon sous forme d'une galette qu'on divise par la suite en quatre parties égales, les deux parties opposées seront gardées comme échantillon témoin, et les deux autres vont subir une série de quartages.
- c. Broyage :** cette opération se fait à l'aide d'un mortier dans le but de réduire la taille des grains. Les échantillons destinés aux analyses par DRX, IR et MEB ont subi un broyage à 100 µm.

La préparation mécanique a été réalisée selon la relation de Richards :

$$Q_i > Kd^2 \text{ et } M < Q_i / (Kd^2)$$

$$M = 2n$$

Avec :

Q_i : masse à quarter.

M : masse voulue pour l'analyse.

D : diamètre moyen des grains.

n : nombre de quartages.

K : coefficient de répartition de la minéralisation.

La figure 7 représente le schéma de la préparation mécanique.

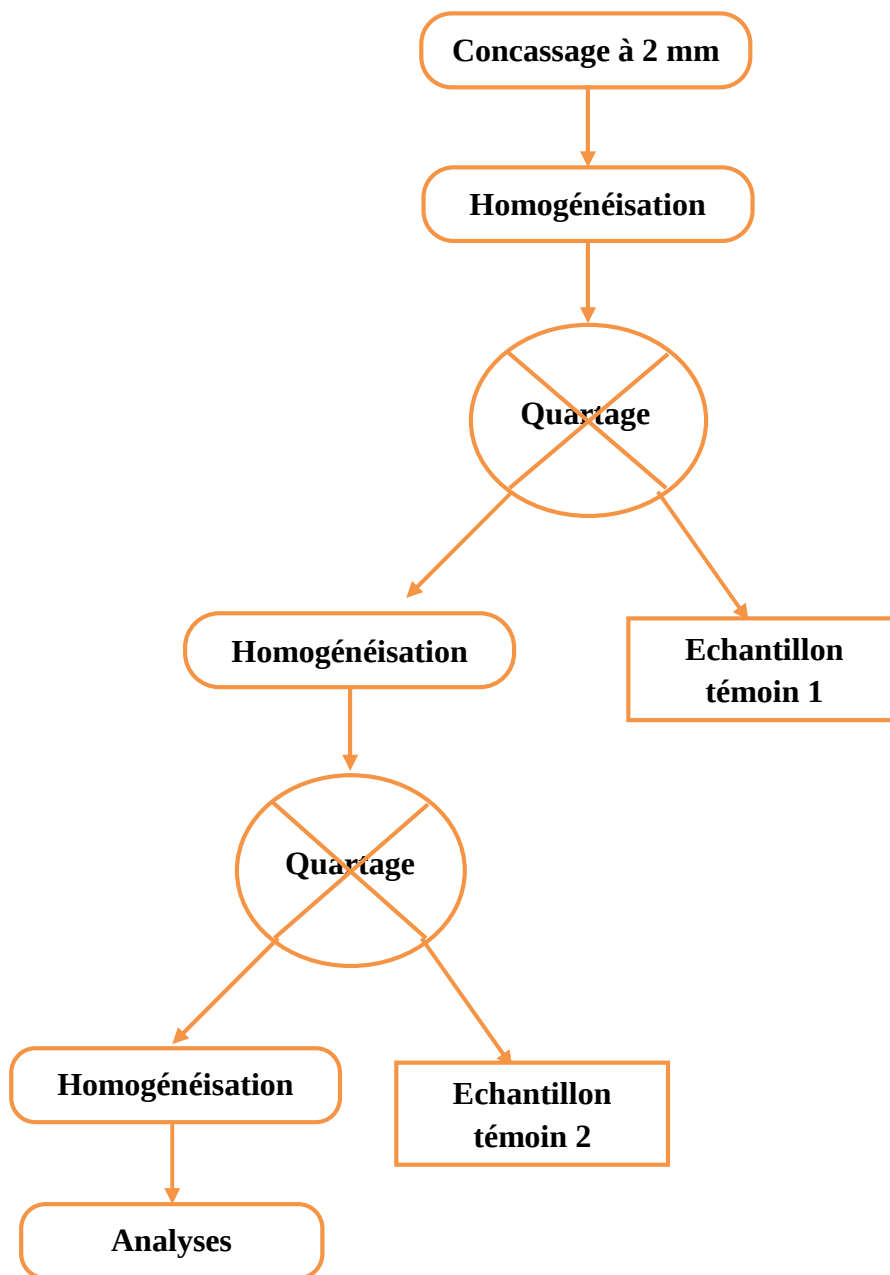


Figure 7. Schéma de préparation mécanique des échantillons bruts étudiés (CSP, CPP et CBP) [5].

IV.3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

L'étude de la caractérisation des trois types de phosphates étudiés nous permettra de faire une étude comparative de leurs propriétés granulométrique, chimique et minéralogique qui conduira certainement à une meilleure exploitation possible. Dans ce contexte, plusieurs méthodes et techniques d'analyses qualitatives et quantitatives ont été utilisées. Il s'agit de la diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge et la microscopie électronique à balayage.

IV.3.1. CLASSEMENT DIMENSIONNEL PAR TAMISAGE

Le classement dimensionnel sert à déterminer la distribution pondérale des particules d'un matériau suivant leurs dimensions. Le classement dimensionnel du minerai brut obtenu après traitement mécanique a été réalisé par la méthode de tamisage en voie sèche à l'aide d'une tamiseuse vibrante sur une série de tamis d'ouvertures allant de 0 à 4 mm. Les résultats du tamisage obtenus pour les trois échantillons étudiés (CSP, CPP et CBP) sont rapportés dans le tableau 9 et les figures 8,9 et 10.

Tableau 9. Granulométrie par tamisage des trois couches du phosphate étudié.

Ouverture des tamis en mm	Poids en (%)		
	CP	CB	CS
> 4,00	20,94	36,48	31,79
2,00 – 4,00	6,09	9,14	7,97
1,00 – 2,00	3,38	7,33	5,49
0,80 – 1,00	0,57	1,77	1,56
0,50 – 0,80	0,96	3,38	3,18
0,25 – 0,50	4,47	4,62	10,42
0,20 – 0,25	17,75	3,84	9,52
0,10 – 0,20	35,11	25,14	21,72
0,08 – 0,10	2,09	2,06	1,98
0,05 – 0,08	2,55	1,87	2,04
< 0,05	6,09	4,37	4,33
TOTAL	100	100	100

Il ressort de ces résultats que :

La maille de libération des éléments phosphatés est représentée par les fractions granulométriques 0,1 à 0,5 mm avec respectivement 41,66 %, 57,33 % et 33,6 % pour les sous couches CSP, CPP et CBP.

Les fractions fines inférieures à 0,1 mm attribuées aux éléments de la gangue ont enregistré 8,35 %, 10,73 % et 8,3 % pour les sous couches CSP, CPP et CBP respectivement.

Les fractions grossières supérieures à 1 mm à dominance en éléments stériles de la gangue enregistrent des taux non négligeables avec 45,25 %, 30,41 % et 52,95 % pour les sous couches CSP, CPP et CBP respectivement. Différence

On note que le rendement pondéral est plus élevé dans la fraction intermédiaire 0,1 à 0,5 mm pour la sous couche principale par rapport aux sous couches sommitale et basale qui est attribué à l'abondance des éléments phosphatés [2].

Dans la fraction fine inférieure à 0,1 mm le rendement pondéral est plus élevée dans la sous couche principale car elle comporte plus de particules fines (siliceuses) que les deux autres sous couches [2].

Dans la fraction grossière supérieure à 1 mm, le rendement pondéral est plus élevé dans les sous couches basales et sommitale que la sous couche principale car elles sont plus dolomitiques.

Les figures 8, 9 et 10 représentant les rendements pondéraux en fonction des ouvertures des tamis ont montré des modes plurimodales avec :

Le mode principale M_1 concentré dans la fraction supérieure à 1 mm représente environ 39,76 % en poids. Il est attribué essentiellement aux d'éléments dolomitiques [2].

Le mode secondaire M_2 concentré entre 0,08 et 0,25 mm représente environ 55 % en poids. Il est attribué en partie aux éléments phosphatés [2].

Le mode dolomitique M_3 de poids pondéral inférieur à 10 % se situe entre 0,20 et 1mm. Il est attribué aux éléments mixtes dolomitiques et phosphatés [2].

Le mode M_4 concentré dans la fraction de dimension inférieure à 0,1 mm représente de faibles quantités de silice et d'argile dans le poids pondéral est de 10 %.

D'autre part, l'évolution du rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage de la couche principale a mis en évidence :

Le mode principale M_1 concentré entre 0,08 et 0,5 mm représente environ 59 % en poids d'éléments phosphatés.

Les modes secondaires M_2 et M_3 où sont concentrés les minéraux de la gangue en proportions faibles correspondent aux particules fines (inférieure à 0,10 mm) M_3 , et grossières (supérieure à 0,8 mm) M_2 .

Le rendement pondéral en fonction des classes granulométriques par tamisage de la couche basale montre que :

Le mode principale M_1 représente la majeure partie de la masse globale. Il est attribué en partie à la dolomite, très abondantes dans la fraction grossière supérieure à 1 mm [2].

Le mode secondaire M_2 où sont concentrés les éléments phosphatés, enregistre des proportions des grains de dimension entre 0,08 et 0,25 mm.

Le monde M_3 inférieur à 0,10 mm attribué aux minéraux de la gangue notamment la silice et les argiles.

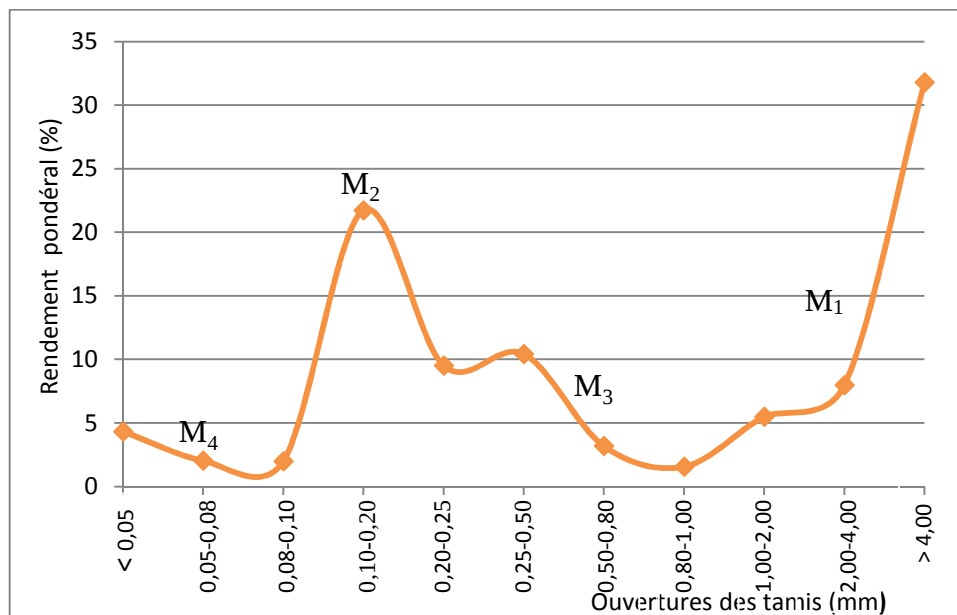


Figure 8. Rendement pondéral en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CSP.

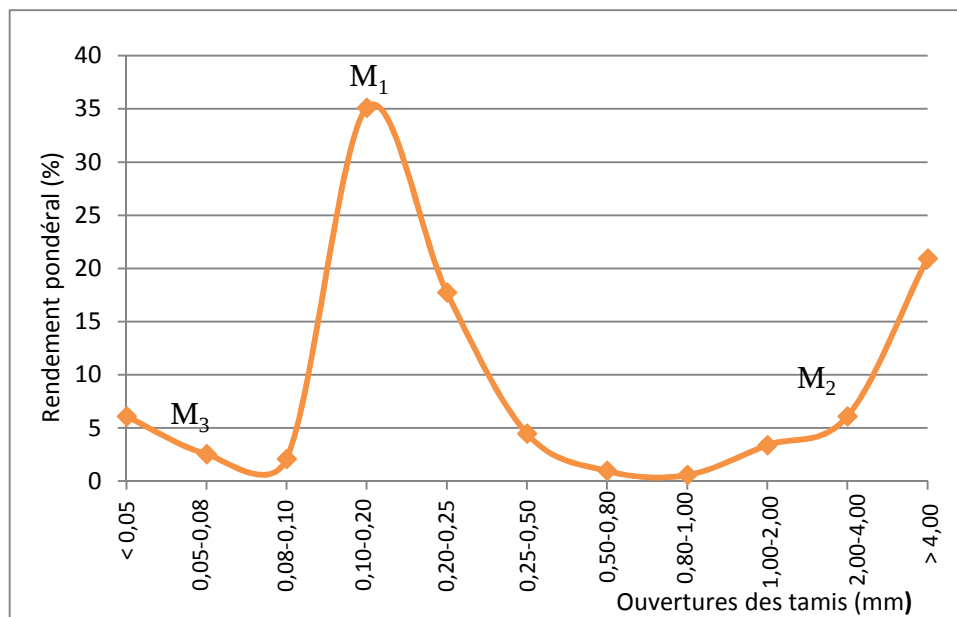


Figure 9. Rendement pondéral en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CPP.

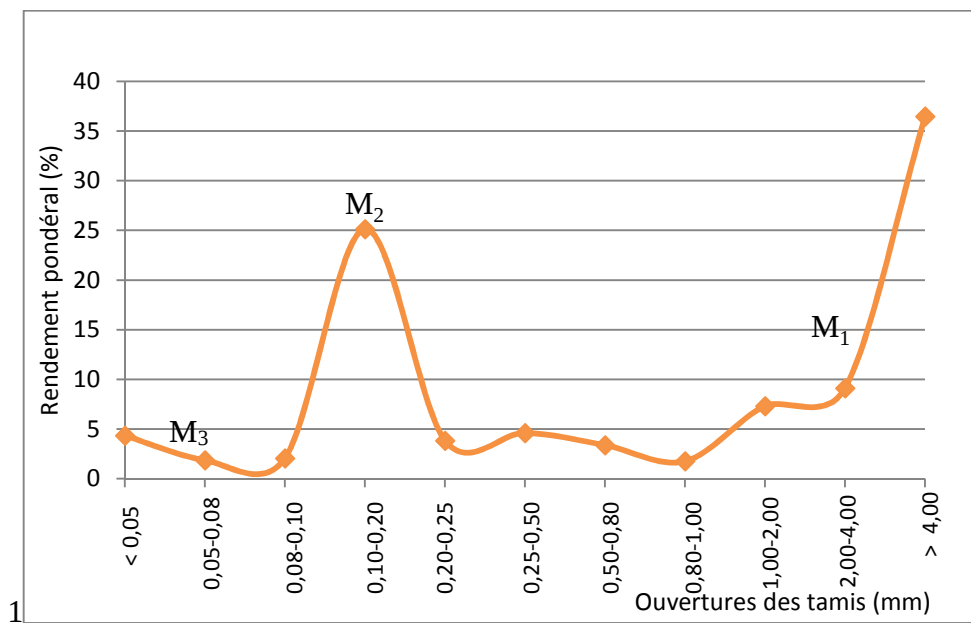


Figure 10. Rendement pondéral en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CBP.

