

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de la Terre
Département de Géologie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du
gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale)**

Option : Géologie

Par

DASSAMIOUR MOHAMED

DIRECTEUR DE THESE :

Hamid MEZGHACHE

Professeur

Univ. Badji Mokhtar -Annaba

DEVANT LE JURY :

Président : Rabah LAOUAR Pr. Université Badji Mokhtar - Annaba

Examineurs : Djamel Eddine AISSA Pr. U.S.T. H.B. Alger

Brahim ELOUADI Pr. Université de La Rochelle, France

Ramdane MARMI Pr. Université Mentouri - Constantine

Abderrahmane TOUBAL M.C.A. Université Badji Mokhtar -Annaba

Membre invité : Mohamed T. BOUARROUDJ D. G. M. Ministère de l'Énergie et des Mines

ANNEE 2012

Dédicace

*Je dédis ce travail à la lumière de mes
jours ma mère et mon père ;*

*À Ma sœur Souad, son marié Djamel et ses
petites hirondelles Maroua, Afnane et Sara ;*

*À Ma sœur Lamia, son marié Drif et son petit
fils Mouad ;*

À Ma sœur Hanane et son marié Fatah ;

*À mes frères et mes sœurs : Kicham, Ahmed,
Cherif, Wahiba et Ahlem ;*

À toute ma famille et mes amis.

Mohamed

*** Remerciement ***

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu avant tout ;

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette thèse et qui n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes, que chacune trouve dans les premières phrases de cette thèse l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements au professeur Hamid Mezghache, mon directeur de thèse, pour son inspiration constante, ses orientations enrichissantes et son encadrement scientifique, ce qui a permis de donner plus de valeur à l'ensemble de ce travail.

Les membres du jury: Le professeur Rabah Laouar qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse ; Le professeur Djamel Eddine Aissa, Le professeur Ramdane Marmi et le Dr. Abderrahmane Toubal pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail ; Le professeur Brahim Elouadi du Département de Chimie de l'université de La Rochelle, France, pour son aide à réaliser les analyses chimiques au niveau du laboratoire de La Rochelle et pour avoir accepté de juger ce travail.

L'ensemble des personnels du complexe minier de Dj. Onk, administrateurs et travailleurs, ainsi que tous les personnels du laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels (enseignants ou non) et administratifs du Laboratoire d'Elaboration des Analyses Chimiques et de Matériaux (LEACM) de l'université de La Rochelle.

Je remercie M. ALEM D. responsable du laboratoire des lames et des sections polies de département de Géologie de l'université d'Annaba, pour l'aide à la confection des lames polies.

Mes remerciements sont adressés aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin et dont leurs noms ne figurent pas sur cette liste.

Mohamed

Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale)

Résumé

Les phosphates sédimentaires du gisement de Kef Essennoun de la région de Dj. Onk sont différenciés en quatre principaux types de minerais: un minerai riche en P_2O_5 à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1) ; un minerai riche à exogangue carbonatée faiblement argileuse (T2) ; un minerai noir très riche en P_2O_5 et en matière organique à exogangue argilo-siliceuse (T3) et un minerai pauvre à exogangue carbonatée (T4). Les quatre types de minerais sont désignés respectivement par T1, T2, T3 et T4.

Le calcul des formules structurales a mis en évidence l'existence de deux principaux minéraux qui sont la francolite et la monétite. L'existence de la monétite est l'indication que le taux de fluore dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun est relativement faible.

L'étude géochimique des éléments en traces U, Cd, Zn, Cu, As, et Mn, liés aux minerais T1, T2 et T4, a permis de déterminer l'affinité de chaque élément dans chaque type de minerai.

Dans le minerai T1, Cd tend à se lier à la fraction moyenne du minerai (0,5- 1 mm), alors que Zn et Cu sont liés à la fraction fine de l'exogangue de nature argileuse. Dans le minerai T2, Cd se concentre dans la fraction grossière du minerai (+1 mm); Zn et Cu sont liés, comme dans le minerai T1, à la fraction fine argileuse de l'exogangue. As ne montre pas une concentration préférentielle dans les minerais T1 et T2. Dans le minerai T4, Cd et As présentent une affinité avec la fraction moyenne du minerai riche en matière phosphatée. Zn et Cu sont liés la fraction siliceuse. Mn est lié, dans les trois types de minerais T1, T2 et T4, à la fraction carbonatée de l'exogangue. Dans trois types de minerais, U est associé à la matière phosphatée, mais dans un quatrième type de minerai, U est associé essentiellement à l'exogangue carbonatée.

La matière organique (MO), liée à ces phosphates, est de nature humique. Elle montre un faible degré d'oxydation dans les pellets et l'exogangue siliceuse et un degré d'oxydation plus élevé dans l'exogangue carbonatée. Les pellets et l'exogangue siliceuse présentent un environnement fermé. Le degré d'oxydation montre une corrélation positive avec les teneurs en P et en Ca des pellets et la teneur en Ca de l'exogangue carbonatée et une corrélation négative avec la teneur en Si de l'exogangue siliceuse.

Selon la nature de l'exogangue et les teneurs en éléments en trace, chaque type de minerai doit être traité séparément avec un procédé de traitement approprié.

Mots clés : phosphate, éléments en trace, matière organique, traitement, Kef Essennoun.

Trace elements and valorization of the phosphatic ores of Kef Essennoun deposit – Dj. Onk (Eastern Algeria)

Abstract

The sedimentary phosphorites of Kef Essennoun deposit of Dj. Onk region are differentiated in four principal types of ores: a rich ore in P_2O_5 with clayey to weakly carbonated gangue (T1); a rich ore with carbonated gangue weakly clayey (T2); a black ore very rich in P_2O_5 and organic matter with clayey - siliceous gangue (T3) and a poor ore with carbonated gangue (T4).

The structural formula calculation putted in evidence the existence of two principal minerals; the francolite and the monetite. The existence of monetite indicated that the fluorine rate in phosphorites of Kef Essennoun deposit is relatively week.

Geochemical survey of trace element U, Cd, Zn, Cu, As and Mn, associated to T1, T2 and T4 ores, allowed to determine the affinity of each element in each type of ore.

In T1 ore, Cd was tendency to bind to the middle fraction of ore (0.5 - 1 mm), whereas Zn and Cu were bounded to the fine fraction of clayey nature gangue. In T2 ore, Cd was concentrated in the coarse fraction of ore (+1 mm); Zn and Cu were bound, as in T1 ore, to the clayey fine fraction of the exogangue. In T1 and T2 ores, As didn't show a preferential concentration. In T4 ore, Cd and As presented an affinity to the middle fraction of the ore which was rich in phosphatic matter; Zn and Cu were bound the siliceous fraction. Mn was bound, in the three ore types T1, T2 and T4, to the carbonated fraction of the gangue. In three types of ores U is associated to phosphatic matter, but in a fourth type of ore, U was associated essentially to the carbonated gangue.

The organic matter (OM), bound to these phosphates, is humic nature. It showed a weak oxidization degree in pellets and siliceous gangue and a more elevated oxidization degree in the carbonated gangue. Pellets and siliceous matrix presented a closed environment. The OM oxidization degree showed a positive correlation with P and Ca content of pellets and with Ca content of the gangue. It showed a negative correlation with Si content of the gangue.

According to the gangue nature and contents in trace elements, each type of ore must be treated separately with a suitable treatment process.

Key words: phosphorites, trace elements, organic matter, treatment, Kef Essennoun.

العناصر النادرة و تـثـمـيـن خـامـات الفـوسـفـات لـمـنـجـم كـاف الـسـنـون – جـبـل العـنـق –

الجزائر الشرقية

ملخص

تنقسم خامات الفوسفات الرسوبية لمنجم كاف السنون المتواجد بمنطقة جبل العنق إلى عدة أنواع. يمكن تمييز أربعة أنواع : خام غني من حيث نسبة P_2O_5 بتغليفية - خبث المعدن- طينية مع نسبة ضعيفة من الكربونات (T1), خام غني بتغليفية كربوناتيّة ضعيفة طينيا (T2), خام ذو لون أسود جد غني من حيث نسبة P_2O_5 بتغليفية سليسية (T3) و خام فقير بتغليفية كربوناتيّة (T4).

حساب التركيبات الكيميائية البنيوية أظهرت وجود معدنيين و هما الفرنكوليت و المونيتيت. وجود المونيتيت هو دليل على انخفاض نسبة الفليور في خامات الفوسفات لمنجم كاف السنون.

الدراسة الجيوكيميائية للعناصر النادرة U, Cd, Zn, Cu, As, Mn المرتبطة بالخامات T1, T2 و T4 سمحت بمعرفة قوة الارتباط لكل عنصر في كل نوع من الخامات.

يظهر Cd في الخام T1 ترابطا مع الجزء المتوسط الأبعاد من الخام (0.5 - 1 مم) , أما Zn و Cu فهما مرتبطان أكثر مع الجزء الدقيق من التغليفية ذات الطبيعة الطينية. في الخام T2 يتركز Cd في الجزء الخشن من الخام (+1 مم) أما Zn و Cu فهما مرتبطان, كما في الخام T1 , مع الجزء الدقيق ذو الطبيعة الطينية من التغليفية. يظهر As و Cd في الخام T4 قوة ارتباط مع الجزء المتوسط الأبعاد الغني بالمادة الفوسفاتيّة, أما Zn و Cu فهما مرتبطان بالجزء السليسي. ترتبط Mn في الخامات الثلاث مع الجزء الكربوناتي. يرتبط U في ثلاث أنواع من الخامات مع المادة الفوسفاتيّة و مع التغليفية الكربوناتيّة في النوع الرابع.

المادة العضوية المرتبطة مع هذه الخامات الفوسفاتيّة ذات طبيعة غضارية. تظهر هذه المادة العضوية درجة أكسدة ضعيفة داخل الحبيبات الفوسفاتيّة و التغليفية السليسية و تظهر درجة أكسدة عالية داخل التغليفية الكربوناتيّة. تمثل الحبيبات الفوسفاتيّة و التغليفية السليسية وسطا مغلقا. ترتفع درجة أكسدة المادة العضوية طرديا مع ارتفاع نسبة P و Ca لحبيبات الفوسفات و Ca للتغليفية الكربوناتيّة. تتناقص درجة الأكسدة مع ارتفاع نسبة Si في التغليفية السليسية.

يجب معالجة كل خام على حدة بواسطة طريقة معالجة ملائمة حسب طبيعة التغليفية و نسبة العناصر النادرة فيها.