IV.3.2. ANALYSES CHIMIQUES PAR GRAVIMETRIE

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

Dans les méthodes par volatilisation, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Soit le produit volatil est recueilli et analysé, soit la perte de masse de l'échantillon est déterminée.

La méthode par précipitation consiste à transformer une espèce soluble en un composé insoluble, dans un milieu déterminé. Le précipité formé est pesé ce qui permet de quantifier l'espèce soluble dans le milieu de départ.

La composition chimique en éléments majeurs représentant les principaux éléments phosphatés (pourcentage en P_2O_5) et gangue carbonatée dolomitique (pourcentage en CO_2 et en MgO) a été déterminée par la méthode gravimétrique pour les trois sous couches de phosphates CSP, CPP, et CBP pour l'ensemble des classes granulométriques correspondantes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10 et les figures 11, 12 et 13.

Tableau 10. Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques du minéral de phosphate brut des trois couches.

	P₂O₅ en %			CO₂ en %			MgO en %		
Ouverture des tamis (mm)	CS	CP	CB	CS	CP	CB	CS	CP	CB
Teneur globale	19,52	26,95	19,89	13,55	9,94	15,50	4,21	2,85	4,2
> 4,00	20,06	25,99	15,12	17,43	11,18	20,06	4,14	3,20	5,36
2,00 - 4,00	19,95	24,82	18,51	16,44	12,17	17,43	3,70	3,37	4,66
1,00 - 2,00	20,00	23,71	18,94	16,11	13,48	16,44	3,40	3,58	4,08
0,80 - 1,00	19,89	22,91	19,95	12,17	12,49	14,80	3,28	3,73	3,88
0,50 - 0,80	21,86	23,95	19,60	13,48	11,51	13,48	2,77	3,30	3,38
0,25 - 0,50	28,12	28,42	24,22	8,88	9,25	10,19	1,49	1,81	2,69
0,20 - 0,25	21,47	30,52	26,99	7,09	6,58	8,55	4,64	1,05	2,02
0,10 - 0,20	16,13	30,29	28,71	8,06	6,25	7,89	5,77	1,13	2,71
0,08 - 0,10	15,67	24,49	19,25	17,43	12,17	14,14	5,42	3,67	4,51
0,05- 0,08	12,24	16,54	11,95	22,03	19,40	20,71	4,34	5,39	5,55
<00,05	9,58	9,61	6,67	24,33	27,95	27,62	5,26	5,98	5,97

Il ressort de ces résultats que la composition chimique en éléments majeurs varie nettement en fonction des classes granulométriques, en particulier les teneurs en P_2O_5 , en MgO et en CO_2 ; et ce pour les trois sous couches de phosphates étudiées :

Couche sommitale (CSP) :

- Les teneurs en P_2O_5 augmentent avec la diminution des teneurs en MgO ;
- Les teneurs en P_2O_5 augmentent et atteignent leur maximum à **28,12 %** dans la fraction de dimension 0,25-1,00 mm et chute considérablement à partir de 1,00 mm et en dessous de 0,2 mm. Les teneurs élevées en P_2O_5 correspondent aux teneurs faibles en MgO (**1,49 %**) et en CO_2 (**8,88 %**).

Couche principale (CPP) :

m

- Une augmentation en P_2O_5 avec la diminution en MgO .
- Une évolution en CO_2 contraire à celle observée pour P_2O_5 .
- Les teneurs en P_2O_5 , à teneurs modérées en MgO , se localisent dans la tranche granulométrique de dimension 0,08-0,5 mm, et ceci avec une teneur maximale en P_2O_5 (30,52 %) qui correspond à la plus faible teneur en MgO (1,05 %) et en CO_2 (**6,58 %**).

Les fines fractions ($< 0,08$ mm) sont marquées par de très faibles teneurs en P_2O_5 et des teneurs élevées en MgO . Cependant, les tranches grossières ($> 0,50$ mm) enregistrent des teneurs acceptables aussi bien pour le P_2O_5 (**$> 23,71$ %**) que pour le MgO (**$< 3,58$ %**).

Couche basale (CBP) :

- Les teneurs en P_2O_5 augmentent avec la diminution des teneurs en MgO .
- Les teneurs en P_2O_5 augmentent à un maximum dans la fraction granulométrique de dimension 0,08-0,25 mm et chute considérablement à partir de 0,25 mm et en dessous 0,08 mm. Ce qui est le cas contraire pour MgO et CO_2 .
- Les meilleurs teneurs en P_2O_5 , à teneurs modérées en MgO , présentent environ 28,71 % en P_2O_5 , **2,71 %** en MgO et 7,89 % en CO_2 .

L'évolution des teneurs en MgO et en CO_2 traduit l'évolution en dolomite et en carbonates dans les différentes fractions granulométriques. On peut conclure que la teneur en phosphates augmente avec la diminution de la teneur en dolomite et des carbonates.

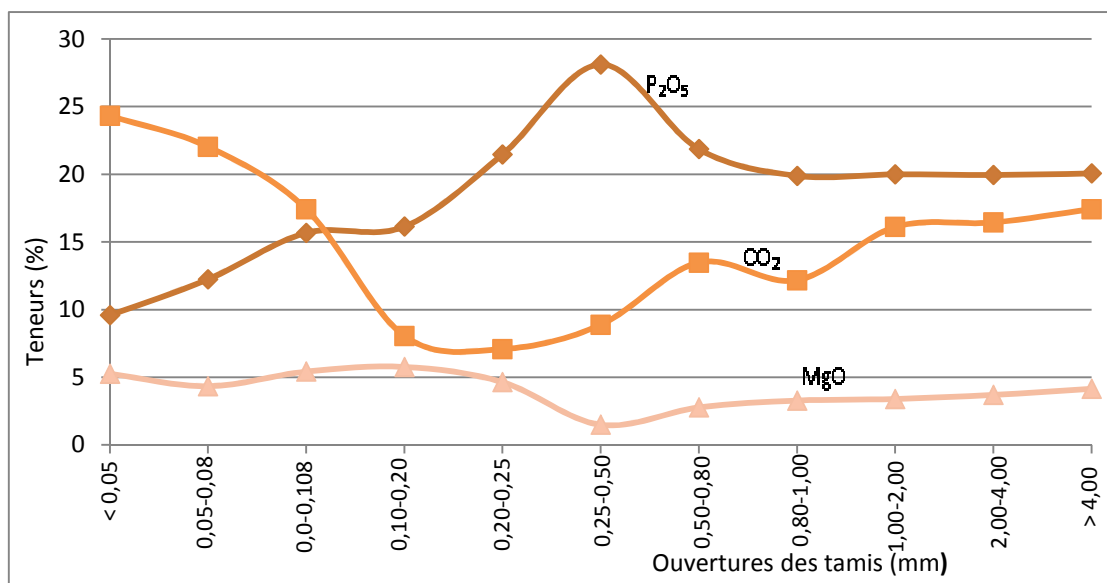


Figure 11. Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de l'échantillon CSP.

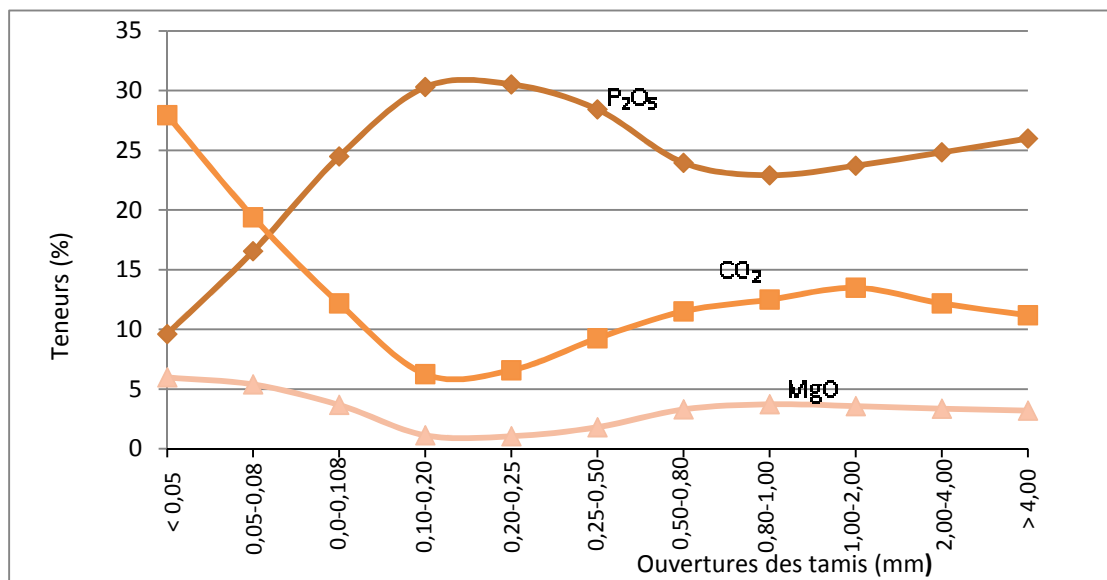


Figure 12. Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de l'échantillon CPP.

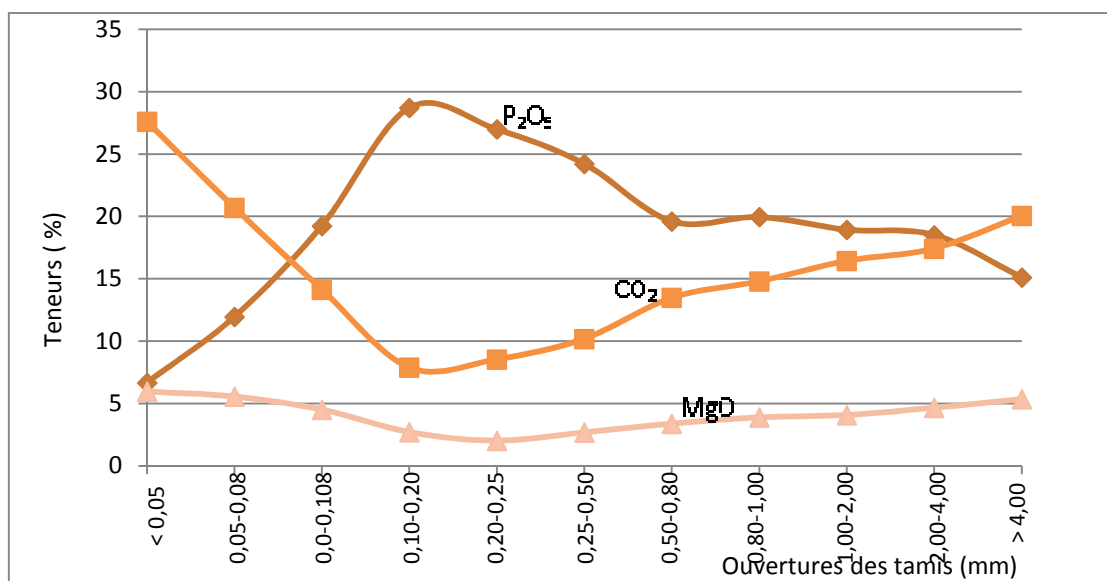


Figure 13. Analyses chimiques en éléments majeurs par classes granulométriques de l'échantillon CBP.

La comparaison des teneurs en phosphates (P_2O_5) et en éléments de la gangue à dominance carbonatée dolomitiques (MgO et CO_2) des échantillons globaux a montré une différence appréciable et confirme les résultats obtenus par les travaux de recherche antérieurs [1, 2]. Les figures 14,15 et 16 et le tableau 11 rapportent la teneur de chaque sous couche de phosphate en ces éléments.

Tableau 11. Composition chimique en éléments majeurs des échantillons globaux des trois sous couches de phosphates étudiées.

Teneur Couche	Composition (%)		
	P ₂ O ₅	CO ₂	MgO
CPP	26,95	9,94	2,85
CBP	19,98	15,50	4,20
CSP	19,52	13,55	4,21

D'après ces résultats:

- La couche principale est la plus riche en P_2O_5 comparativement aux deux autres couches.
- Les sous couches basale et sommitale sont nettement plus riches en dolomites (MgO et CO_2) que celle de la partie principale du gisement à dominance en éléments phosphatés (% P_2O_5).

De ce fait, les résultats obtenus permettent de confirmer l'appauvrissement en phosphates des couches sommitale et basale et leur richesse en carbonate et dolomite, par rapport à la couche principale.

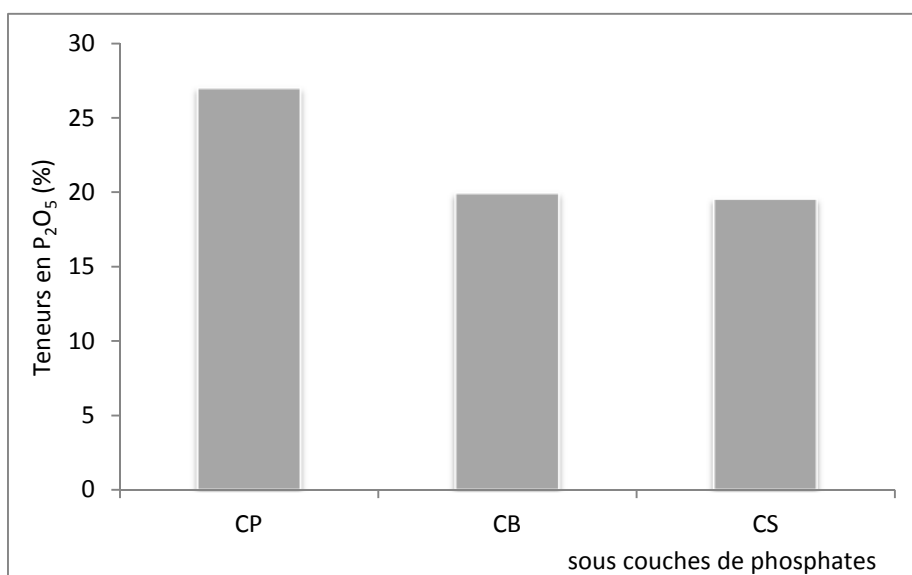


Figure 14. Teneurs en P_2O_5 des trois couches de phosphates étudiées (CSP, CPP et CBP).

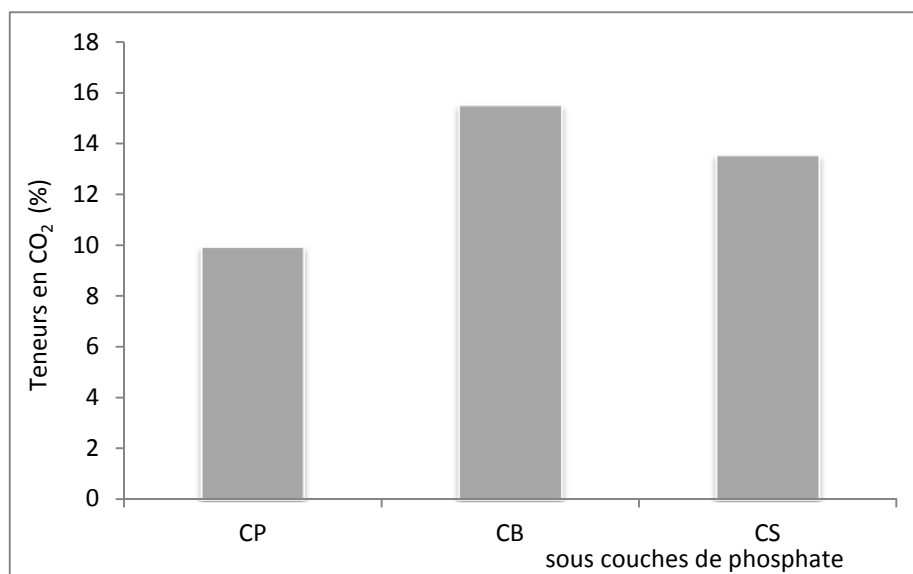


Figure 15. Teneurs en CO₂ des trois couches de phosphates étudiées (CSP, CPP et CBP).

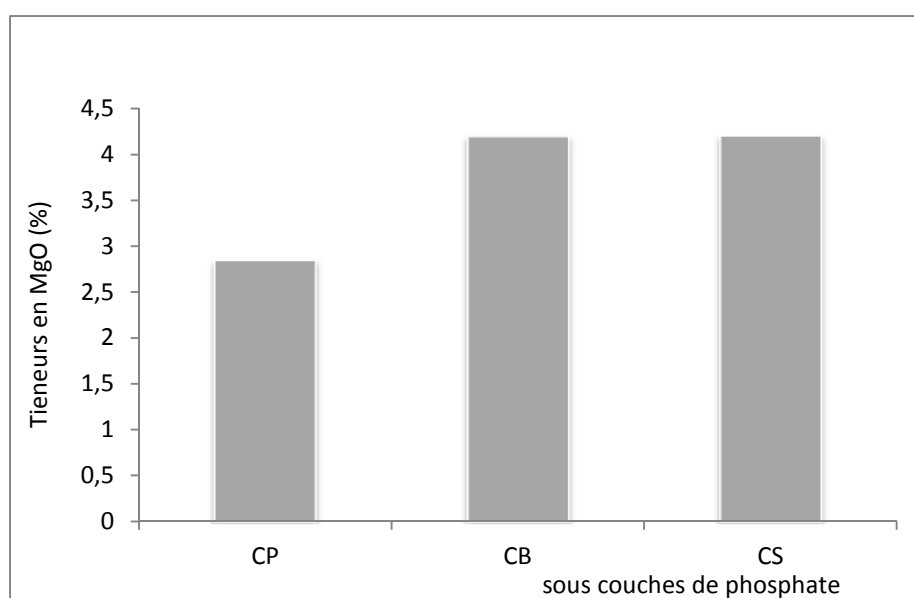


Figure 16. Teneurs en MgO des trois couches de phosphate étudiées (CSP, CPP et CBP).

IV.3.3. ANALYSE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) [51].

✓ Principe

Le principe de cette méthode consiste à exposer les plans réticulaires de l'échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique qui se produit d'un bombardement d'une anticathode ou anode (les plus utilisés en général sont le cuivre avec une raie de 1,54 Å ou le molybdène avec une raie de 0,709 Å) par des électrons arrachés d'un filament de tungstène accélérés par un champ électrique. L'échantillon à son tour diffracte le faisceau incident à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg (Pour avoir une Diffraction, il faut que la différence de chemin parcouru entre deux ondes soit un multiple de la longueur d'onde λ) :

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

Avec :

λ : Longueur d'onde du tube émetteur ;

d : Distance interarticulaire ;

θ : Angle de diffraction.

L'enregistrement du signal par un détecteur s'appelle "diffractogramme" considéré comme une empreinte digitale, elle présente les angles et les intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de base de données spécifiques permettant l'identification de ou des composés présents.

L'analyse minéralogique est réalisée par la diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie du cuivre.

Cette étude a pour but d'identifier la composition minéralogique des phosphates par sous couches de façon à orienter et proposer le traitement le plus adéquat.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence des minéraux principalement recherchés à savoir :

- Carbonate-fluorapatite, Hydroxylapatite et Dolomite comme minéraux principaux.
- Quartz, Calcite, Alumine, Ankérite et Hydroxyde de calcium en faible quantité.

Ces résultats ont révélé des différences appréciables pour les trois sous couches de phosphates étudiées. En effet, le minerai de la couche principale est plus riche en carbonate-fluorapatite, Hydroxylapatite et faible en dolomite par rapport aux deux autres couches. Cependant, la couche basale est la plus pauvre en phosphate et riche en dolomite comparée à la sommitale, et elle se distingue par la présence de gypse. En outre, la couche sommitale est moins dolomitique elle est dite siliceuse vu l'abondance importante du Quartz par rapport à la basale. Les diffractogrammes RX obtenus sont rapportés respectivement par les figures 17, 18 et 19 ci-dessous :

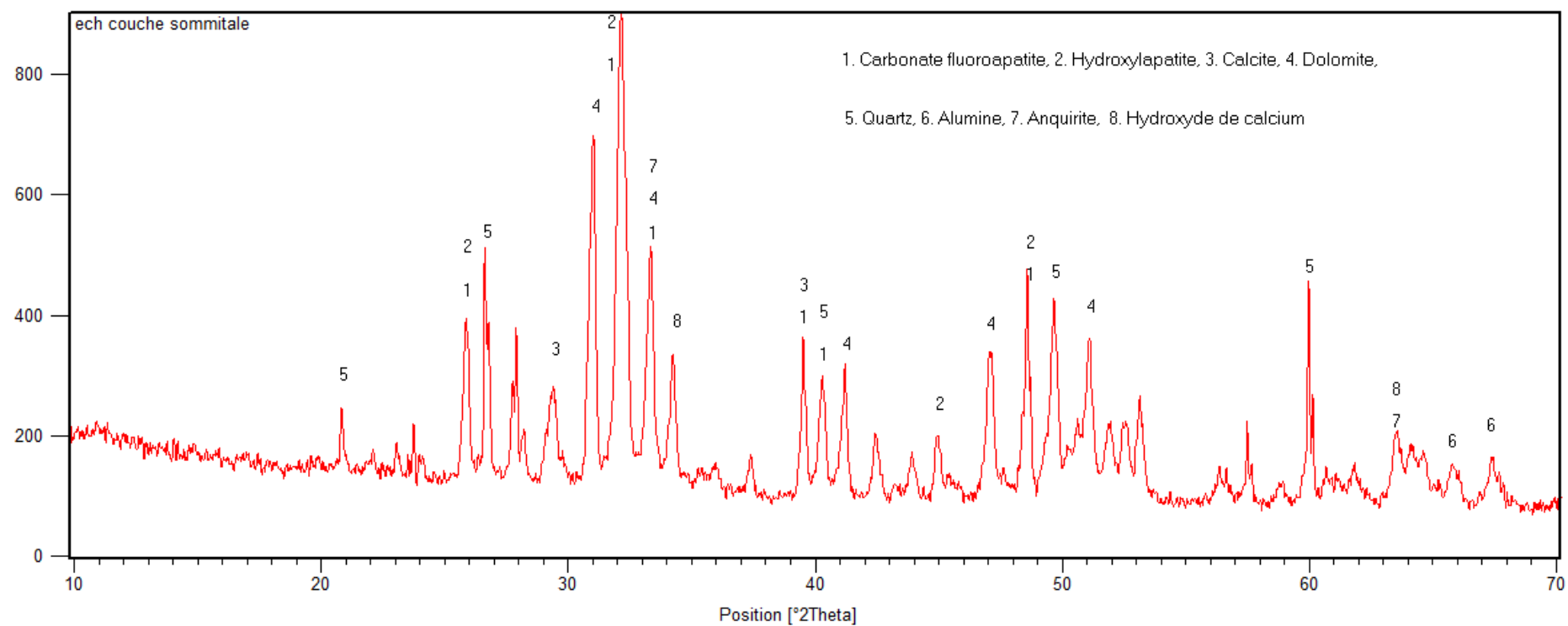


Figure 17. Diffractogramme DRX du phosphate brut l'échantillon CSP.

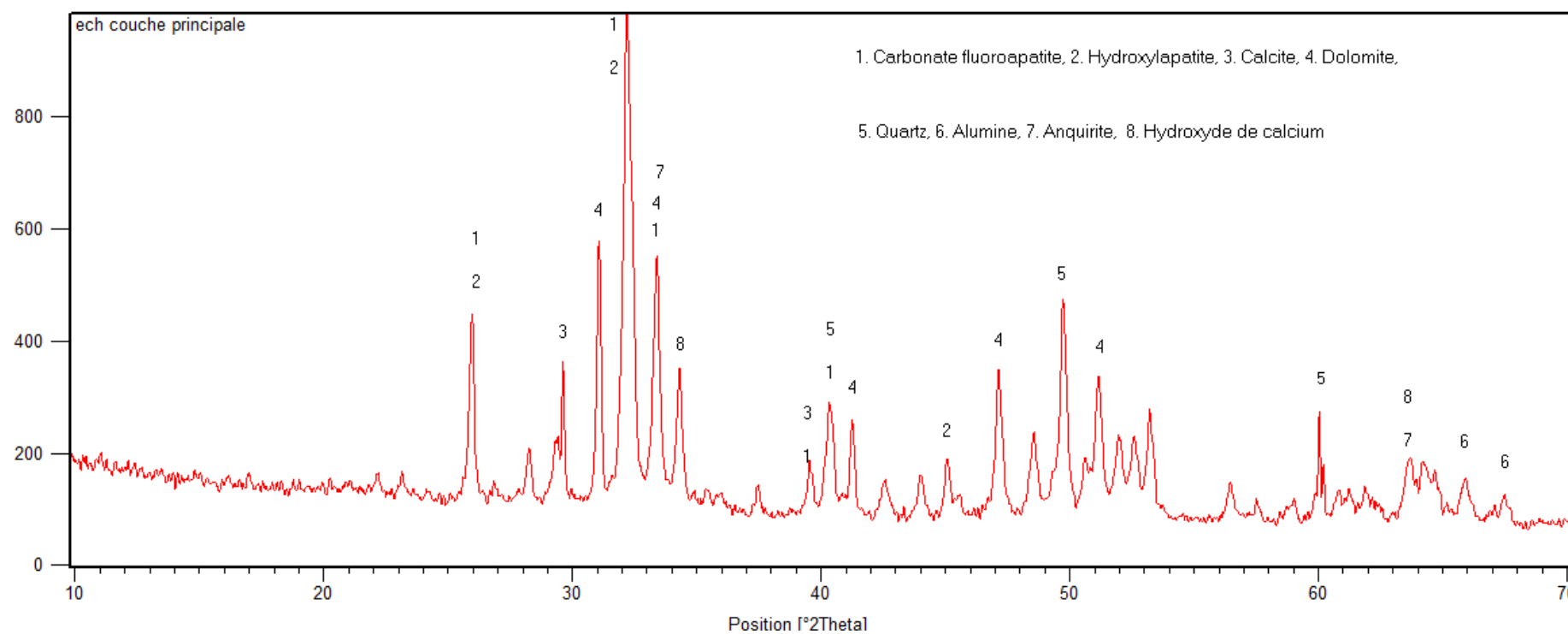


Figure 18. Diffractogrammes DRX du phosphate brut de l'échantillon CPP.

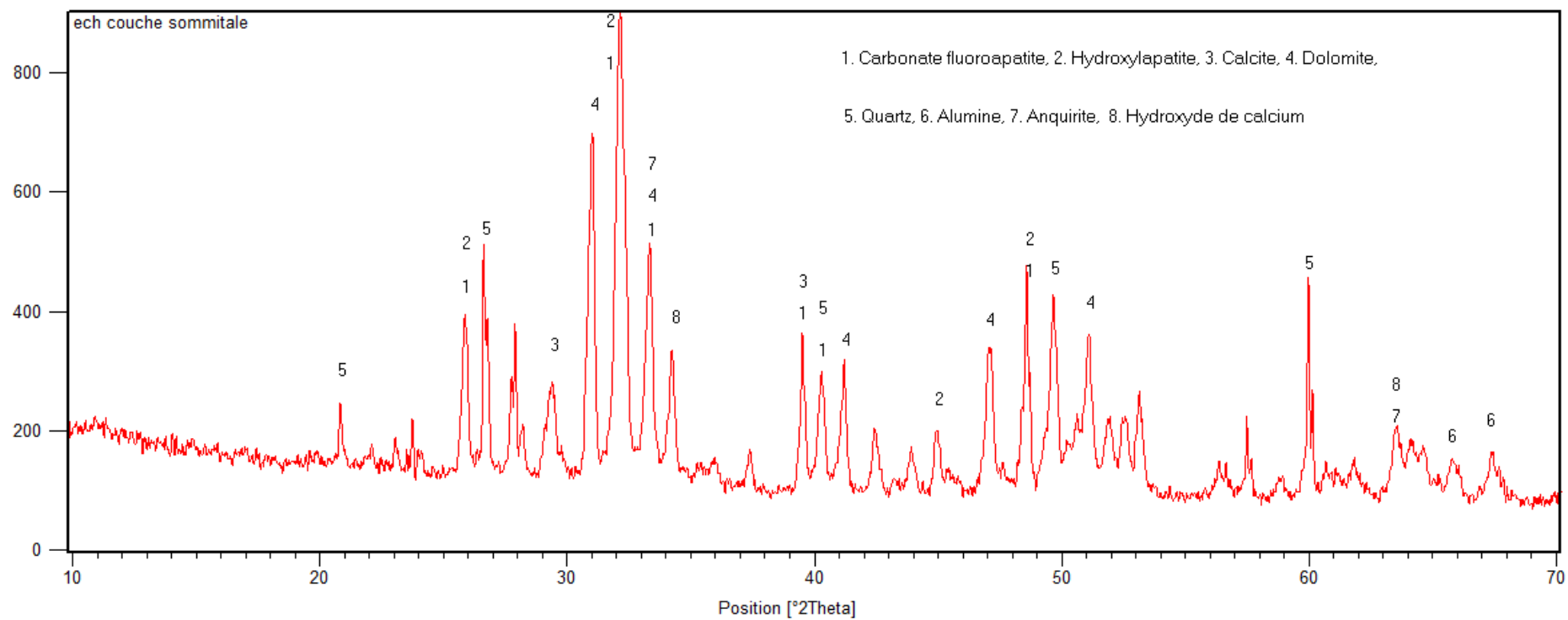


Figure 19. Diffractogramme DRX du phosphate brut de l'échantillon CBP.

IV.6. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet de déterminer la morphologie et la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un premier temps, de confirmer les espèces identifiées par DRX et par la composition chimique de l'échantillon.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dans le balayage et exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.

Le microscope à balayage électronique utilisé dans notre cas, est de type S440 de LEICA avec filament en tungstène composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5 mm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000 fois [52].