كلمات مفتاحية : الفوسفات, العناصر النادرة, المادة العضوية, المعالجة, كاف السنون.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| A. Introduction | 5 |
| B. Situation géographique | 7 |
| I. GENERALITES | |
| I.1. Chimie des phosphates | 9 |
| I.2. Structure cristallographique..... | 11 |
| I.3. Production du phosphate | 14 |
| I.4. Usage des phosphates | 14 |
| I.4.1. L'acide phosphorique..... | 15 |
| I.5. Critères de qualités des concentrés phosphatés | 19 |
| I.6. Phosphates et environnement | 21 |
| II. GEOLOGIE REGIONALE | |
| II.1. Stratigraphie..... | 23 |
| II.1.1. Crétacé | 23 |
| II.1.2. Paléocène..... | 23 |
| II.1.3. Eocène..... | 26 |
| II.1.3. Miocène..... | 27 |
| II.1.4. Quaternaire..... | 27 |
| II.2. Tectonique régionale..... | 27 |
| II.3. Paléogéographie..... | 31 |
| II.3.1. Période de sédimentation marine..... | 31 |
| II.3.2. Période de sédimentation continentale..... | 34 |
| II.4. Minéralogie et pétrographie des phosphates de Djebel Onk..... | 34 |
| II.5. Lithologie du faisceau phosphaté | 36 |
| III. GEOLOGIE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN | |
| III.1. Stratigraphie..... | 40 |
| III.2. Tectonique..... | 42 |
| III.3. Caractérisation des différents faciès lithologiques..... | 45 |

IV. ECHANTILLONNAGE, METHODOLOGIE ET TECHNIQUES D'ANALYSE

| | |
|--|----|
| IV.1. Echantillonnage..... | 49 |
| IV. 2. Méthodes analytiques | 51 |
| IV. 2.1. Analyse granulométrique | 51 |
| IV.2.2. Observation au MEB | 51 |
| IV.2. 3. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique..... | 53 |
| IV.2.4. Analyses chimiques par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme..... | 53 |
| IV.2.5.Caractérisation des propriétés chimiques et structurales de la MO par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | 53 |
| IV.3. Analyse statistique des données..... | 56 |
| IV.3.1. Analyse mono et bivariée des données | 56 |
| IV.3.2. Analyse multivariée des données | 57 |

V. CARACTERISATION PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES PHOSPHATES DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

| | |
|--|----|
| V.1. Caractérisation pétrographique | 63 |
| V.2. Caractérisation minéralogique | 69 |
| V.2.1. Cartographie au MEB des éléments chimiques..... | 69 |
| V.2.2. Calcul des formules structurales..... | 77 |

VI. CRACTERISATION GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS EN TRACES DANS LES MINERAIS DE PHOSPHATE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

| | |
|--|----|
| VI.1. Echantillonnage et analyse chimique | 85 |
| VI.2. La radioactivité dans le bassin de Djebel Onk | 90 |
| VI.3. Uranium | 91 |
| VI.3. Cadmium et métaux en traces (Zn, Cu, As et Mn) | 92 |
| VI.3.1. Variation des teneurs en fonction de la granulométrie..... | 92 |
| VI.3.1.1. Cadmium..... | 92 |
| VI.3.1.2. Zinc | 93 |
| VI.3.1.3. Cuivre | 94 |
| VI.3.1.4. Arsenic | 95 |

| | |
|---|-----|
| VI.3.1.5. Manganèse | 96 |
| VI.3.2. Analyse statistique des données | 97 |
| VI.3.2.1. Statistique bivariée..... | 98 |
| VI.3.2.2. Analyse factorielle des correspondances..... | 103 |
| VI.3.2.3. Conclusion | 116 |
| VI. 4. Matière organique..... | 118 |
| VI. 4.1. Observations au MEB..... | 118 |
| VI.4.2. Analyse par spectroscopie IRTF..... | 119 |
| VI.4.3. RMN ¹ H en solution..... | 122 |
| VI.4.4. Lien entre la nature de l'exogangue et le degré d'oxydation de la MO..... | 125 |
| VI.4.4.1. Méthode de calcul de la teneur en carbone organique..... | 125 |
| VI.4.4.2. Résultats obtenus | 126 |
| VI.4.5. Conclusion | 131 |
| VII. TRAITEMENT DES MINERAIS DE PHOSPHATE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN | |
| VII.1. Généralités sur les méthodes d'enrichissement des phosphates | 133 |
| VII.1.1. Enrichissement par classement granulométrique | 133 |
| VII.1.2. Enrichissement par attrition et déschlammage..... | 133 |
| VII.1.3. Séparation par gravité | 134 |
| VII.1.4. Enrichissement par flottation | 135 |
| VII.2.4.1. Minerais à exogangue siliceuse | 135 |
| VII.1.4.2. Minerais à exogangue carbonatée | 138 |
| VII.1.5. Digestion par des acides organiques | 140 |
| VII.1.6. Calcination | 143 |
| VII.2. Enrichissement des minerais du gisement de Kef Essennoun | 146 |
| VII.2.1. Minerai à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1) | 146 |
| VII.2.1.1. Détermination de la fraction récupérable | 146 |
| VII.2.1.2. Méthode d'enrichissement | 148 |
| VII.2.2. Minerai à exogangue carbonatée faiblement argileuse (T2) | 149 |
| VII.2.2.1. Détermination de la fraction récupérable | 149 |
| VII.2.2.2. Méthode d'enrichissement | 151 |
| VII.2.3. Minerai à exogangue argilo-siliceuse (T3) | 153 |

| | |
|---|------------|
| VII.2.3.1. Détermination de la fraction récupérable | 153 |
| VII.2.3.2. Méthode d'enrichissement | 155 |
| VII.2.4. Minerai à exogangue dolomitique (T4) | 157 |
| VII.2.4.1. Détermination de la fraction récupérable | 157 |
| VII.2.4.2. Méthode d'enrichissement | 159 |
| Conclusion générale..... | 160 |

- **Bibliographie.**
- **Liste des figures.**
- **Liste des tableaux.**
- **Liste des planches.**
- **Article.**

A. Introduction

L'Algérie est un pays riche en diverses substances utiles dont la majorité n'est pas encore mise en valeur. Le sous-sol algérien contient des ressources minérales et des substances utiles telles que le fer, le plomb, le zinc, le cuivre, les argiles, le marbre et les phosphates. Ces derniers sont extraits des gisements de la région de Djebel Onk dans la wilaya de Tébessa. Les ressources prouvées sont estimées à plus de 2 milliards de tonnes de phosphate. Ils sont exploités par la Société Minière des Phosphates (SO.MI.PHOS)- filiale de Ferphos.

Le ministère de l'Energie et des Mines vient de finaliser un nouveau programme d'investissement industriel pour l'optimisation de la production du phosphate qui permettra à l'Algérie d'arriver à un niveau de production de 30 millions de tonnes, aux horizons de 2020, par la mise en place prochaine de trois plateformes d'exploitation de phosphate, dans l'Est du pays.

Les minerais des phosphates naturels renferment, en plus des éléments majeurs, des éléments traces. Parmi ces éléments, certains s'avèrent indispensables à l'activité biologique à des concentrations raisonnables. A l'inverse d'autres éléments, tels que Pb, Zn, Cd et As sont considérés particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes, ainsi que pour l'homme. Cette matière première est utilisée, en grande partie, pour la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Les produits marchands sont donc influencés par la présence de ces éléments et d'autres impuretés telles que la matière organique et les métaux lourds. L'étude et la quantification des éléments en traces dans les minerais de phosphate est donc d'une grande importance aussi bien du point de vue économique qu'environnementale.

Le présent travail se fixe comme tâche :

- L'étude de la répartition et la quantification des éléments en traces - U, Cd, Zn, Cu, As, Mn et de la matière organique (MO)- dans la matière phosphatée et l'exogangue des différents types de minerais du gisement de phosphate de Kef Essennoun ;
- Le devenir de ces éléments dans les différentes chaînes de valorisation de ces types de minerais.

Dans le but d'atteindre ces objectifs, des travaux de recherches géologiques, pétrographiques et géochimiques ont été réalisés.

Cette thèse est structurée en sept chapitres, en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

- Le chapitre I concerne des généralités sur les phosphates et leurs fabrications ;
- Le chapitre II : Géologie régionale ;
- Le Chapitre III : Géologie du gisement de Kef Essennoun ;
- Le chapitre IV : Echantillonnage, méthodologie et techniques d'analyse ;
- Le Chapitre V : Caractérisation pétrographique et minéralogique des phosphates du gisement de Kef Essennoun ;
- Le Chapitre VI : Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun.
- Le chapitre VII : Traitement des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun.

B. Situation géographique

Le district de Djebel Onk est situé à environ 100Km au Sud de la ville de Tébessa, à l'extrémité orientale de l'Atlas saharien proche de la frontière algéro-tunisienne. Il se présente sous forme d'un massif calcaireux de 20 Km de long et 3 Km de large. Il culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce bassin minier renferme plusieurs indices et quatre gisements:

- Gisement de Djemi-Djema ;
- Gisement de Djebel Onk Nord ;
- Gisement de Bled Hadba ;
- Gisement de Kef Essennoun.

Ce dernier, qui est l'objet de notre étude, est situé sur le flanc méridional de Dj. Onk, à environ 09 Km au Sud-ouest de la ville de Bir El Ater (Fig. 1).

Le bassin de Djebel Onk appartient à la zone des climats subdésertiques, caractérisée par deux saisons très nettes : un hiver froid et rigoureux et un été chaud où les températures peuvent dépasser 45°. La pluviométrie accuse des chiffres très faibles et le réseau hydrographique est rarement mis à contribution. L'inconvénient majeur réside précisément dans la brutalité des averses d'orage qui déchaînent les vallées descendantes de Djebel Onk. La violence des pluies périodiques provoque des ruissellements torrentiels qui inondent et peuvent changer l'ancienne allure de quelques ravins. Les vents de sables sont fréquents en saison sèche. La population est peu dense. La situation économique de la région s'est améliorée grâce à l'installation du complexe minier de phosphates à Bir El Ater ; ce qui a contribué à l'agrandissement et au développement de la ville.

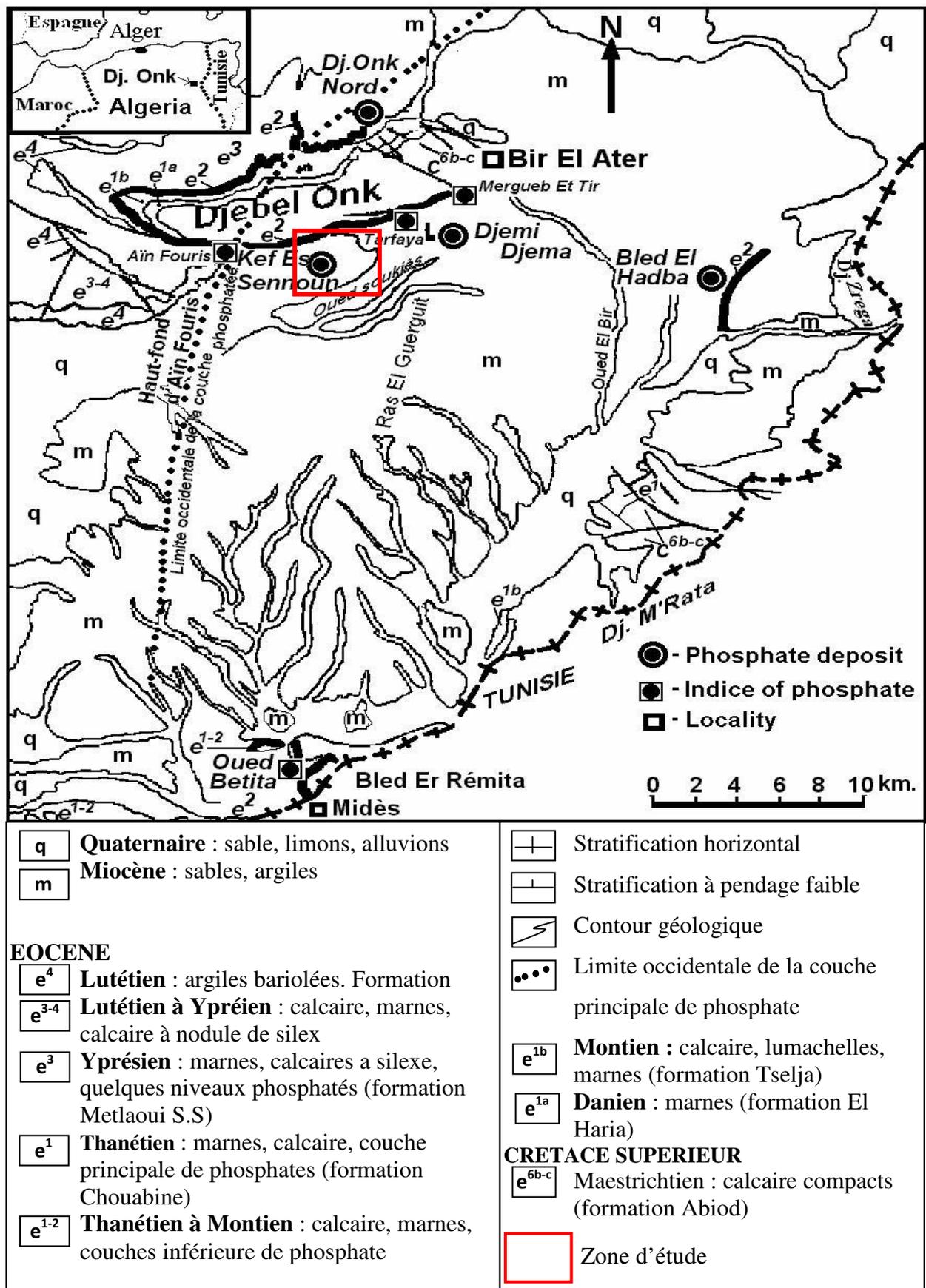


Fig. 1 - Carte de situation géographique des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk (D'après SO.NA.R.E.M., 1978)