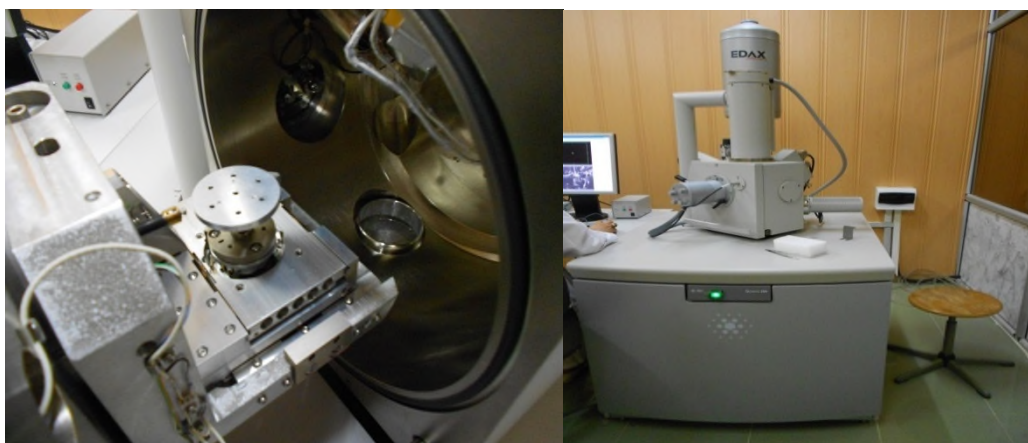


Figure 20. Appareillage MEB utilisé pour les observations microscopiques des échantillons

Les observations au MEB ont été réalisées sur les trois échantillons de phosphates étudiés CSP, CPP et CBP. Les résultats obtenus sont rapportés par les figures 21, 22 et 23.

PLANCHE 1

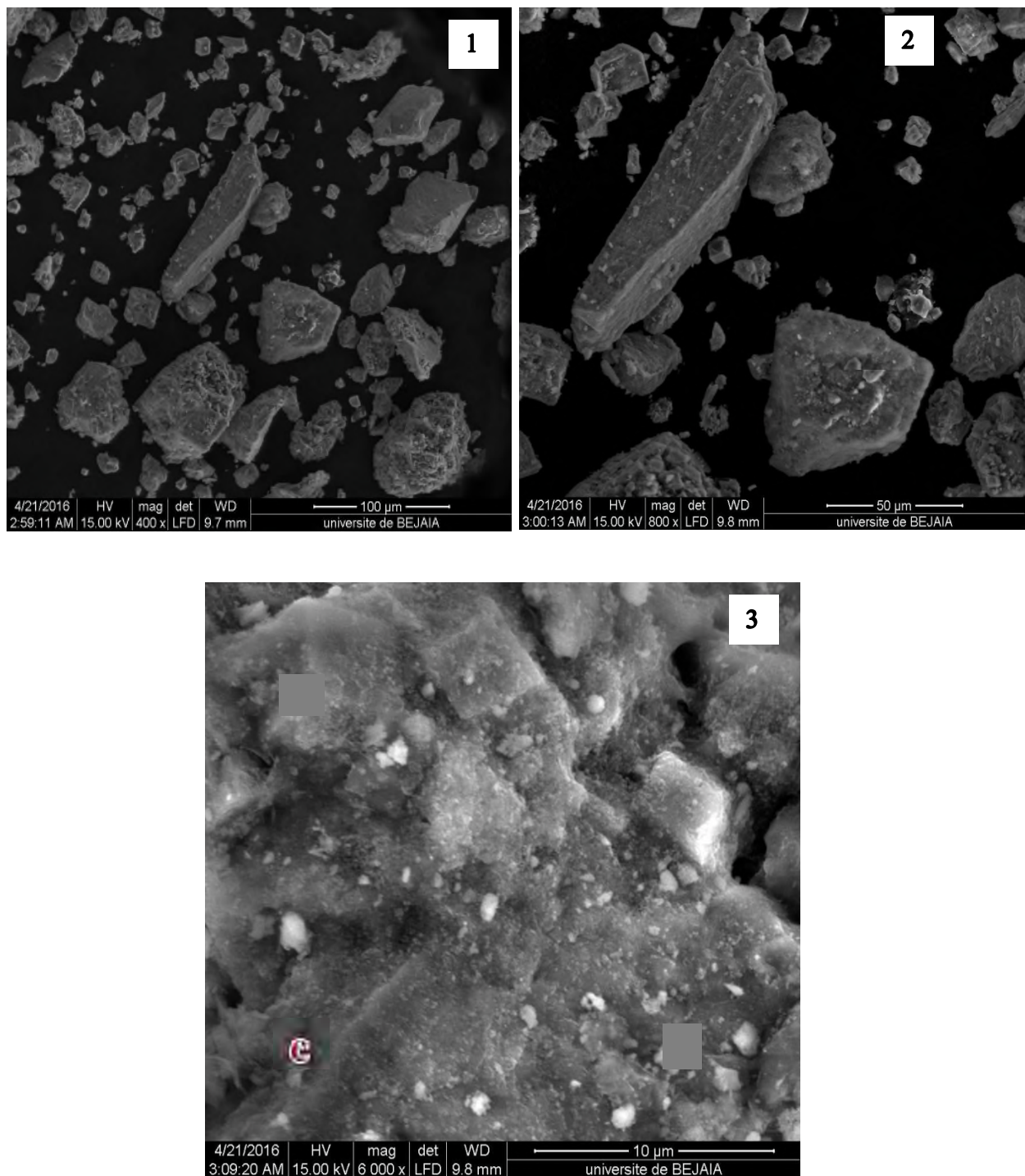


Figure 21. Micrographies au MEB du phosphate brut de la CSP

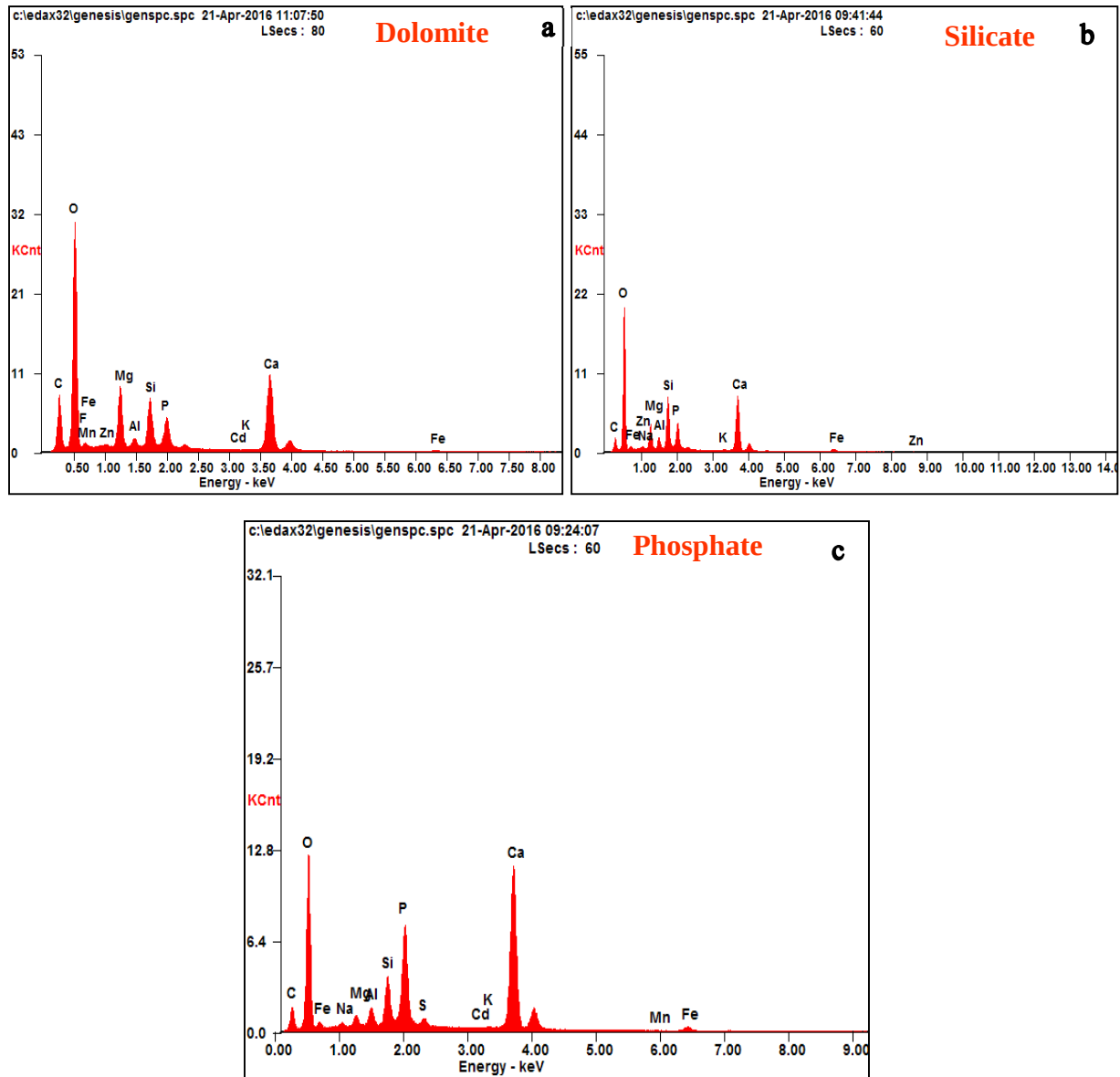


Figure 24. Analyses EDX du minéral de phosphate brut (échantillon CSP).

Photo 1 : Agrégats de particules composés essentiellement d'éléments phosphatés et d'une gangue variée.

Photo 2 : Particules phosphatés englobées par un ciment dolomitique.

Photo 3 : Exogangue à éléments mixtes constitués de cristaux de dolomite (a), de la silice(b) et d'éléments phosphatés (c).

PLANCHE 2

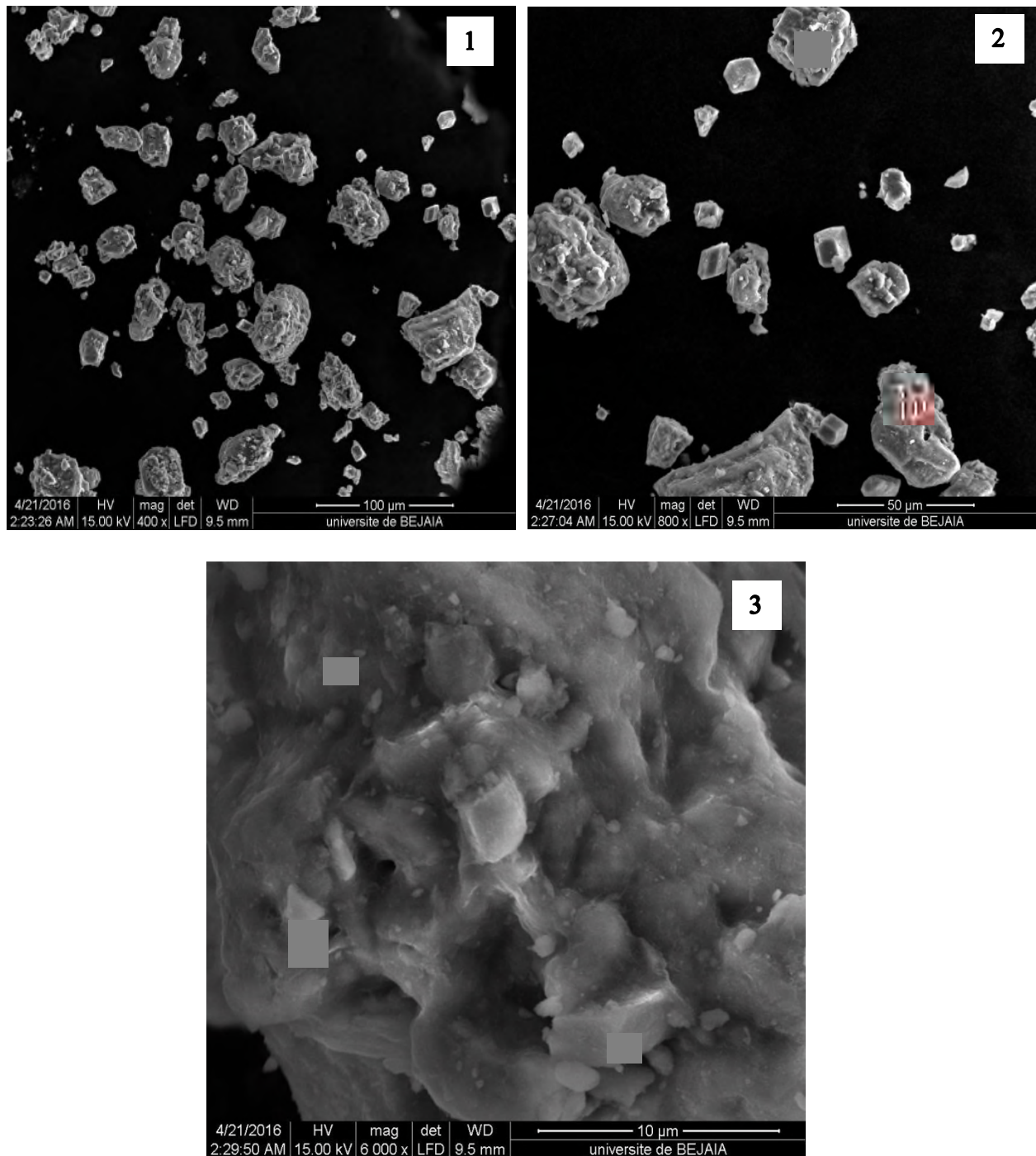


Figure 25. Micrographies au MEB du phosphate brut de l'échantillon CPP.

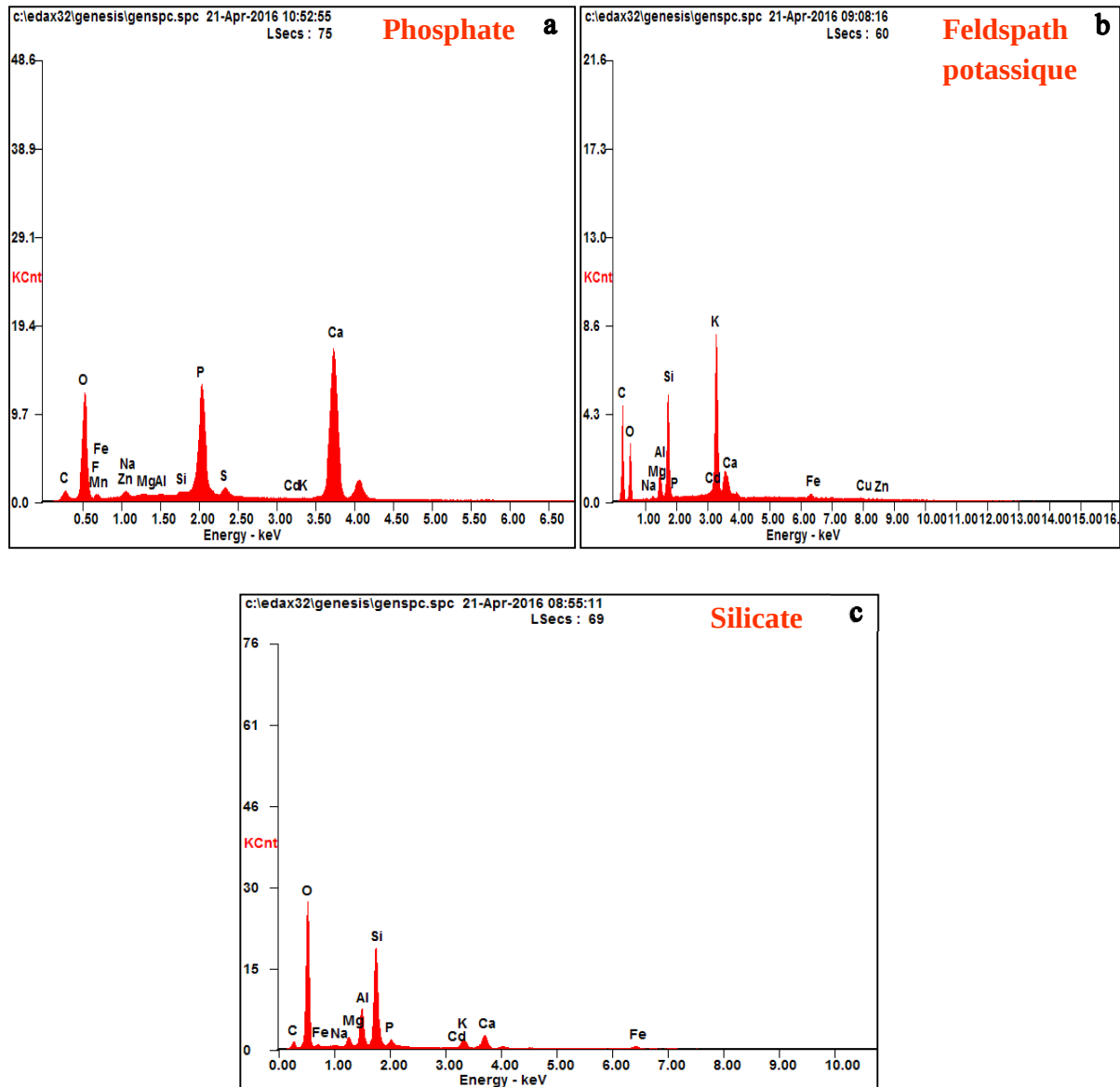


Figure 26. Analyses EDX du minerai de phosphate brut de l'échantillon CPP.

Photo 1 : Abondance de grains composés de phosphates et d'éléments de la gangue dolomitique.

Photo 2 : Présence de cristaux dolomitiques (a et b).

Photo 3 : Mélange de cristaux phosphatés (a et b), feldspath potassique (b) et d'éléments argileux silicatés (c).

PLANCHE 3

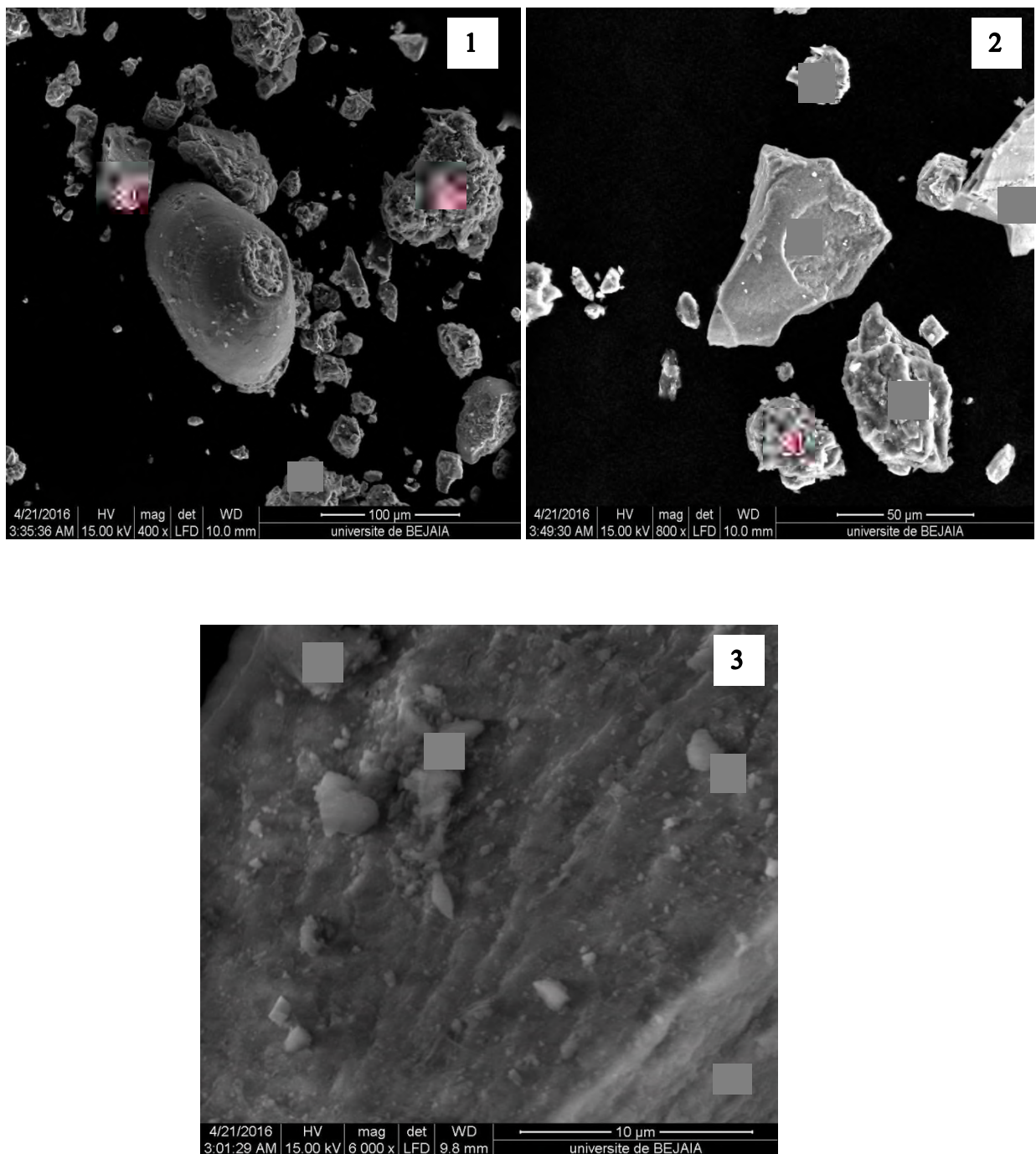


Figure 27. Micrographies au MEB du phosphate brut de l'échantillon CBP.

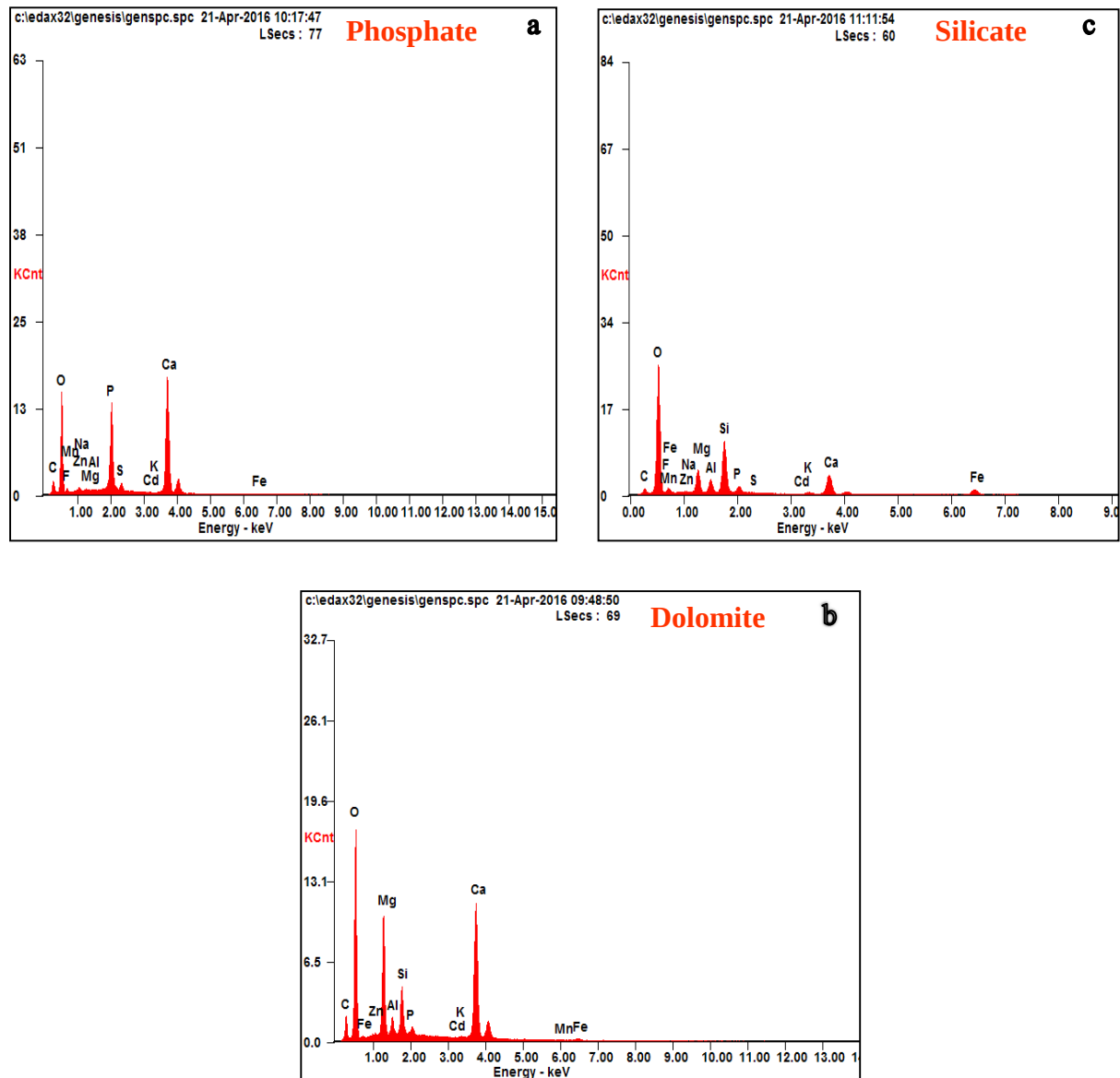


Figure 28. Analyses EDX du minerai de phosphate brut (échantillon CBP).

Photo 1 : Vue générale caractérisée par une faible proportion en grains de phosphates, et une dominance en dolomite (a, b et c).

Photo 2 : Exogangue très riche en cristaux de dolomite (a, b et c) avec des éléments phosphatés englobés à l'intérieur de la gangue (d et e).

Photo 3 : Eléments phosphatés (a), éléments phosphatés associés au quartz, à la dolomite (b) et à la silice (c).

IV.7. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide [52].

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, à l'université A. Mira de Béjaia, est de marque IR Affinity-1 SHIMADZU. Pour les analyses IR, nous avons utilisé 2 mg d'échantillon mélangé avec 80 mg de KBr et pastillé sous vide. Ensuite, les pastilles obtenues ont été analysées dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} à la vitesse de balayage de 40 coups/min pour 4 cm^{-1} de résolution.



Figure 29. Spectromètre IR utilisé

✓ Préparation de la pastille de KBr pour les poudres

Cette méthode met en œuvre du sel de KBr, finement broyé et déshydraté, dans lequel on mélange environ 1% de l'échantillon à analyser (finement broyé également). Ensuite, à l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse, la poudre est soumise à une pression d'environ 10 N.m^2 pendant quelques dizaines de secondes. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide que l'on pourra analyser directement par Spectromètre IR [53].

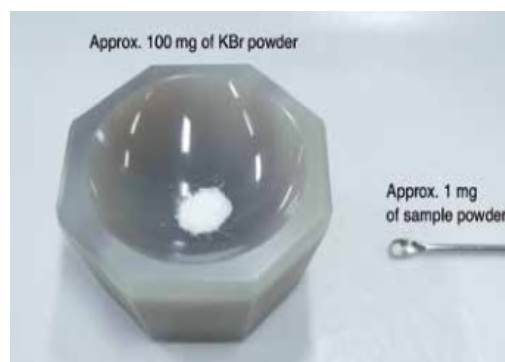


Figure 30. Préparation d'une pastille.

Les analyses par IR ont été réalisées pour les trois échantillons de phosphates bruts étudiés (CSP, CPP et CBP). Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux 14, 15 et 16 et les figures 31, 32 et 33.

Ces résultats ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuées aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite.

On remarque que les pics caractéristiques des carbonates sont plus intenses dans les sous couches sommitale et basale ce qui nous amène à déduire que ces couches sont plus dolomitiques.

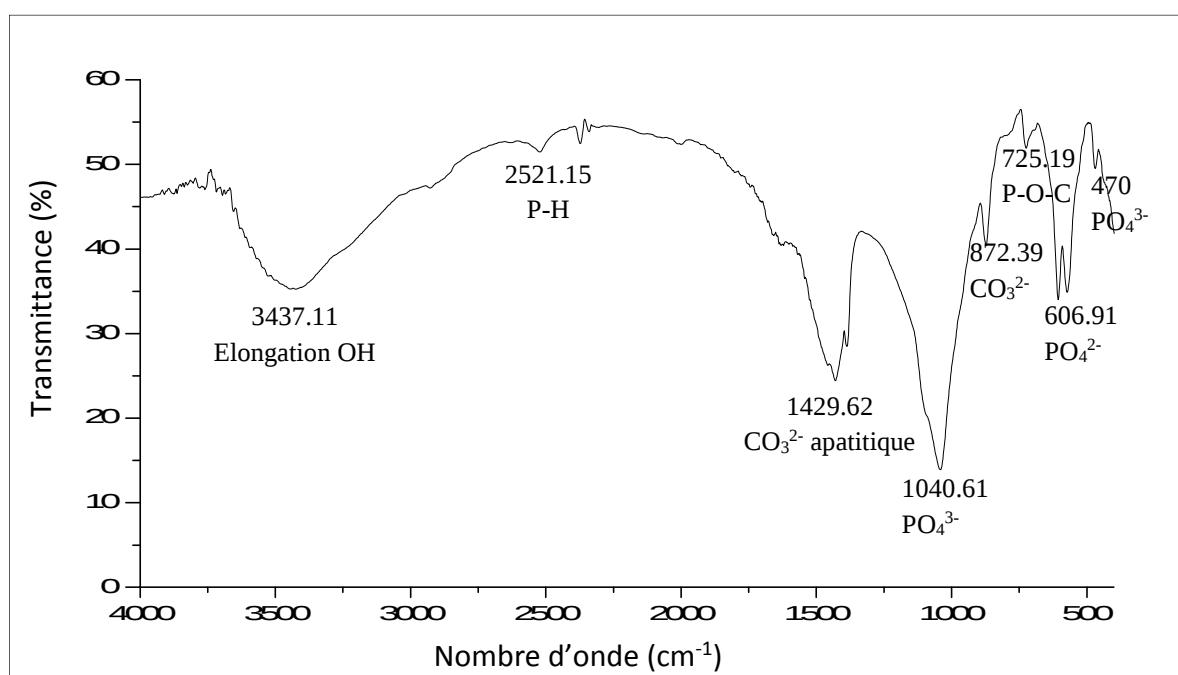


Figure 31. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche sommitale(CSP).