CHAPITRE I : GENERALITES

La découverte du phosphore est attribuée à Hennig Brandt en 1669 en Allemagne à partir de l'urine. Cet élément est un matériau blanc luisant dans l'obscurité, et brûlant en produisant une lumière éclatante.

Les phosphates naturels comprennent plus de 200 espèces minéralogiques (Fisher et Jérôme, 1973), mais les plus répandues appartiennent à la famille de l'apatite (Slansky, 1980). Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques, et ce pour de très longues périodes. Des concentrations importantes sont rencontrées dans des contextes intrusifs, mais le minéral d'apatite est aussi présent dans les roches éruptives et métamorphiques. Cependant, c'est dans le milieu sédimentaire que de grandes concentrations phosphatées sont connues. Des concentrations sont rencontrées presque dans les sédiments de toutes les périodes géologiques (Nicolini, 1990), depuis le Précambrien jusqu'au Cénozoïque.

Les apatites des roches ignées et métamorphiques sont bien cristallisées. Dans cet environnement, on observe essentiellement des apatites de composition proche de celle de la fluorapatite et une très faible proportion d'hydroxyapatite. En revanche, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et elles sont formées de phosphates provenant des apatites authigènes ou de nature biogène, c'est-à-dire issues de la dégradation de la matière organique (os, arrêtes...).

I.1. Chimie des phosphates

Les apatites sont de formulation générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ (Bechade, 2008). Cette formule est stœchiométrique et les différents sites Me, XO_4 et Y de la structure sont totalement remplis. Me représente, le plus souvent, un cation divalent, XO_4 un anion moléculaire trivalent, et Y un anion monovalent.

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$. Les phosphates des dépôts sédimentaires sont cryptocristallins (Slansky, 1980). Les minéraux correspondants sont également voisins de la fluorapatite. En effet, la structure apatite étant relativement «souple», elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites. Le tableau 1 permet d'illustrer une partie des différentes substitutions envisageables.

Il existe deux types de substitutions possibles (Chaïrat, 2005) :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me, XO_4 et Y de la structure apatite. Ces apatites restent stœchiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée.
- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la maille cristalline. Ces échanges d'ions se font :
 - soit de manière couplée en assurant la stœchiométrie du matériau (Tableau. 1) : $(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) - (\text{Ln}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-})$;
 - soit par la création de lacunes amenant à des formulations d'apatites dites non stœchiométriques. Cette variation de la stœchiométrie engendre une variation des propriétés physico-chimiques du matériau. C'est, par exemple, le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique qui lorsqu'elle est substituée par des groupements carbonate $(\text{Ca}_{10-x} \text{X} (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3)_x (\text{OH})_{2-x} \text{X})$, (où représente une lacune).

Tableau. 1 - Exemples de substitutions des structures apatitiques (Banu, 2005)

| Me ²⁺ | | | | XO ₄ ³⁻ | | | Y ⁻ | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Cd ²⁺ | | PO ₄ ³⁻ | SiO ₄ ³⁻ | AsO ₄ ³⁻ | OH ⁻ | F ⁻ | Cl ⁻ |
| Mg ²⁺ | Ba ²⁺ | Pb ²⁺ | | SO ₄ ³⁻ | MnO ₄ ³⁻ | VO ₄ ³⁻ | Br ⁻ | I ⁻ | □ |
| Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | □ | | CrO ₄ ³⁻ | CO ₃ ²⁻ | HPO ₄ ²⁻ | S ²⁻ | O ²⁻ | CO ₃ ²⁻ |
| Na ⁺ | K ⁺ | U ⁴⁺ | Eu ³⁺ | | | | | | |

La substitution la plus marquée dans les apatites sédimentaires est celle de PO₄³⁻ par CO₃²⁻. L'introduction d'ion F⁻ supplémentaire contribue à préserver la neutralité électrique du cristal (Slansky, 1980). Le minéral le plus fréquent est ainsi la carbonate-fluorapatite ou francolite, dont la formule structurale simplifiée est : **Ca₁₀ [(PO₄)_{6-x} (CO₃F)_x] F₂** et qui cristallise dans le système hexagonal. L'importance possible des substitutions par Na, Mg et OH conduit Lehr et al (1967) a proposé, pour les apatites sédimentaires, la formule structurale générale suivante : **(Ca, Na, Mg)₁₀ (PO₄)_{6-x} (CO₃)_x F_y (F,OH)**.

I.2. Structure cristallographique

La plupart des minéraux des phosphates sédimentaires font partie de la famille des apatites qui cristallisent dans le système hexagonal, dont la maille élémentaire est un prisme droit à base d'hexagone (Fig. 2), et appartiennent au groupe d'espace P63/m (Montel et al., 1980). Les tétraèdres XO₄ (PO₄) définissent le squelette de la structure apatitique. En effet, à l'inverse des sites Me (Ca) ou Y (F), aucune lacune n'a jamais été observée sur les sites XO₄ (Lacout, 1983).

L'arrangement quasi compact des groupements XO₄ fait apparaître deux types de tunnels au sein de la maille cristalline :

- Le premier, dit de type I, est occupé par quatre cations Me notés Me(I); son diamètre est de 2,5 Å dans le cas de la fluorapatite. Ces Me(I) sont situés sur un axe ternaire de la structure et

présentent une symétrie Ch. Chaque cation est lui-même entouré de neuf atomes d'oxygène (Fig. 3).

- Le second tunnel (notés II), de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å dans le cas de la fluorapatite, accueille le complément des cations, soit six cations Me(II) dont les sites ont une symétrie Cs. Les cations Me(II) sont situés en périphérie du tunnel et sont organisés sous la forme de triangles équilatéraux décalés de 60° et placés aux côtes 1/4 et 3/4 suivant l'axe de symétrie 6 hélicoïdal (axe c de la maille hexagonale). Leur coordinence est égale à 7 : ils sont entourés de six atomes d'oxygène et d'un atome de fluor (Fig. 4).

En fonction de leur nature, les anions Y⁻ vont occuper des positions diverses le long de l'axe formé par les Me(II). Ils bénéficient d'une grande mobilité. Une représentation de ce tunnel est donnée dans le cas de la fluorapatite (Fig. 5).

Les paramètres de maille rapportés dans la littérature sont assez variables, mais les plus précis conduisent à $a=9,3684 \text{ \AA}$ et $c=6,8841 \text{ \AA}$ donnant un volume de maille $V=523,25 \text{ \AA}^3$ ce qui correspond à une densité calculée de 3,201, en bon accord avec la densité mesurée ($d=3,15$).

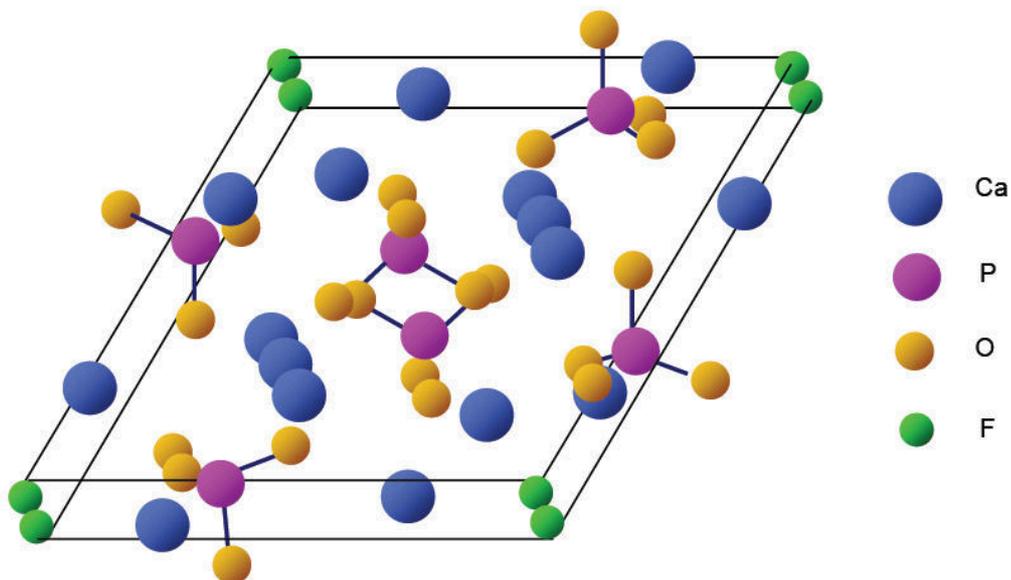


Fig. 2 - Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
(D'après Bertholus et Defranceschi, 2004)

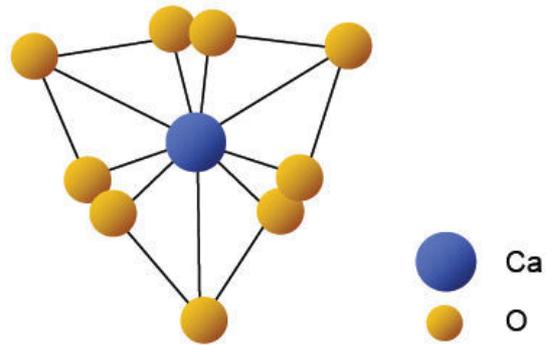


Fig. 3 - Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004)

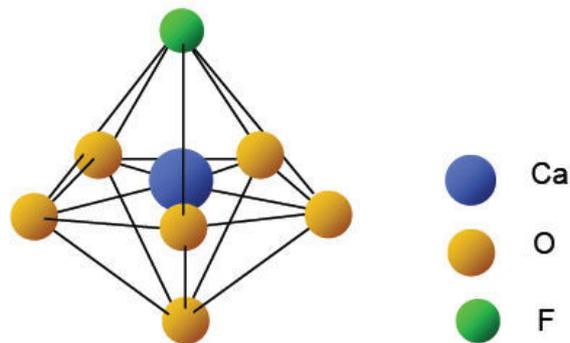


Fig. 4 - Environnement des atomes de calcium des sites de type II dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004)

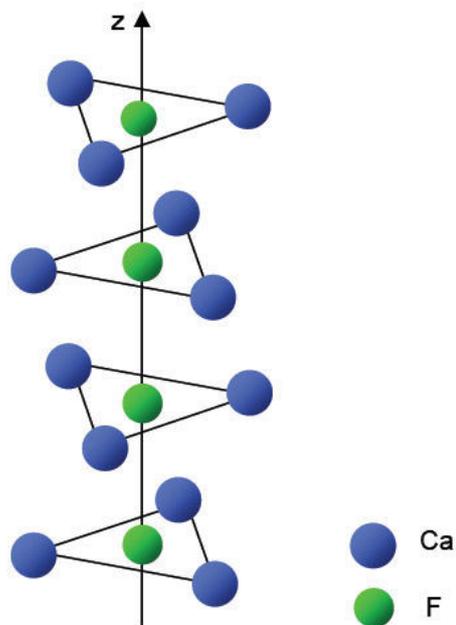


Fig. 5 - Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (D'après Bertholus et Defrancheschi, 2004).