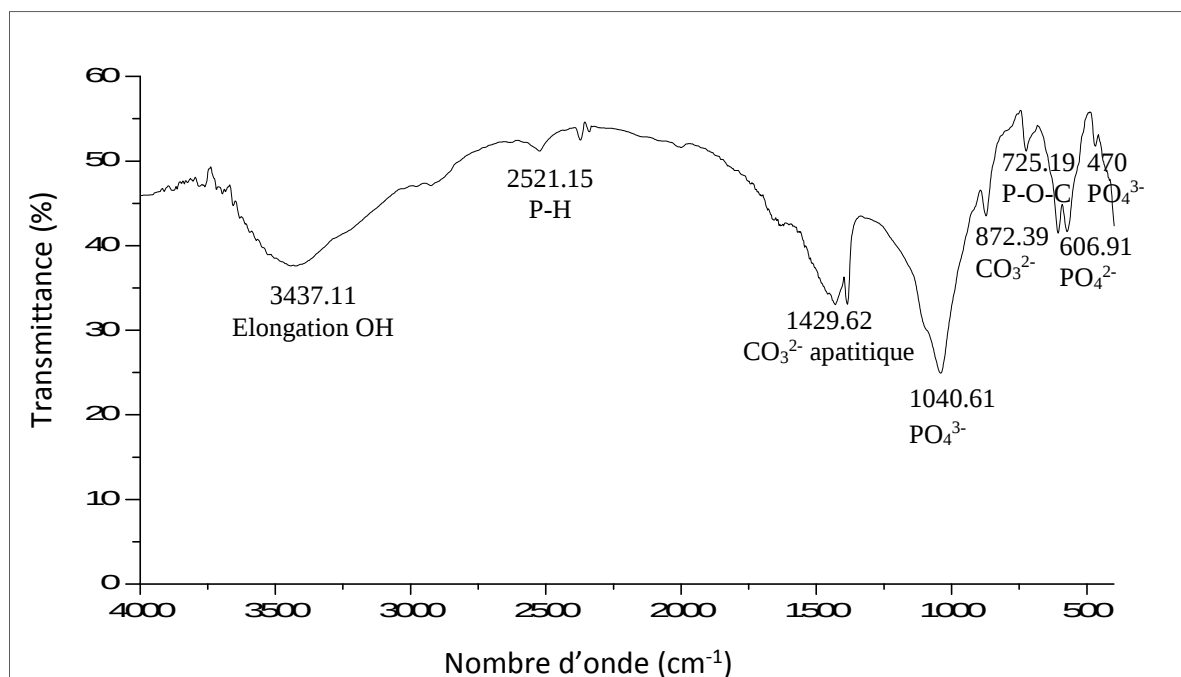


Figure 32. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche principale (CPP).

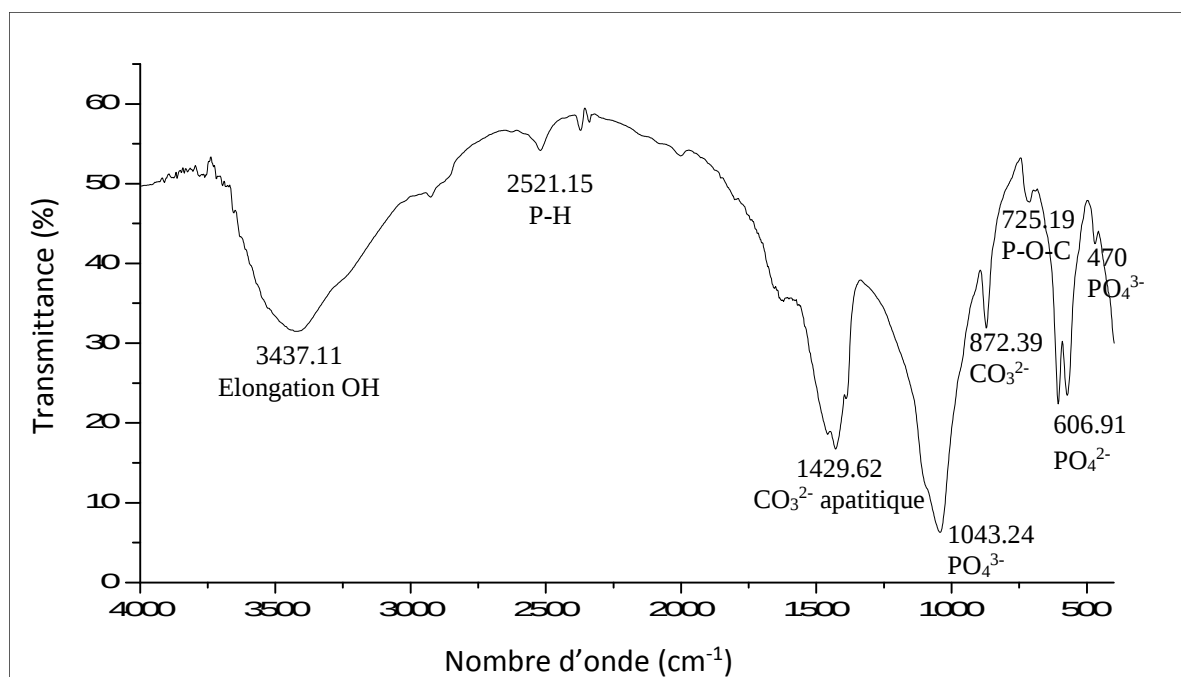


Figure 33. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche basale (CBP).

Tableau 12. Identification des bandes observées par IR pour l'échantillon CSP.

Position en cm^{-1}	Intensités des bandes	Identification des bandes
470	Faible	Ions PO_4^{3-}
1040.61	très forte	Ions PO_4^{3-}
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO_4^{2-}
725.19	très faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO_3^{2-} apatitique)
3437.11	Forte	Ions hydroxyles OH^-
872.39	Faible	Ions CO_3^{2-}
2521.15	Faible	P-H

Tableau 13. Identification des bandes observées dans IR pour l'échantillon CPP.

Position en cm^{-1}	Intensités des bandes	Identification des bandes
470	Faible	Ions PO_4^{3-}
1040.61	très forte	Ions PO_4^{3-}
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO_4^{2-}
725.19	très faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO_3^{2-} apatitique)
3437.11	Forte	Ions hydroxyles OH^-
872.39	Faible	Ions CO_3^{2-}
2521.15	faible	P-H

Tableau 14. Identification des bandes observées par IR pour l'échantillon CBP.

Position en cm^{-1}	Intensités des bandes	Identification des bandes
470	Faible	Ions PO_4^{3-}
1040.61	très forte	Ions PO_4^{3-}
606.19	Moyenne	Groupement ester phosphorique PO_4^{2-}
725.19	très faible	Liaison P-O-C
1429.62	Forte	Carbonates (ions CO_3^{2-} apatitique)
3437.11	Forte	Ions hydroxyles OH^-
872.39	Faible	Ions CO_3^{2-}
2521.15	faible	P-H

CHAPITRE V: ETUDE ET ANALYSES DES ELEMENTS EN TRACES

V.1. INTRODUCTION

Les éléments en traces ont pris une importance croissante dans l'environnement, soit comme facteurs nutritionnels essentiels, soit comme agents toxiques. Les impuretés en traces présentes dans les phosphates naturels peuvent contaminer les engrais phosphatés, et par leur intermédiaire, les productions agricoles destinées à l'alimentation. A des niveaux de concentration supérieurs au seuil normal, les éléments en traces peuvent devenir toxiques et affectent négativement la qualité des phosphates. La prise en considération de ces caractères est fondamentale et que les teneurs en ces éléments doivent être bien contrôlées.

Ainsi, l'industrie des engrais phosphatés et de l'acide phosphorique qui absorbe plus de 90 % de la production des concentrés de phosphates impose des exigences de qualité de la matière première. Ces exigences sont en relation avec la nature des impuretés contenues dans le minerai ainsi qu'à l'importance de leur répercussion sur les processus de fabrication des engrais. Les principaux paramètres de qualité de ces minerais sont définis essentiellement par les teneurs limites en éléments majeurs (P_2O_5 , MgO , ...) et en éléments traces (Cr, Sr, U...) existants [54]. En effet, à des niveaux de concentration supérieurs au seuil normal, ces éléments deviennent toxiques et affectent négativement la qualité des phosphates. Ces derniers, peuvent alors persister les engrais phosphatés, et par leur intermédiaire, les productions agricoles destinées à l'alimentation.

Ainsi, la connaissance qualitative et quantitative de ces éléments et de leur localisation dans le minerai de phosphate a des implications multiples, tant purement scientifiques qu'industrielles. En effet, certains éléments traces sont indispensables à la vie, se sont les oligo-éléments comme le Cobalt, le Cuivre, le Fer, le Manganèse, le Molybdène, le Zinc, le Nickel, le Chrome, le Vanadium, l'Etain, [55, 56]. D'autres sont connus pour leur impact délétère sur l'homme et leur effet néfaste [57] sur l'environnement (Arsenic, Cadmium, Mercure, Plomb,...), nécessitant donc d'identifier et de réduire les sources d'émission. En effet, indispensables en quantités minimales, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité [58]. D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et présentent des effets toxiques dès les faibles teneurs [59].

V.2. ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS PAR ICP- MS

La composition chimique des principaux éléments en traces que contiennent les trois échantillons de phosphates étudiés (couches : sommitale, principale et basale) que contient le faisceau phosphaté a été réalisée à l'institut des sciences chimiques de l'Université de Rennes 1, France à l'aide d'un spectromètre de masse couplée à un plasma d'argon ICP-MS. La figure 34 illustre le type d'appareillage utilisé.

L'objectif fixé est d'étudier l'évolution qualitative et quantitative de ces éléments par sous couches de façon à orienter et proposer un schéma de traitement le plus approprié et permettre à l'entreprise d'exploitation de ce matériau de diversifier sa gamme de produits marchands.

✓ Principe de la Spectrométrie de Masse à Plasma Induit (ICP-MS)

Introduit au milieu des années 1980, le spectromètre de masse à couplage inductif (ICP-MS) est un instrument de choix pour les analyses inorganiques. Un ICP-MS se compose d'un système d'introduction de l'échantillon qui transforme l'échantillon sous forme gazeuse et le transmet vers le plasma à couplage inductif (ICP). L'argon gazeux à haute température (8000 à 10000 K) et fortement ionisé, décompose la matrice, atomise et ionise les espèces introduites avant de les transférer vers le spectromètre de masse (MS) qui détecte et quantifie les ions après les avoir sélectionnés en fonction de leur rapport masse/charge grâce à l'analyseur. Le détecteur est linéaire sur 9 ordres de grandeur. Deux cônes – un cône échantillonneur et un cône excréteur - assurent le transfert des ions de l'ICP, partie à pression atmosphérique, vers le MS, la partie à pression réduite. Un jeu de lentilles, placé après les cônes, permet de refocaliser le faisceau d'ions, qui diverge fortement du fait du gradient de pression, et d'éliminer les espèces neutres et les photons.

La réponse des différents éléments chimiques dépend grandement de la température du plasma, de la densité des ions, atomes et électrons dans le plasma ainsi que l'énergie d'ionisation de ces éléments. En outre, l'ICP-MS est aussi une technique multiélémentaire permettant d'analyser l'ensemble du tableau périodique (excepté quelques éléments comme C, N, O, F et les gaz rares) en quelques minutes [60].



Figure 34. Spectromètre ICP-MS utilisé

✓ Résultats des analyses ICP-MS

Les résultats des analyses ICP obtenus à l'université de Renne pour les trois échantillons de phosphates étudiés (couches : sommitale, principale et basale) à l'état finement broyé ($<80\ \mu\text{m}$) sont rapportés dans le tableau 15 et les figures 35, 36, 37 et 38. Ces résultats ont mis en évidence la présence d'une quinzaine d'éléments en traces répartis en 05 catégories :

- Métaux de transition : Vanadium, Chrome, Cuivre, Nickel, Zinc)
- Terres rares : Lanthane, Yttrium, Cérium, Néodyme, Erbium
- Métaux alcalino-terreux : Strontium
- Alcalin : Césium
- Actinide : Uranium

Il est important de noter que sur le plan quantitatif il y a des différences entre les trois sous couches que contient la couche de phosphate étudiée. En effet :

- La couche sommitale contient en majorité les éléments : Cérium, Yttrium, Néodyme, Erbium, Lanthane et Césium, et des teneurs moyennes en Zinc, Cadmium, Vanadium, Uranium et des teneurs faibles en Plomb, Cuivre, Nickel et Chrome.
- La couche principale est constituée des éléments : Cérium, Yttrium, Néodyme, Erbium, Zinc, vanadium et césium en teneurs élevées, Lanthane, Uranium, et Cuivre en teneurs moyennes ainsi que le Plomb, Nickel, Cadmium et chrome en faibles teneurs.
- La couche basale contient majoritairement les éléments : Cérium, Néodyme, Erbium, Yttrium, Zinc, Cadmium, Vanadium et Cuivre en teneurs élevées, des éléments :

Lanthane, Césium, Uranium en teneurs moyennes, et des éléments : Nickel, Plomb et Chrome. en teneurs faibles.

En outre, le Strontium est très abondant dans les trois sous couches de phosphates étudiées, et ce, en raison de sa forte tendance à se substituer aux ions Ca de la structure apatitique

Tableau 15. Analyses chimiques des éléments en traces dans les minerais bruts des trois sous couches de phosphates étudiées (Sommitale, principale et basale).

Elements traces	Teneurs en PPM		
	CSP	CPP	CBP
Plomb (Pb)	10	20	13
Cuivre (Cu)	25	30	60
Nickel (Ni)	20	25	18
Uranium (U)	35	40	30
Vanadium (V)	41	63	55
Cadmium (Cd)	35	10	75
Chrome (Cr)	15	12	17
Césium (Cs)	71	55	38
Zinc (Zn)	49	88	79
Strontium (Sr)	150	357	288
Lanthane (La)	59	41	38
Yttrium (Y)	78	67	69
Cérium (Ce)	58	76	87
Néodyme (Nd)	99	55	58
Erbium (Er)	63	69	74

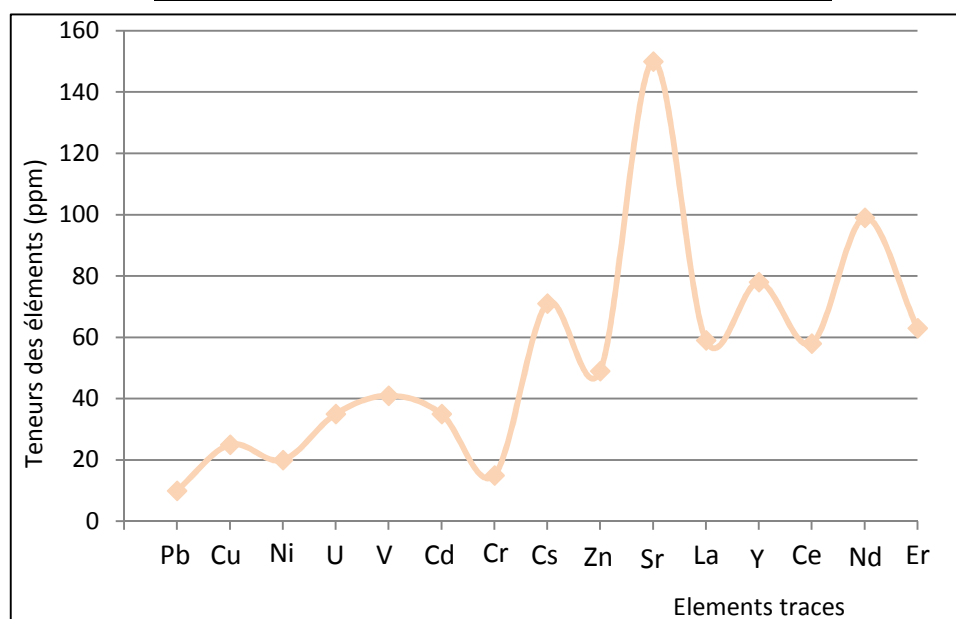


Figure 35. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CSP.