I.3. Production du phosphate

La production mondiale du phosphate a connu 2 pics l'une en 1987-1988 et l'autre en 2008 avec plus de 160 millions de tonnes (Fig. 6). Les plus grands producteurs mondiaux sont les Etats-Unis, le Maroc, la Chine et la Russie. Le prix de phosphate a commencé d'augmenter dans les dernières années, ce qui permet d'exploiter des gisements à faibles teneurs en P_2O_5 (< 20%) et d'utiliser de nouvelles technologies.

Le phosphate représente aussi une source de certains d'autres éléments comme les terres rares et les éléments radioactifs. Ces éléments peuvent être récupérés comme des sous-produits lors de la fabrication de l'acide phosphorique.

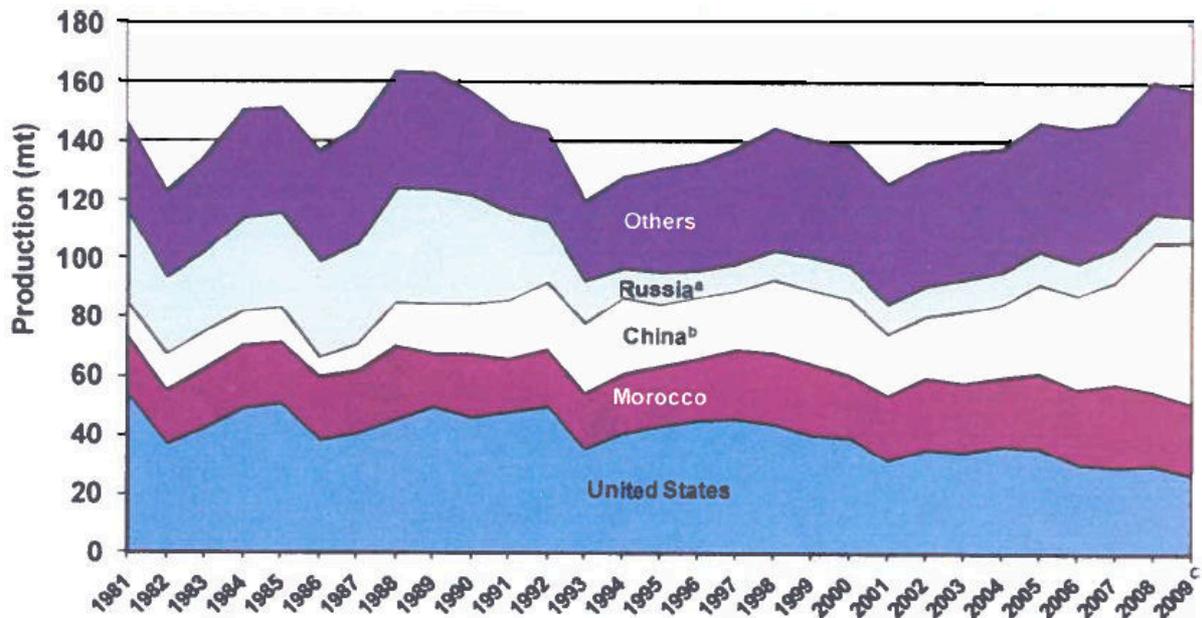


Fig. 6 – Production mondiale du phosphate (Van Kauwenbergh, 2010)

I.4. Usage des phosphates

L'utilisation des phosphates a été initialement associée au développement de l'agriculture qui est la plus grande consommatrice d'engrais phosphatés. En dehors du rôle fondamental du phosphore dans la production agricole, les 15% des phosphates d'usage non agricole sont utilisés dans la métallurgie (alliage), l'industrie chimique (pesticides, détergents), pétrolière (lubrifiant), alimentaire et pharmaceutique.

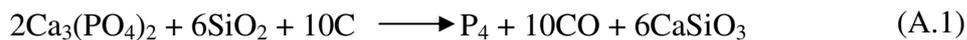
I.4.1. L'acide phosphorique

I.4.1.1. Différents procédés de fabrication de l'acide phosphorique

Il existe deux voies pour la fabrication de l'acide phosphorique, à savoir la voie humide et la voie thermique pour produire de l'acide phosphorique à partir de la roche phosphatée. Le procédé par voie humide est de loin le plus répandu.

A. Voie thermique

L'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires ou techniques peut être élaboré par voie thermique, par réduction de phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique. Le phosphore obtenu est oxydé en P_2O_5 puis hydraté en acide. Les réactions sont les suivantes :



- Le phosphore blanc

Dans la réaction (A.1), on obtient du phosphate blanc (appelé aussi phosphore jaune) qui est l'une des formes allotropiques du phosphore et qui est notée P_4 bien qu'à la température de réaction, la dissociation en P_2 soit déjà effective ; cependant, on condense les vapeurs de phosphore et le produit final de la réaction est la molécule P_4 .

La réaction (A.2) s'effectue par combustion du phosphore blanc liquide, à $60^\circ C$, dans un courant d'air sec ($30^\circ C$) en grand excès (30 à 35%) afin d'éviter la formation d'anhydride phosphoreux P_4O_6 . La réaction est fortement exothermique et la température atteint $1300^\circ C$.

L'acide "thermique" obtenu lors de la réaction (A.3) représente de 5 à 10% de la production totale d'acide phosphorique. Cette voie donne un acide de très haute pureté et ne conduit pas à la formation de phosphogypse mais reste très onéreuse et est, de ce fait, peu à

peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide.

- **Propriété du phosphore blanc**

Le phosphore blanc (P_4) se présente sous une forme solide incolore ou blanche quand il est pur, et plus généralement sous l'aspect d'un solide jaune ambré de consistance cireuse à l'odeur légèrement alliagée. C'est un produit très réactif qui s'enflamme au contact de l'air, à 30°C dans des conditions humides et entre 35 et 46°C dans des conditions sèches. Il brûle en donnant des oxydes de phosphore, très irritants pour les muqueuses ($P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$). En présence d'air ou d'humidité, il peut réagir de manière explosive avec de nombreux produits, en particulier les oxydants, libérant alors de l'acide phosphorique et de la phosphine, toxiques et spontanément inflammables.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau ($0,0003\%$ à 20°C), raison pour laquelle les normes industrielles recommandent de le stocker sous une couche d'eau protectrice. Il est par contre miscible à de nombreux solvants organiques ainsi que dans les graisses. Il est liposoluble et peut être absorbé par inhalation, ingestion ou passage cutané. Le contact cutané direct avec des particules de phosphore blanc réagissant avec l'oxygène peut provoquer des brûlures du second ou troisième degré.

Le phosphore blanc se produit par voie thermique dans un four à arc électrique. Le procédé chimique s'est écrit par la formule A.1 :

Le schéma de traitement du phosphore blanc comprend (Fig. 7) :

- Trois trémies doseuses : minerai de phosphate, coke et silice ;
- Un four à arc avec une puissance de 5000 à 50000 kW. Ce four produit une chaleur de 2000°C . Après réaction entre les trois composants, les scories et les ferrophosphore sont récupérés à la base du four ;
- Refroidissement et récupération de poussière ;

Condenseurs de phosphore à 80-60°C et récupération du phosphore. Le phosphore récupéré est maintenu sous l'eau, est dirigé sous forme liquide à 60-70°C au stockage.

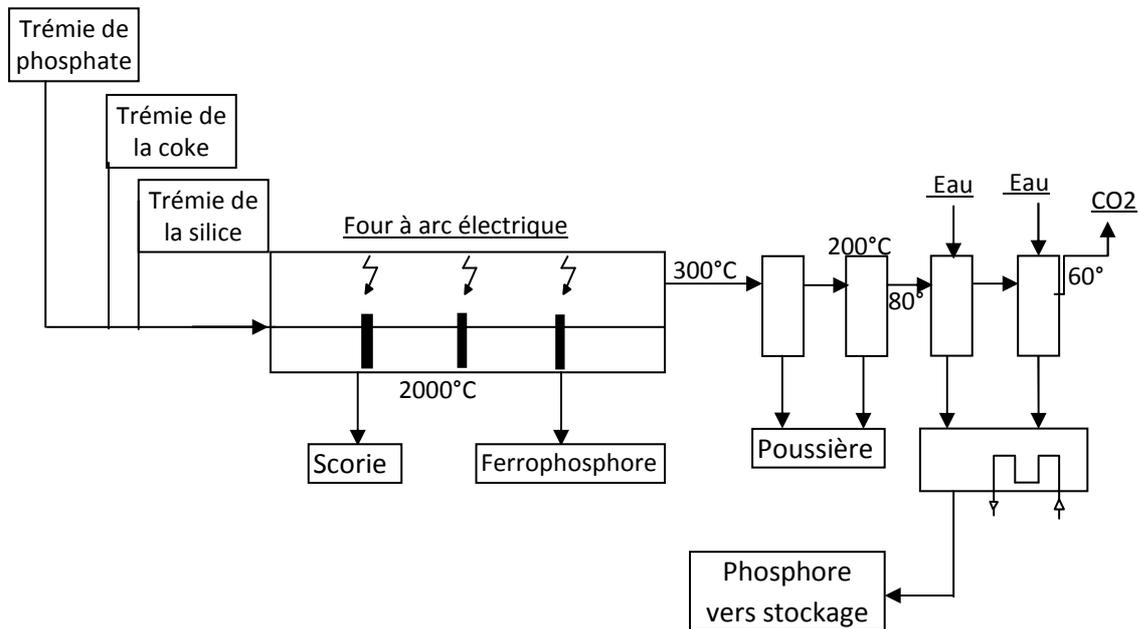


Fig. 7 – Schéma de fabrication du phosphore blanc en four électrique

La production mondiale du phosphore blanc dépasse 1 million de tonnes en l'an 2000. Son prix est d'environ 3000\$US/tonne. Les principales utilisations du phosphore blanc sont :

- La synthèse de l'acide phosphorique thermique ;
- La production des dérivés : chlorure de phosphore, penta-sulfure de phosphore ;
- Fabrication de l'anhydrite phosphorique ;
- Comme arme incendiaire.

B. Voie humide

Le phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau, les phosphates naturels doivent être traités pour que les plantes puissent absorber le phosphore contenu. Le traitement consiste à attaquer la roche phosphatée par un acide fort (en général sulfurique même si les acides chlorhydriques ou nitriques peuvent également être utilisés). La teneur en acide phosphorique est exprimée en pourcentage de P_2O_5 .

Le procédé de fabrication est essentiellement composé de trois sections (Fig. 8):

- **Section d'attaque :** la production de l'acide phosphorique est réalisée par l'attaque des phosphates par l'acide sulfurique. Le milieu réactionnel (bouillie) est donc un mélange complexe d'acide phosphorique, sulfurique et fluosilicique (H_2SiF_6) en solution aqueuse et de solides, certains en cours de dissolution (phosphate), d'autres en cours de formation (sulfate de calcium, et fluosilicates de sodium et de potassium principalement). Cette opération complexe est conduite dans un ou plusieurs réacteurs, constitué(s) par des cuves agitées. L'agitation doit assurer le renouvellement du milieu réactionnel autour des grains de phosphate (turbulence importante). Le temps de séjour des produits de la réaction dans le(s) réacteur(s) peut être très variable, essentiellement fonction de la réactivité des phosphates. Rarement inférieur à 2 heures.

- **Section de filtration :** La filtration de la bouillie de réaction est effectuée sur des filtres plans sous vide, à grande surface en général. Les tonnages à filtrer sont importants car, pour une tonne de P_2O_5 produite, on génère environ 12 à 15 t de bouillie d'où sont extraites 4,5 à 5 t de gypse et 3 t d'acide formant la production. Le filtre sépare le liquide du solide qui est lavé, évacué et mis en dépôt soit sous forme de produit essoré (25 à 35% d'eau résiduelle), soit en suspension dans l'eau (400 à 500 g/l). Il est aussi, sur de nombreux sites, rejeté dans le milieu naturel, rivière ou mer, où il se résolubilise en majeure partie (sulfate de calcium soluble).

- **Section de concentration :** l'acide phosphorique subit une étape d'évaporation sous vide. L'acide est réchauffé dans un échangeur fonctionnant avec de la vapeur saturée entre 120 et 150°C, il est ainsi porté à sa température d'ébullition, entre 80 et 95°C afin de le concentrer jusqu'à une teneur principale de 54% en P_2O_5 et ceci dans le but de l'utiliser dans la formulation de certains types d'engrais.

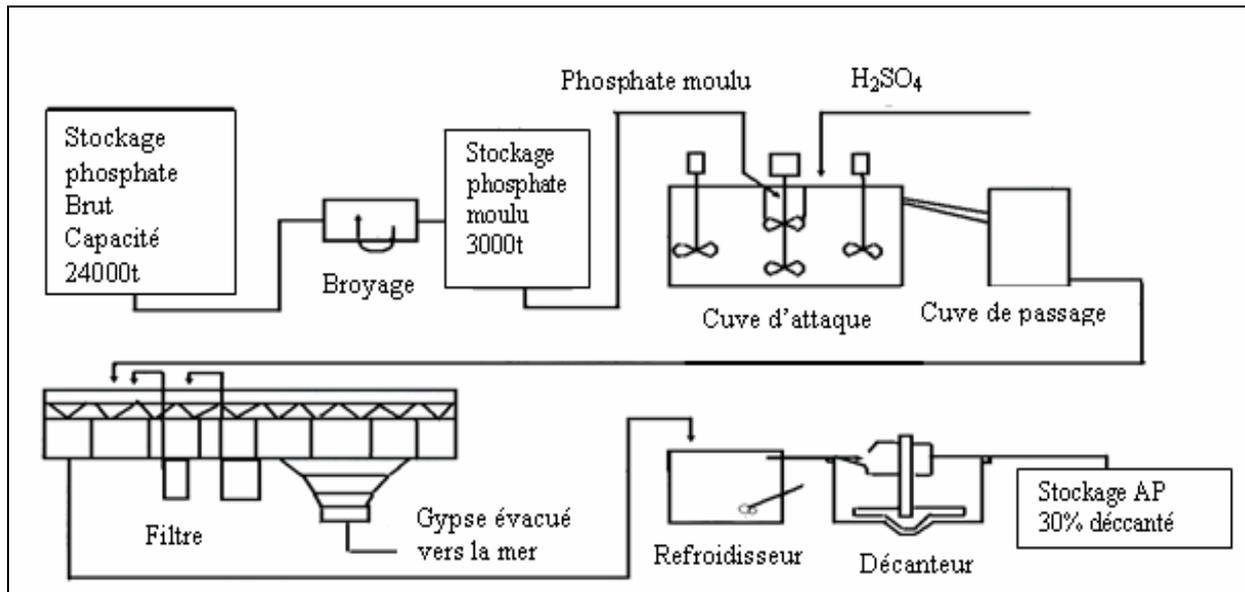


Fig. 8 - Procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide

1.5. Critères de qualités des concentrés phosphatés

1.5.1. Pour traitement par voie thermique

La fabrication par voie thermique du phosphore blanc montre que les minerais qui conviennent mieux sont ceux à gangue siliceuse et contenant éventuellement de la matière organique. La présence de la matière organique, représentée par le carbone organique, diminue la quantité de la coke utilisée dans ce procédé ; ce qui présente un gain économique pour la voie thermique. L'aluminium et le magnésium ne sont pas gênants pour la pureté du produit obtenu puisqu'ils passent dans le laitier. Cependant, une teneur élevée en oxydes de fer donne d'avantage de ferrophosphore (FeP). Le minerai doit contenir très peu de composés tels que Fe_2O_3 , SO_3 , CO_2 et H_2O , qui sont réductibles par le carbone à la température de fusion de la charge (1450-1500 C°).

1.5.2. Pour traitement par voie humide

La présence de certaines impuretés dans les minerais de phosphates est à l'origine de plusieurs problèmes rencontrés pendant les différentes étapes de traitement des minerais. Par conséquent, ces impuretés doivent être minimisées à des taux appropriés pour le traitement.

Les principales impuretés que l'on rencontre lors de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide sont les suivants (Al-Fariss et al., 1992):

- **Le carbonate de chaux** : augmente la consommation d'acide sulfurique lors de l'attaque des concentrés de phosphates; on demande en général un ratio d'environ $MgO/P_2O_5 \leq 1,6$;
- **La matière organique** : la présence de la matière organique dans les minerais de phosphate exige habituellement un ajout supplémentaire de l'acide sulfurique pendant la fabrication d'acide phosphorique. L'élimination de la matière organique est importante parce qu'elle constitue un élément gênant qui réduit les sulfates en sulfures entraînant ainsi une intense corrosion des réacteurs lors de la fabrication de l'acide phosphorique (El Ouardi, 2008). En outre, elle provoque aussi la formation des mousses lors de l'attaque par l'acide sulfurique. Ce qui défavorise le refroidissement de la réaction, ainsi que l'augmentation de la température et de la viscosité, ce qui conduit à la formation des phosphogypses hemihydrate. Il en résulte une mauvaise filtration qui affecte la qualité de l'acide phosphorique et fait diminuer le rendement chimique (El Ouardi, 2008). D'ailleurs, le dioxyde du carbone contamine aussi le matériel en donnant une couleur noire à l'acide produit et contribue à la pollution de l'environnement ;
- **Les sulfures**, qui entraînent des dégagements d' H_2S lors de l'acidulation et augmentent l'action corrosive de l'acide phosphorique ;

- **Le carbonate de magnésium**, qui rend difficile la filtration de l'acide phosphorique; on réclame, en général, moins de 0,5 à 0,8 % MgO dans un concentré selon le type d'acide phosphorique ou d'engrais à produire ;
- **Le fluor** : agent corrosif qui se combine avec la dose de silice réactive appropriée (partie de la silice totale) pour donner un acide fluo-silicique;
- **Les oxydes d'aluminium et de fer**, gênant pour la fabrication d'acide phosphorique en accroissant sa viscosité ;
- **Le chlore**, qui entraîne des phénomènes de corrosion lors de la fabrication de l'acide phosphorique; on demande, pour cet usage, moins de 250 à 1000 ppm Cl⁻ selon le type de matériau de construction du réacteur et de ses annexes ;
- **Le cadmium**, dont la toxicité en matière agricole fait néanmoins l'objet de controverses ;
- **Les alcalins**, qui sont à l'origine d'entartrage dans les réacteurs de fabrication d'acide phosphorique et leurs annexes.

I.6. Phosphates et environnement

Les phosphates naturels contiennent des cations métalliques qui peuvent être valorisés en tant que sous-produits (U, TR, V, Ti...) (Cherniak, 2000 ; Rakovan et Reeder, 1996 ; Ogihara, 1999 ; Monir et al., 1999 ; Krea et Khalaf, 2000) ou qu'il convient d'éliminer parce qu'ils constituent un danger pour l'environnement (U, Cd, Mo, Se, As...) par suite de l'utilisation des engrais phosphatés (Nathan et al., 1996 ; Baïoumy, 2005 ; Sassi et Sassi, 1999 ; Baturin et Kochenov, 2000)

Le taux du cadmium dans le sol européen est devenu, ces dernières années, une des principales préoccupations de la CEE. Il a été estimé que 30–60% du cadmium contenu dans les récoltes provient de l'atmosphère et 40 – 70% du sol. Une des sources du cadmium dans le

sol est l'engrais phosphaté. Au rythme actuel d'utilisation de ces engrais, surtout dans les pays industrialisés, il y a une accumulation du cadmium dans le sol.

Le phosphore est, avec le nitrate, un des grands responsables du phénomène de l'eutrophisation. Un autre problème environnemental est que les terrils de phosphogypse découlant de la production industrielle d'engrais contiennent des éléments radioactifs. Pour cela des études de valorisation et de dépollution des phosphates ont été effectuées (Boussen, 2007), dans le but de récupérer certains éléments, tel que l'uranium, ou d'éliminer certains éléments toxiques ou nuisibles tels que le cadmium et les métaux lourds.

CHAPITRE II : GEOLOGIE REGIONALE

Les phosphates algériens sont liés aux dépôts marins du Tertiaire -Paléocène et Eocène- (Visse, 1952). Les gisements les plus importants sont en relation avec ceux connus en Tunisie; Il s'agit des gisements situés au Nord de Tébessa (Dj. Kouif, Dj. Dir) et des gisements qui se situent sur la bordure de l'anticlinal de Djebel Onk, région de Bir El Ater. Ce Djebel se présente comme une suite d'anticlinaux et synclinaux fortement asymétriques et de failles dans leurs flancs, d'axe N80°E. La couche phosphatée, d'environ 30 m d'épaisseur, est localisée au niveau du Thanétien supérieur.

II.1 Stratigraphie

La stratigraphie de la région de Djebel Onk a été établie par Visse (1952). La série sédimentaire affleurante est exprimée par une succession stratigraphique allant du Crétacé supérieur (Maestrichtien) à l'Eocène moyen (Lutétien), surmontée par une série sablo-argileuse continentale datée du Miocène et du Quaternaire (Fig. 9).

II.1.1. Crétacé

Ce sont les sédiments les plus anciens au cœur de l'anticlinal du Djebel Onk tectoniquement très accidentés. Seuls les dépôts du Maestrichtien y affleurent.

- **Maestrichtien** : Ce sont des calcaires blancs massifs avec des intercalations marneuses de silex au cœur de l'anticlinal de Djebel Onk. Ils représentent à leur partie supérieure, une surface tarudée, rubéfiée, facilement repérable dans la topographie.