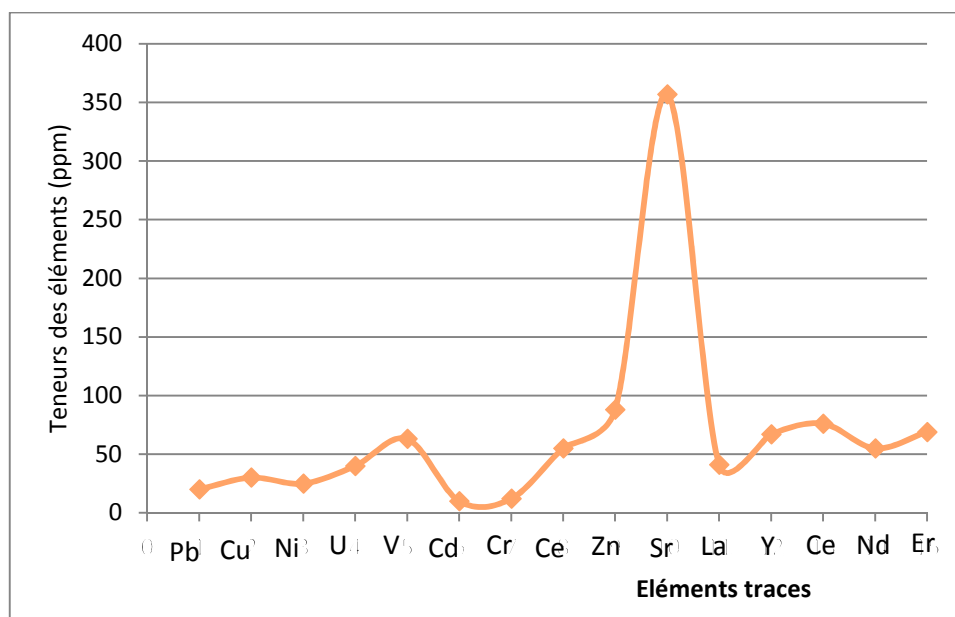


Figure 36. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CPP.

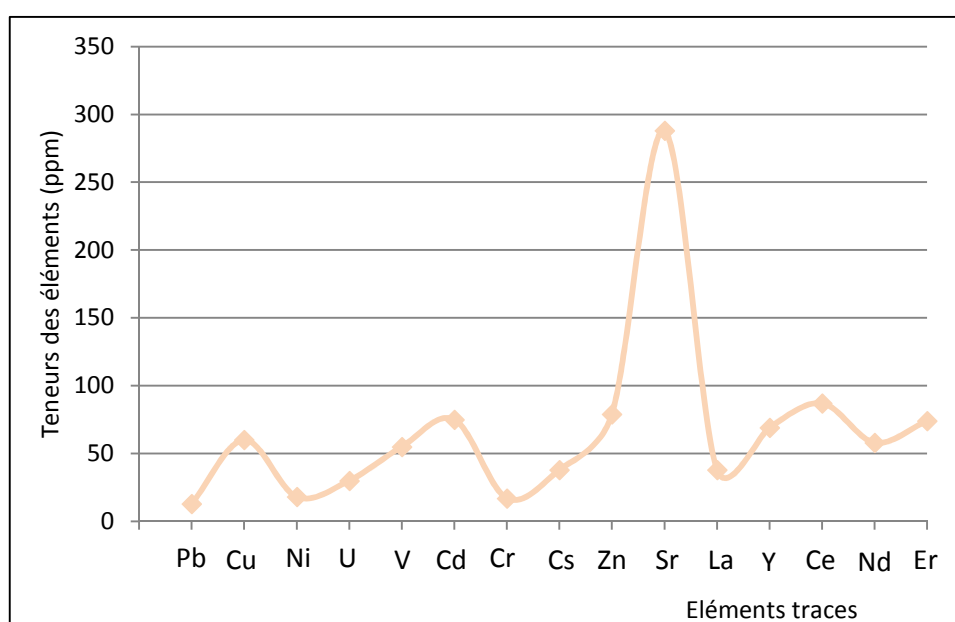


Figure 37. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CBP.

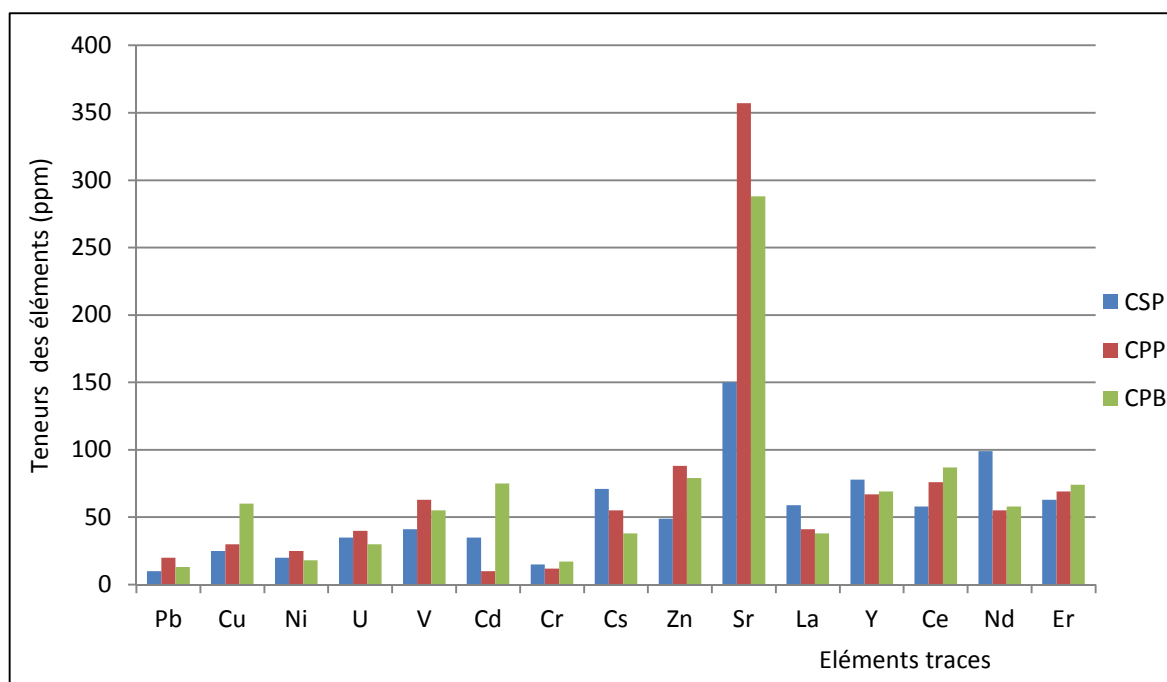


Figure 38. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CBP.

D'une façon générale, la couche sommitale est plus riche en terres rares notamment en éléments : Lanthane (La), Yttrium (Y), Cérium (Ce), Néodyme (Nd). La couche principale est plus riche en strontium (Sr), Zinc (Zn), Vanadium (V), Uranium (U). La couche basale est plus riche en Erbium (Er), Cuivre (Cu), Cérium (Ce), et cadmium (Cd).

D'après les études antérieures [61], l'ensemble des éléments traces identifiés dans ce type de matériau étudié peut être réparti sur deux principales familles :

- Famille de l'apatite : pour les éléments Strontium, Chrome, Yttrium, Uranium, Césium, ainsi que les Terres rares (Lanthane, Cérium, Néodyme, Ytterbium et Erbium).
- Famille des silicates : pour les éléments Strontium, Nickel, Zinc, Cuivre, Chrome, Césium, Plomb et Vanadium.

Il est à noter que la présence des terres rares dans les phosphates est liée à leur facilité d'entrer dans la structure des apatites, où elles se substituent au Calcium, au Sodium et au Strontium [61].

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a porté sur la caractérisation granulo-minéralogique et chimique du minerai de phosphate du gisement de Bled El Hadba.

Les différentes techniques d'analyses appliquées (DRX, MEB, IR, ICP-MS,...) ont mis en évidence une étroite relation entre les phases minéralogiques et pétrographiques d'une part, et entre la répartition granulométrique et l'évolution des teneurs chimiques d'autre part.

D'une façon générale, la caractérisation de ce minerai a montré des différences appréciables sur les plans minéralogique, chimique et granulométrique des trois sous couches de phosphates que contient le faisceau phosphaté (sommitale, principale et basale).

Sur le plan granulométrique, le classement dimensionnel effectué par tamisage a révélé que la majeure partie de la masse globale des minerais bruts est représentée par la tranche granulométrique de dimensions 0.1 à 0.5 mm : 41.66 % (sommitale), 57.33 % (principale) et 33.6 % (basale). Elle constitue ainsi la maille de libération optimale de séparation des éléments phosphatés (classe des arénites).

Les phases minérales identifiées par diffraction des rayons X sont principalement : les apatites (carbonate fluoroapatite, Hydroxylapatite), la dolomite ainsi que d'autres minéraux en faible quantité tels que le quartz, la calcite et les silicates.

Sur le plan chimique, les meilleures teneurs en P_2O_5 et en MgO considérés comme élément majeurs, se localisent dans la tranche valorisable 0.08 à 0.50 mm, où se situe la maille de libération des éléments phosphatés. La diminution de la fréquence en ces éléments se traduit par de fortes teneurs en MgO qui se répercutent sur les rendements P_2O_5 .

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux vibrations d'allongement de groupement hydroxyle OH (3437cm^{-1}), aux carbonates (1430 et 872 cm^{-1}) et aux phosphates (1041 cm^{-1}). L'intensité des pics caractéristiques des phosphates et des carbonates varie en fonction du développement du ciment carbonaté.

L'analyse par ICP-MS a mis en évidence la présence de plusieurs groupes d'éléments en traces tels que : les métaux de transition, les terres rares, les actinides et les alcalino-

terreux. L'ensemble des éléments traces identifiés dans ce type de matériau peut être réparti sur deux principales familles :

- Famille de l'apatite : pour les éléments Strontium, Chrome, Yttrium, Uranium, Césium, ainsi que les Terres rares (Lanthane, Cérium, Néodyme, Ytterbium et Erbium).
- Famille des silicates : pour les éléments Strontium, Nickel, Zinc, Cuivre, Chrome, Césium, Plomb et Vanadium.

D'une façon générale, la couche sommitale est plus riche en terres rares notamment Lanthane (La), Yttrium (Y), Cérium (Ce), Néodyme (Nd). La couche principale est plus riche en strontium (Sr), Zinc (Zn), Vanadium (V), Uranium (U). La couche basale est plus riche en Erbium (Er), Cuivre (Cu), Cérium (Ce), et cadmium (Cd). L'abondance de ces éléments est fortement liée aux divers types de substitutions dans la structure apatitique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Dassamiour M., (2012) - Eléments En Traces Et Valorisation Des Minerais De Phosphate Du Gisement De Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale). Thèse De Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba, Pp. 143-144.
- [2] Bezzi N., (2005) - Gestion De La Qualite Et Valorisation Des Minerais De Phosphate De Bled El Hadba, Djebel Onk - Tebessa. Thèse De Doctorat. Université Ferhat Abbas - Setif.
- [3] Zapata F., Roy R.N. (2004) - Utilisation Des Phosphates Naturels Pour Une Agriculture Durable. Bulletin FAO Engrais Et Nutrition Végétale. Organisation Des Nations Unies Pour L'alimentation Et L'agriculture Rome, Pp. 2-3-11.
- [4] BRADY N. C., (1978) - Advanced In Agronomy. International Rice Research Institute Manila, Philippines, New York: Academic Press P. 161-162.
- [5] HAMOUDI S., (2010) - Étude De La Distribution Des Eléments Traces Dans Les Minerais De Phosphate De Djebel-Onk (Tébessa) Et Leur Influence Sur Les Différents Procédés De Traitement. Mémoire De Magister. Université Abd Rahmane Mira Bejaia.
- [6] HOLTAN H., L. Kamp-Nielsen, Stuanes A. O., (1988) - Phosphorus In Soil, Water And Sediment: An Overview, Pp. 20.
- [7] GREGORY J. Et Al., (1917) - Transaction of Geological Society of Glasgow. Anderson's College Buildings, Pp. 121.
- [8] GUILLEMOT J., (1986) - Éléments De Géologie, Edition Technip, Paris Et Institut Français Du Pétrole, Pp. 38-44.
- [9] COGEL J. E. Et Al., (2006) - Industrial Minerals And Rocks : Commodities, Markets, And Uses. 7th Edition By Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, USA, Pp 19.
- [10] Bonnet C., Les Phosphates. Société De L'industrie Minérale, [Http://Www.Lasim.Org/](http://Www.Lasim.Org/) 2011.
- [11] Abouzeid M., (2007) - Physical And Thermal Treatment Of Phosphate Ores — An Overview. Cairo University, Faculty Of Engineering, Department Of Mining, Giza, Egypt, Pp. 1- 2.
- [12] RAPP G., (2002) - Archaeomineralogy : Exploitation Of Mineral And Rock Raw Materials. Natural Science In Archaeology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Pp. 41-42.
- [13] Roeder Et Al., (2006) - Kinetic Effects On Hydroxyapatite Whiskers Synthesized By The Chelate Decomposition Method. Journal Of The American Ceramic Society, Pp. 2096.

- [14] BERTOLUS M, DEFRANCESCHI M., (2015) - Les Apatites : Des Phosphates Naturels. Technique De L'ingénieur, Pp. 21-22.
- [15] YUAMING PAN, FLEET M.E., (2002) - Composition Of The Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms And Controlling Factors, Review In Mineralogy And Geochemistry, Pp. 2.
- [16] SAAIDI E., (1991) - Trait De Sédimentologie : Pétrographie, Environnements Et Sédimentaire. Afrique Orient, Pp. 240.
- [17] EL HADDI H., (2014) - Les Silicifications De La Série Phosphatée Des Ouled Abdoun (Maastrichtien-Lutétien, Maroc) : Sédimentologie, Minéralogie, Géochimie Et Contexte Génétique. Thèse De Doctorat En Géologie A l'Université Hassan II De Casablanca, Pp. 12-13-16.
- [18] Jasinski S. M., (2013) - Mineral Resource Of The Month: Phosphate Rock. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Pp. 119.
- [19] Shariati S., Ramadi A. And Salsani A., (2015) - Beneficiation Of Low-Grade Phosphate Deposits By A Combination Of Calcination And Shaking Tables: Southwest Iran. Kota Hanumantha Rao Academy, Pp. 368.
- [20] BLAZY P. Et JDID E., (2000) - Flottation : Aspects Pratiques, Revue De Technique De L'ingénieur. Paris, France.
- [21] Parekh B. K. And Miller J. D., (1999) - Advanced In Flotation Technology. Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, Inc, Pp. 247.
- [22] Tremblay-Bouliane K., (2015) - Caractérisation Des Interactions Phage-Mineral Et Développement De Bio-Réactifs Potentiels Pour Les Procédés De Flottation. Mémoire De Fin D'études. Université LAVAL, Québec, Canada, P 8.
- [23] Anonyme, (2012) - Algeria Mineral & Mining Sector Investment And Business Guide. By USA International Business Publications, Washington DC, USA-Algeria.
- [24] Landge P.R., (2012)- Algeria Integration Phosphate Fertiliser Project. Deepak Fertilizer & Petrochemicals Corp., Ltd., India
- [25] Mowafa T., (2007) - The Mineral Industry Of Algeria. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook.
- [26] Anonyme. Bled El Hadba Mine ; [[Http://America.Pink/Bled-Hadba-Mine_688715.Html](http://America.Pink/Bled-Hadba-Mine_688715.Html), America Pink Website For Education, Essays, Topics, Articles And Online Encyclopedia].
- [27] Kouchah H., (1999) - Etude Et Analyse Physico-Chimique Du Mineral De Phosphate De Bled El Hadba Tebessa. Mémoire De Fin D'études. Université Abd Rahmane Mira De Bejaia.