II.1.2. Paléocène

Il est représenté par des sédiments marins qui atteignent d'assez grandes épaisseurs (350 m).

| | | | |
|------------------------------------|---------------|--|--|
| QUATERNAIRE | | | Eboulis et formations alluvionnaires sableuses |
| MIOCENE | SUP (350m) | | Sables, grès à grains grossiers |
| | MOY (250m) | | Argiles, schistes argileux de couleur marron, bronze avec intercalation de sables blancs |
| | INF (100m) | | Sables fins blancs avec des couches de grès et argiles |
| LUTETIEN | SUP (100m) | | Gypses avec interlits de marnes (évaporites) |
| | INF (40m) | | Calcaires et dolomies avec géodes de quartz |
| YPRESIEN (70m) | SUP | | Calcaires et dolomies avec silex |
| | INF | | Calcaires avec lentilles de silex et calcaire phosphaté |
| THANETIEN (80m) | SUP | | Phosphates pseudolithiques, coprolithiques, gris et noirs |
| | INF | | Marnes sombres schistifiées |
| MONTIEN (100m) | | | Minéralisation en Baryto-Célocitine Calcaires avec bancs à Ostrea |
| DANIEN | SUP (80m) | | Alternance de calcaires et de marnes claires |
| | INF (35m) | | Argiles noires avec fibre de gypse |
| MAESTRICHTIEN SUPERIEUR (200 m) | | | Calcaires, calcaires noduleux de couleur blanche |

Fig. 9 - Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk – Algérie Orientale –
(D'après Cielensky et al., 1988)

- **Danien** : Il est constitué par un puissant complexe marneux où on note la séparation entre le Danien supérieur et le Danien inférieur. Le Danien supérieur est représenté par des calcaires et des intercalations de marnes assez épaisses, avec des caractéristiques spécifiques, calcaire dur de couleur crème ou blanc s'intercalant avec des marnes tendres argileuses schisteuses dont l'épaisseur varie d'une dizaine de centimètres à un mètre. Le Danien inférieur est représenté par des argiles marneuses schisteuses d'une couleur gris foncé ou brun vert avec des intercalations des marnes très dures en bancs irréguliers. La série est traversée par des gypses. L'épaisseur du Danien inférieur est de 30 à 40 m.
- **Montien** : Cet étage est caractérisé par de puissantes couches calcaires à *Ostrea Canaliculita Sow* et *Ostrea Multicostata Desh (Pélécypodes)*, avec des intercalations de marnes. Il affleure en plusieurs points; Dj. Onk, Dj. Darmoun, Dj. Djemi-Djema, Oued Betita et Bled El Hadba. Son épaisseur est de 60 m.
- **Thanétien** : C'est l'horizon porteur de la minéralisation. Il est visible sur le flanc de l'anticlinal de Djebel Onk avec une épaisseur de 72 m. Il se subdivise en deux parties:
 - a) **Thanétien inférieur**: Représenté par des marnes gris foncé à noire schistifiées. Dans la partie inférieure, on note la présence des conglomérats et de minces passées phosphatées, ainsi que deux niveaux de marnes à faune caractéristiques (*Thésiteogracitis*). Au sommet apparaissent des intercalations phosphatées atteignant jusqu'à 2 m, surmontées par des calcaires et des marnes à gros gastéropodes. La puissance varie de 30 à 40 m.

b) **Thanétien supérieur:** Il débute par un niveau dolomitique à *Gastéropodes*, sous-jacent à une couche phosphatée d'une épaisseur moyenne de 30 m à Djebel Onk et Bled El Hadba et qui diminue jusqu'à disparition vers le Nord. L'Ouest et le Sud de ce gisement se terminent généralement par un niveau lumachéllique. C'est essentiellement cette couche qui est exploitée à Kef Essennoun.

II.1.3. Eocène

- **Yprésien :** Il repose directement sur les dépôts du Thanétien et prend une grande extension dans la région de Dj. Onk. Il a une épaisseur de 32 m. Il est constitué de:
 - Calcaire à silex avec une couche phosphatée, intercalée (3 m) ;
 - Calcaire marneux avec des lits phosphatés dans la partie supérieure (4,5 m);
 - Calcaire à nodule de silex noir. Ces nodules représentent une patine ferrugineuse, noire à brun rouge. Son épaisseur est de 26 m.
- **Lutézien :** Les roches de cet étage recouvrent, en concordances les roches yprésiennes. Elles sont répandues dans la région de Dj. Darmoun (270 m d'épaisseur). On distingue de bas en haut :
 - a) **Lutézien inférieur :** Il est marqué par des changements de faciès:
 - Les calcaires disparaissent et à leur place viennent les marnes blanches, crayeuses, à géodes de quartz et à silex, avec une faune caractéristique; *Hemither Sitéa Moracano*. Son épaisseur est de 30 m ;
 - Des calcaires massifs, blanchâtres à nodules de quartz (15 m d'épaisseur);
 - Du gypse avec bancs de calcaires (150 m d'épaisseur).
 - b) **Lutézien supérieur :** Ce faciès est évaporitique; Il est constitué de gypse et d'argile verdâtre, argile phosphatée verte et bancs de calcaire. A la base, on

distingue l'argile verte phosphatée et bancs de calcaire d'une épaisseur de 10 m et au sommet, des argiles vertes avec banc de gypse intercalé. Son épaisseur est de 65 m. La faune caractéristique est *Ostrea Multicostata* et *Cardia Placunoides*

II.1.3. Miocène

Il est représenté par un complexe de roches terrigènes composées de conglomérats, d'argiles, de sables et de schistes. Le Miocène est subdivisé en trois :

- **Miocène inférieur** : Il est formé de conglomérats, de sable à gros grains et sables blancs à grains moyens avec de minces couches d'argiles silteuse. Sa puissance est de 200 m.
- **Miocène moyen** : Il est essentiellement argileux de couleur marron, parfois schisteux, avec des intercalations de sables à grains fins et moyens. Leur épaisseur est de 100 m.
- **Miocène supérieur** : Il est constitué de roches sablo-argileuses, grès à bancs de graviers et contenant de gros blocs arrondis.

II.1.4. Quaternaire

Les formations quaternaires couvrent de vastes surfaces dans la région. Elles sont essentiellement représentées par des éboulis de pente, des dépôts sableux ; dépôts éoliens, des graviers, des blocs, des dépôts alluvionnaires et fluviaux.

II.2. Tectonique régionale

La région de Djebel Onk appartient à l'extrémité orientale de l'Atlas Saharien (Ranchin, 1963-a et 1963-b). La série supérieure de l'Eocène du bassin de Dj. Onk-Gafsa-Métloui est structurée en une suite d'anticlinaux et de synclinaux dissymétriques, généralement faillés dans leurs flancs, d'axe le plus souvent SW-NE et décrochés par des accidents transverses N120° à N140° E.

Les anticlinaux des Djebels Onk, Djemi-Djema et Oued Betita sont localisés à la bordure de la flexure Sud Atlasique qui correspond à une zone d'affrontement entre le domaine atlasique mobile et la plate forme saharienne stable. Plus particulièrement, ils appartiennent à la branche Nord de la flexure, de direction E-W (Fig. 10).

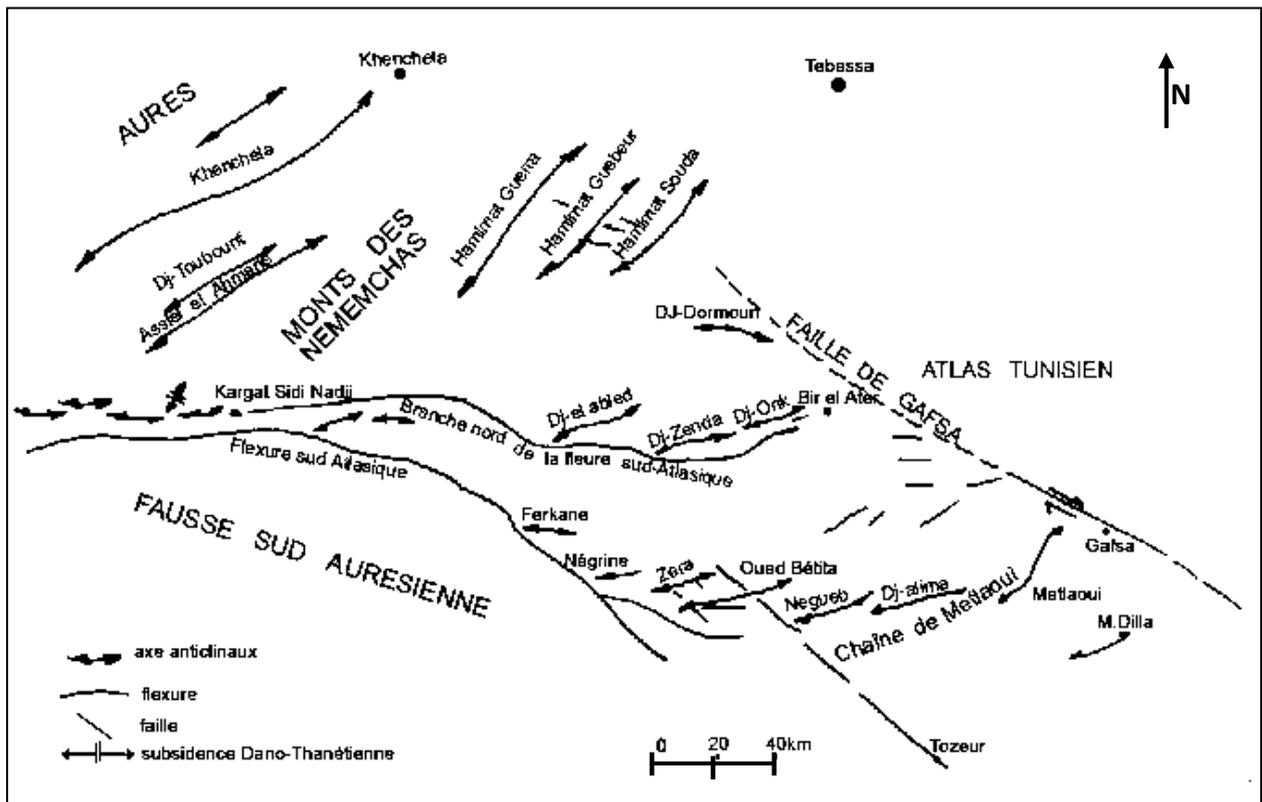


Fig. 10 - Carte structurale de la région du Djebel Onk à l'intérieur du bassin de Gafsa-Métloui-Onk (Aissaoui, 1984)

Trois phases tectoniques d'amplitudes très inégales ont marqué de leur empreinte la région considérée. Ce sont:

- **Tectonique synsédimentaire**

Une phase compressive NW-SE contemporaine à la sédimentation paléogène, s'exprime par des ondulations et des failles synsédimentaires. Cette tectonique précoce induit des lacunes de sédimentation dans la série paléocène-éocène et a conduit à l'édification des dispositifs paléogéographique en hauts fonds et sillons qui vont contrôler la sédimentation des

phosphates. Ces déformations précoces peuvent être liées à la montée diapirique des évaporites triasiques, notamment au Paléocène-Eocène.

- **Tectonique post-éocène moyen et anté-miocène**

Contemporaine à l'émersion de la série au Lutétien supérieur, phase majeure du plissement des Aurès et des déformations distensives transverses (N120° à N150°) induisant un début de déstructuration de la série crétacé supérieur à éocène en petits horsts et grabens allongés suivant la direction N170°E qui vont être affectés par la pénéplatement et l'érosion différentielle anté-miocène. Ces plissements sont, en majorité, antérieurs aux dépôts des sables miocènes. C'est à la faveur de cette phase tectonique qu'apparût l'anticlinal de Djebel Onk (Mezghache et al, 2000).

- **Tectonique tardi-miocène, post-burdigaliennne, à pliocène-pléistocène**

C'est la phase majeure de plissement de l'Atlas tunisien. Les plissements de la série crétacée supérieure -paléocène-éocène et miocène en grandes structures antiformes et syn-formes jouent en horst et grabens dans les structures antérieures; ils forment vers le sud et sur le flanc inverse des méga-plis de Djebel Onk et Djemi Djema. Cette tectogenèse est responsable de la structure actuelle de la région du Djebel Onk (Fig. 11).

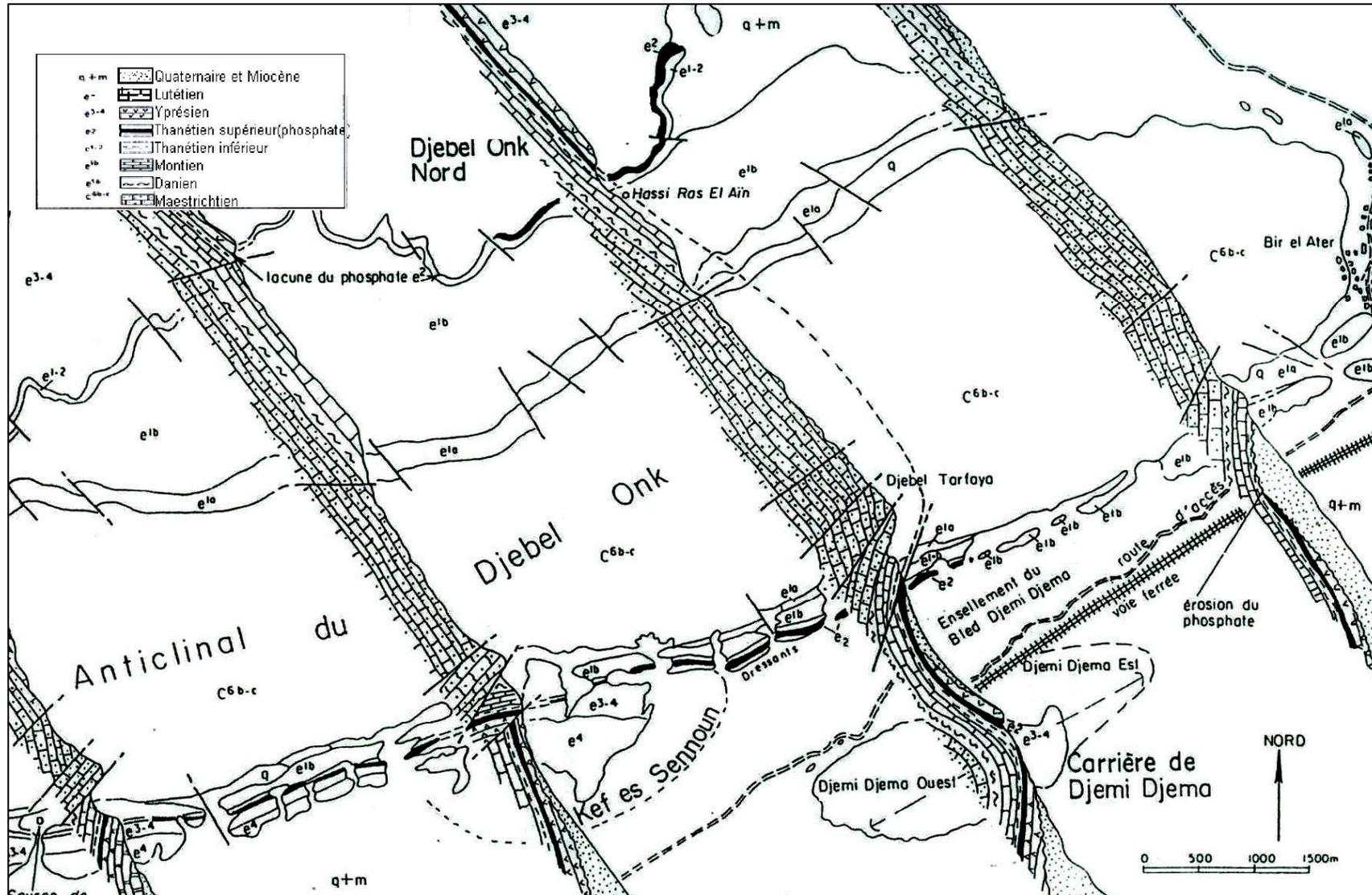


Fig. 11 - Coupes stratigraphiques et structurales des flancs Nord et Sud du Djebel Onk (Cielensky et al., 1988).

II.3. Paléogéographie

Au Paléocène supérieur-Eocène inférieur, la région de Djebel Onk appartenait à la partie occidentale du bassin de Gafsa-Metloui-Djebel Onk. Il se différencierait cependant par une subsidence plus marquée, ce qui explique le tonnage énorme de phosphate accumulé, mais aussi les teneurs moyennes en phosphate tricalcique plus faibles que celles enregistrées dans le gisement de Metloui (Ranchin, 1963-a). Ce sillon, occupé par une mer épicontinentale peu profonde, était situé entre l'île ou dôme de Kassarine au Nord, le môle de la Djeffera au Sud et au haut fond de Dj. Fouris à l'Ouest (Fig. 12).

La région a, au cours de son histoire géologique, plusieurs étapes de développement, bien marquées dans les sédiments. Cette évolution fut comme suit :

II.3.1. Période de sédimentation marine

Cette période de sédimentation qui débute à la fin du développement du bassin géosynclinal couvrant l'Afrique du Nord et allant du Maestrichtien à l'Eocène supérieur. Le Maestrichtien se caractérise par une subsidence lente et une sédimentation calme. A la limite entre le Maestrichtien et le Danien, on note un changement de faciès, précurseur de mouvements orogéniques mettant fin au cycle de sédimentation géosynclinal. La profondeur du bassin diminue alors d'une manière brusque, ce qui reflète dans les roches par une sédimentation argilo-carbonaté qui dure pendant tout le Danien.

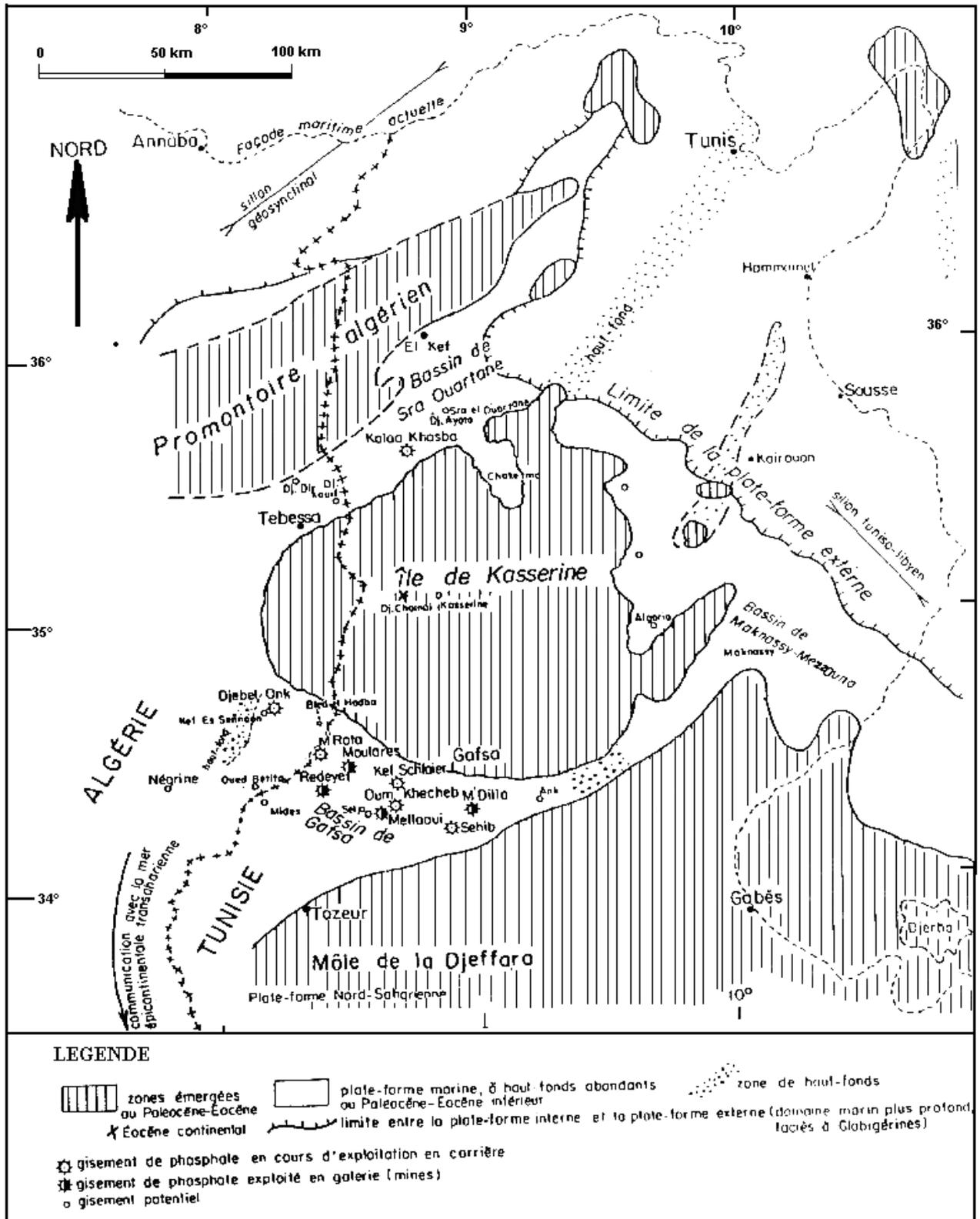


Fig. 12 - Situation paléogéographique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk à l'intérieur du bassin phosphaté Gafsa – Méthlaoui – Onk (d'après Burollet et Oudin, 1980; Fourine, 1980; Sassi, 1974 et 1980)

Le Montien est une période de lente subsidence et de sédimentation assez calme. La mer est alors peu profonde, les bancs d'huîtres s'y déposaient en masse et ils sont caractéristiques pour les eaux peu profondes.

Au Thanétien inférieur, la profondeur du bassin a de nouveau diminué. On a alors un apport important de substance argileuse et des sédiments argilo-marneux qui indique une fermeture progressive du domaine de sédimentation et une tendance régressive de régime marin. Par contre, le Thanétien supérieur se caractérise par un apport considérable de sédimentation phosphatée qui témoigne d'une réouverture du domaine sédimentaire et du retour des influences transgressives. A la fin de sédimentation phosphatée principale, une phase régressive se produit à nouveau, elle est matérialisée par des remaniements de phosphate, puis localement par un horizon conglomératique à galets de dolomie formé en milieu marin sans indice d'émersion.

La présence de dolomie est l'indice d'une saturation de l'eau de mer proche des conditions qui permettent le dépôt des faciès à évaporites. Elle souligne le caractère régressif de ces faciès phosphatés (Ranchin, 1963-a). Cette phase régressive est suivie, régionalement, par la transgression yprésienne (calcaire à silex) qui déborde largement les limites des formations précédentes. Au Lutétien, on note une lente diminution de la profondeur du bassin, ce qui a conduit à la formation de hauts-fonds et de lagunes et au dépôt d'évaporites. Les variations d'épaisseur, ainsi que l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la couche phosphatée elle-même traduisent cette paléogéographie diversifiée. Ainsi, la couche de phosphate, calée entre les marnes noires du mur et les dolomies du toit, est la plus épaisse au niveau des gisements de Djemi-Djema (30 m) et de Kef Essennoun (proche de 50 m) qui caractérisent le sillon subsidant.