- [28] BENABDESLAM N., (2001) - Influence De La Composition Chimique Et Minéralogique Du Phosphate Noir De Djebel Onk (Tebessa) Sur Le Procédé De Traitement. Mémoire De Magister, Université Abd Rahmane Mira De Bejaia, Pp. 29-31-34.
- [29] Egbobawaye E.I., (2016) - Whole-Rock Geochemistry And Mineralogy Of Triassic Montney Formation, Northeastern British Columbia, Western Canada Sedimentary Basin, Department Of Earth And Atmospheric Sciences, University Of Alberta, Edmonton, Canada, Page 92, 93.
- [30] Adriano D. C., (1986) - Trace Elements In The Terrestrial Environment, Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo, P3.
- [31] GOUZY A. Et DUCOS G., (2008), La Connaissance Des Eléments Trace Métallique, Air Pur N° 75, P7.
- [32] DOELSCH E., Eléments Traces Métalliques, Inventaire Pour L'île De La Reunion (Sole, Dechets Et Vegetaux), Avril 2004, P 2.
- [33] Perron V., Hébert M., Eléments Traces Métalliques, Caractérisation Des Boues D'épuration Municipales, Vecteur Environnement, Septembre 2007.
- [34] Burnol A., Duro L., Griueineris M., (2006) - Eléments Traces Métalliques Guide Méthodologique Recommandations Pour La Modélisation Des Transferts Des Eléments Traces Métalliques Dans Les Sols Et Les Eaux Souterraines, Ministère De l'Ecologie Et Du Développement Durable P54, 55, Rapport D'étude, Elément Trace Métalliques.
- [35] Warren H. V., And Delavault R. E., (1952) - Trace Elements In Geochemistry And Biogeochemistry, American Association For The Advancement Of Science, P28.
- [36] GOUNOU C., (2008) - Mobilité Des Elements Traces Metalliques Dans Les Sediments : Couplage Et Comparaison Des Approches Chimique Et Microbiologique, Thesedoctora. Université Paris 12 – Val De Marne. P 24-28.
- [37] [S. Dauget Et Al., (2011) - Mesure Des Flux D'éléments Traces (Pb, Cd, As, Cu, Zn) Dans Les Sols, Végétaux, Porcs Et Lisiers Des Exploitations Porcines Du Sud-Ouest. Innovations Agronomiques 17.
- [38] Salvarredy Aranguren M., (2008) -Contamination En Métaux Lourds Des Eaux De Surface Et Des Sédiments Du Val De Milluni (Andes Boliviennes) Par Des Déchets Miniers. Approches Géochimique, Minéralogique Et Hydrochimique. These De Doctorat. Université De Toulouse.
- [39] Lévêque J., Distribution Et Comportement Des Eléments Trace Métalliques (ETM) Dans Les Sols, Master Sciences De l'Environnement – ETEC, Page 98.
- [40] Anonyme, (2010). Métaux Lourds. Cahier De Fondation Développement Et Transfert De Connaissances Sur Le Sol (SKB), P 16.

- [41] . [Www.Deversements De Métaux Lourds.E-Monsite.Com](http://www.Deversements De Métaux Lourds.E-Monsite.Com)
- [42] M. Bisson – N. Houeix, (2014) - Cadmium Et Ses Dérivés. IN E R I S - Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques, Version N°3
- [43] [Http://Dspace.Univ-Tlemcen.Dz/Bitstream/112/5848/2/Chapitre-I.Pdf](http://Dspace.Univ-Tlemcen.Dz/Bitstream/112/5848/2/Chapitre-I.Pdf).
- [44] Souhir S., (2013) - Adaptation De La Symbiose Fabacées-Rhizobium Aux Sites Miniers : Absorption Du Zinc Par Anthyllis Vulneraria Et Analyse De La Diversité Des Bactériessymbiotiques d'Hedysarumcoronarium. Thèse Doctorat, Université Montpellier.
- [45] VINCENT J-M., HOUEIX N., DIDERICH R., MAGAUD H., (2010) - Mercure Et Ses Dérivés. IN E R I S - Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques, Version N°4
- [46] Sirven J. B., (2007) - Détection De Métaux Lourds Dans Les Sols Par Spectroscopie D'émission Sur Plasma Induit Par Laser (LIBS), Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1. <https://tel.archives-ouvertes.fr>.
- [47] Bisson M., Gay G., Guillard D., Ghillebaert F., Tack K., (2011) - Sélénium Et Ses Dérivés. In E R I S - Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques, Version N°2.2
- [48] MIQUEL G., (2001) - Les Effets Des Métaux Lourds Sur L'environnement Et La Santé, Et Al., [Http://Www.Senat.Fr](http://www.Senat.Fr)
- [49] BISSON M., BONNOMET V., GAY G., GHILLEBAERT F., GUILLARD D., LETHIELLEUX L., TACK K., (2012) - Vanadium Et Ses Dérivés. IN E R I S - Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques, Version N°2-3.
- [50] SAMB M., (2002) - Evolution Géochimique Des Phosphates Sédimentaires Du Gisement De Tobene (Sénégal). Implications Pour L'exploitation Industrielle. Journal Des Sciences, Institut Des Sciences De La Terre-Université Cheikh Anta Diop, Sénégal.
- [51] Aronica C., (2009) - Diffraction Des Rayons X : Techniques Et Etudes Des Structures Cristallines. Ressources Scientifiques Pour L'enseignement De La Physique. Eduscol ENS, Lyon.
- [52] Meiffren V., (2011) - Développement De Nouveaux Revêtements Anti-Corrosion Sur Alliage De Zinc Par Des Vois Sol-Gel Au Milieu Aqueux Ou Faiblement Solvanté. Thèse De Doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III, France.
- [53] Claux B., (2011) - Etude De La Réduction Electrochimique D'oxydes D'actinides Au Milieu Sel Fondu. Thèse De Doctorat. Université De Toulouse, France.

- [54] Bezzi Et Al..-Etude Des Eléments Traces Du Phosphate Naturel De Kef Es Sennoun (Djebel Onk) Et Leur Comportement Aux Différents Modes De Traitement Minéralurgiques. Article De Recherche. Université De Bejaïa.
- [55] Devallois, V., 2009. Transferts et mobilités des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux, Thèse de doctorat, Académie d'Aix-Marseille-Université de Provence. pp 1-2
- [56] Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sanchez, P., Lansac, A., 2010. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayovar-Sechura (Peru). Journal of Geochemical exploration 107, pp 136-145.
- [57] Chen, A., Zhao, Y., Qiang, L., Qiao, J., Tian, Q. and Liu, X., 2009. Heavy metal contents and chemical speciations in sewage-irrigated soils from the eastern suburb of Beijing (China). Journal of Food, Agriculture and Environment, Vol.7 (3,4), pp 690-695.
- [58] Maanan, M., Zourarah, B., Carruesco, C., Aajjane, A., Naud, J., 2004. The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). Journal of African Earth Sciences 39, 473–483.
- [59] Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W., 2001. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod, Paris, 567 pp.
- [60] DARROUZES J., (2007) - Spectromètre De Masse A Plasma A Couplage Inductif (ICP-MS) A Cellule De Collision/Réaction (CC/R) Pour L'analyse Clinique. Performances Et Applications A L'analyse Elémentaire Et à la Spéciation. Annales De Toxicologie Analytique.
- [61] Bonnot, C., 1980. Le comportement des terres rares au cours de l'altération sous-marine et ses conséquences. Chemical Geology, 30, pp 119-131.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Répartition mondiale des gisements de phosphates.

Figure 2 : Situation géographique des différents gisements de phosphates de Djebel Onk.

Figure 3: Schéma technologique de la préparation mécanique du phosphate de Djebel Onk.

Figure 4 : Traitement par voie humide du minerai de phosphate de Djebel Onk.

Figure 5 : Schéma technologique de traitement par voie sèche du phosphate de Djebel Onk.

Figure 6 : Cycle simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.

Figure 7. Schéma de préparation mécanique des échantillons bruts étudiés (CSP, CPP et CBP).

Figure 8. Variation du rendement pondérale en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CSP.

Figure 9. Variation du rendement pondérale en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CPP.

Figure 10. Variation du rendement pondérale en fonction des classes granulométrique obtenu par tamisage de l'échantillon CBP.

Figure 11. Analyses chimiques par classes granulométriques de l'échantillon CSP.

Figure 12. Analyses chimiques par classes granulométriques de l'échantillon CPP.

Figure 13. Analyses chimiques par classes granulométriques de l'échantillon CBP.

Figure 14. Teneur des échantillons globaux en P_2O_5 des trois couches de phosphate.

Figure 15. Teneur des échantillons globaux en CO_2 des trois couches de phosphate.

Figure 16. Teneur des échantillons globaux en MgO des trois couches de phosphate.

Figure 17. Diffractogramme DRX du phosphate brut de l'échantillon CSP.

Figure 18. Diffractogramme DRX du phosphate brut de l'échantillon CPP.

Figure 19. Diffractogramme DRX du phosphate brut de CBP.

Figure 20. Appareillage MEB utilisé pour les observations microscopiques des échantillons.

Figure 21 Micrographies au MEB du phosphate brut de la CSP.

Figure 22. Micrographies au MEB du phosphate brut de la CPP.

Figure 23. Micrographies au MEB du phosphate brut de CBP.

Figure 24. Analyse EDX du minerai de phosphate brut de l'échantillon CSP.

Figure 25. Micrographies au MEB du phosphate brut de l'échantillon CPP.

Figure 26. Analyse EDX du minerai de phosphate brut (échantillon CPP).

Figure 27. Micrographies au MEB du phosphate brut (échantillon CBP).

Figure 28. Analyse EDX du minerai de phosphate brut (échantillon CBP).

Figure 29. Spectromètre IR utilisé.

Figure 30. Préparation d'une pastille.

Figure 31. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche sommitale(CSP).

Figure 32. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche principale (CPP).

Figure 33. Spectre infrarouge du phosphate brut de la couche basale (CBP).

Figure 34. Spectromètre ICP-MS.

Figure 35. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CPP.

Figure 36. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CBP.

Figure 37. Teneurs des éléments en traces dans l'échantillon CBP.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Classification des phosphates.

Tableau 2. Production et réserves mondiales des phosphates naturels.

Tableau 3. Epaisseur, ressources et teneurs moyennes (P_2O_5 et MgO) des trois couches de phosphates.

Tableau 4. Éléments essentiels pour le règne animal et végétal.

Tableau 5. Valeurs seuils en éléments traces métalliques pour les sols (France et UE).

Tableau 6. Utilisations des métaux dans l'industrie.

Tableau 7. Usages industriels de certains métaux rares.

Tableau 8. Critères chimiques des concentrés phosphatés.

Tableau 9. Granulométrie par tamisage des trois couches du phosphate étudié.

Tableau 10. Analyses chimiques en éléments majeurs par classe granulométrique du minerai de phosphate brut des trois couches.

Tableau 11. Composition chimique en éléments majeurs des échantillons globaux des trois couches.

Tableau 12. Identification de bandes observées dans le spectre IR pour l'échantillon CSP.

Tableau 13. Identification de bandes observées dans le spectre IR pour l'échantillon CPP.

Tableau 14. Identification de bandes observées dans le spectre IR pour l'échantillon CBP.

Tableau 15. Analyses chimiques des éléments en traces dans les minerais bruts.

Résumé

La wilaya de Tébessa renferme le plus grand gisement de phosphate en Algérie. Il est estimé à 2 milliards de tonnes par la société minière des phosphates. Les phosphates sont d'une grande importance vue leurs applications dans plusieurs secteurs notamment dans l'industrie des engrais et de l'acide phosphorique. Cependant, cette filière impose des exigences de qualité à ces concentrés phosphatés, qui consiste à éliminer les impuretés gênantes et nuisibles comme les éléments en traces (Pb, Cd, U, Hg, As et autres), considérés toxiques s'ils dépassent le seuil normal, soit pour l'être humain ou l'environnement.

Le présent travail a porté sur la caractérisation pétrographique, minéralogique et chimique des trois couches du gisement de Bled El Hadba dont l'objet est l'étude qualitative et quantitative des éléments majeurs et en traces.

La réalisation de cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses DRX, MEB, IR et ICP préalables, permettant de définir les mailles de libération des éléments phosphatés et des minéraux de la gangue présents dans la matière première, la composition chimique en élément majeurs, ainsi que leur distribution par tranches granulométriques.

L'étude des éléments traces effectuée par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, avec la torche à plasma de type ICP-MS a permis d'identifier certains éléments, composés essentiellement de terres rares et de métaux de transition. Les résultats obtenus ont montré des différences appréciables pour les trois couches. L'étude a montré également une étroite relation entre les éléments traces et les différentes espèces minérales (apatite, dolomite et silicate), à travers des opérations de substitution.

Mots clés : minerai de phosphate, éléments traces, éléments majeurs, pétrographie, minéralogie, chimie, granulométrie, enrichissement, caractérisation.

Abstract

Tébessa has the largest phosphate deposit in Algeria. It is estimated at 2 billion tons by the mining company of phosphates. Phosphates are of great importance regarding their applications in several sectors including the fertilizer industry and phosphoric acid. However, this sector imposes quality requirements to their concentrated phosphates, which impose to eliminate the annoying and harmful impurities such as trace elements (Pb, Cd, U, Hg, As and others) considered toxic if they exceed the normal threshold, either to humans or to the environment.

We are interested in this study on the petrographic, mineralogical and chemical characterization of the three layers of the deposit of Bled El Hadba, its objective is the qualitative and quantitative study of major and trace elements.

The completion of this study required the use of several methods of analyses XRD, MEB, IR and ICP prior, to define the stitches of the release of phosphoric elements and gangue minerals present in the raw material, the chemical composition in major part, as well as their distribution by size fractions.

The study of trace performed by mass spectrometry and inductively coupled plasma with the ICP-MS torch type plasma has identified certain items, mainly consisting of rare earth and transition metals. The results have shown significant differences both for different layers. The study also showed a close relationship between the trace elements and the different mineral species (apatite, silicate and dolomite), through substitution operations.

Keywords: ore phosphate, trace elements, major elements, petrography, mineralogy, chemistry, particle size, enrichment, characterization.