II.3.2. Période de sédimentation continentale

A partir du Lutétien supérieur, les terrains s'émergent. L'Oligocène n'a pas laissé de traces du fait de l'érosion anté-miocène. Alors que le Miocène-Pliocène fut une période d'intense sédimentation continentale marquée par les sables, les argiles et les conglomérats. Tandis que le Quaternaire se caractérise par les produits d'érosion qui se déposent sur les flancs et les vallées. Ce sont les colluvions, les alluvions et les éboulis de pente. Des traces d'une glaciation au Pléistocène de courte durée très nette sont bien conservées au Djebel Onk.

II.4. Minéralogie et pétrographie des phosphates de Djebel Onk

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement). La granulométrie de ces phosphates appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm) formant les "biophospharénites", plus rarement à celle des rudites (grains supérieurs à 2 mm) formant les "biophospharénorudites". Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μm) ou bien hétérogènes avec des grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm) ; ils sont lithifiés et cimentés par un ciment argileux, calcitique ou dolomitique, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie essentiellement). Les diatomées et les radiolaires ont une importance primordiale dans l'élaboration des pseudoolithes phosphatées (Champetier et Joussement, 1979).

Le minerai de phosphate est constitué d'une matière phosphatée et d'une exogangue (Duchatelle, 1975). Les minerais du gisement de Djemi Djema ont montré que :

- La matière phosphatée : en plus de l'endogangue qui représente 5,3% (de la matière phosphatée), celle-ci est constituée d'une fluorapatite carbonatée et d'un sulfo-carbonate fluoré alcalino-terreux parfois hydraté $[(\text{S,C,O}_4)_6 (\text{K, Na, Ca, Mg})\text{F}_2 \text{nH}_2\text{O}]$;
- L'endogangue : est formée d'opale, quartz, illite, eau, matière organique et

d'éléments accessoires. Elle contient Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et SiO_2 en très faible quantité (0.3 % du minerai en moyenne pour chaque élément) ;

- L'exogangue : elle est formée de trois types de constituants :
 - carbonatés : il y a une prédominance de dolomie
 - sulfatée : on trouve des traces d'epsomite [$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]
 - silicatés représentés par la silice libre tel que le quartz, l'opale ou la silice amorphe ; le feldspath ; l'heulandite, la glauconie et l'illite.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche principale. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques attestent que la couche a été protégée des phénomènes d'oxydation (Dass Amieur et al, 2011). Sur le plan minéralogique, Larouci (1988) indique que l'apatite des phosphates du gisement de Djemi Djema est une francolite fortement substituée, avec remplacement des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} de l'ordre de 26%. Sur le plan teneur, le minerai tout-venant titre de 23 à 28% P_2O_5 , avec une moyenne autour de 25%. Les teneurs en MgO sont variables de 1,8 à 4% et plus, en raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée.

Le phénomène minéralisateur s'exprime de différente manière :

- par épigénie de particules organiques (diatomées, radiolaires, coprolithes, micropellets et des particules algaires) ;
- par phosphatisation de particules non organiques (pellet, lithoclastes, grains de quartz et de glauconie)
- par phosphatisation locale de la gangue carbonatée ;
- par précipitation directe d'apatite dans le réseau inter-cristallin.

Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μm), ou bien hétérogènes, avec grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm); ils sont lithifiés, et le ciment peut être argileux, calcitique ou dolomitique. Mis à part des grains de phosphate, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie, essentiellement). Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques attestent que la couche n'a pas subi d'altération importante. Sur le plan des teneurs, le minerai tout-venant titre de 23 à 28% P_2O_5 , avec une moyenne autour de 25%. Le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ varie de 1,58 à 1,9 (ce rapport est de 1,31 dans une apatite sédimentaire standard). Les teneurs en MgO sont variables de 1,8 à 4% et plus en raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée. Sur le plan minéralogique, l'apatite des phosphates du Djebel Onk est une carbonate-fluorapatite présentant les caractéristiques cristallographiques suivantes : $\text{CO}_2 = 4,2$ à 8%; paramètre de maille $a = 9,317 \text{ \AA}$; $c/a = 0,74$ (Chabou Mostefai et Flicotau, 1989).

II.5. Lithologie du faisceau phosphaté

Le faisceau phosphaté a été subdivisé par de nombreux auteurs en fonction de composition chimique, lithologique et des conditions d'exploitation, en plusieurs couches (Duchatelle, 1975 ; Mezghache, 1991 ; Prian et Cortiel 1993). Prian et Cortiel (1993) ont subdivisé le faisceau phosphaté en trois couches constituées, de bas en haut, par les alternances marnes-phosphates-dolomie du mur notée II_M , la couche productive notée I et la dolomie phosphatée sommitale notée minerai II_T (Fig. 13).

- **Le minerai du mur (II_M)**

Cette sous-couche est constituée des niveaux phosphatés qui s'intercalent dans des marnes. Elle correspond aux minerais C13 et C14 de la subdivision de Mezghache et al. (2004)

Le passage à la couche productive I, sus-jacente, peut être marqué par un banc de dolomie grise de 40 cm. Ces alternances phosphatées sont de faibles épaisseurs et présentent des faibles teneurs en P_2O_5 (13 à 15%) et de fortes teneurs en MgO (8 à 10%).

- **La couche principale de phosphates (minerai I)**

La couche productive de phospharénites est la principale couche qui constitue le faisceau phosphaté. Elle englobe les minerais C15, C16 et C18 de la subdivision de Mezghache et al. (2004). Cette assise est constituée par une couche de phosphate sombre gris-noire. La partie inférieure est généralement plus fine que la partie supérieure et peut, en outre, renfermer des lamines bitumineuses. Les phosphates de la couche productive titrent de 24 à 27% en P_2O_5 et de 2 à 3% en MgO.

- **La dolomie phosphatée sommitale (minerai II T)**

Elle est située au-dessus de la couche principale I et correspond au minerai C13 et C14 de la subdivision de Mezghache et al. (2004). Son épaisseur varie de 0 à 11 m. Elle est en moyenne de 3 m. La dolomie phosphatée est une roche très dure, bien cimentée de couleur grise noire à granulométrie hétérogène, fine à grossière (moins de 1 mm à plusieurs cm). Les faciès peuvent être assez riches en grains de phosphate ou au contraire très pauvres. Les éléments phosphatés comprennent des grains sub-sphériques, de gros débris osseux, des dents, ainsi que de gros coprolithes. Ces derniers sont en général silicifiés. La dolomie phosphatée est séparée de la couche principale par un niveau lumachellique phosphaté à huîtres de 50 cm d'épaisseur. Elle est séparée des calcaires dolomitiques marneux à silex, du toit par un mince horizon (50 cm) de marne verdâtre dolomitique, finement laminé constituant un repère lithologique. Chimiquement, l'assise de dolomie phosphatée se caractérise par des faibles teneurs en P_2O_5 (10 et 21%) pour une moyenne de 17,19% et des fortes teneurs en MgO (6%

à 11%) pour une moyenne de 7,90%. Les teneurs en SiO₂ varient de 1 à 6%, pour une moyenne de 2,73% et qui sont dues à la présence de coprolithes entièrement silicifiés.

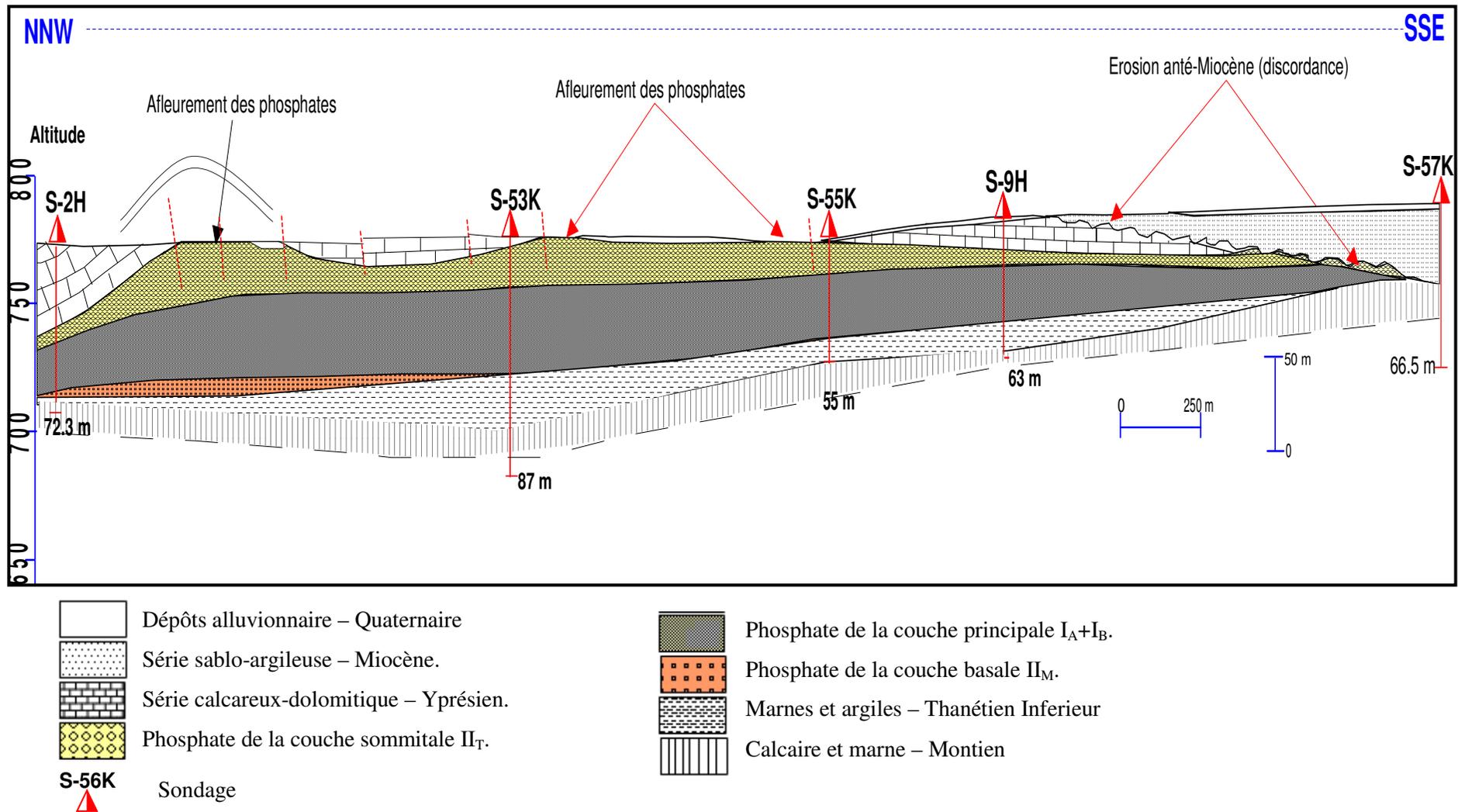


Fig. 13 - Variation lithologique dans la couche phosphatée du gisement de Bled El Hadba suivant une direction NNW-SSE. (Kechiched, 2011)

CHAPITRE III : GEOLOGIE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

III.1. Stratigraphie

La stratigraphie du gisement de Kef Essennoun a été précisée grâce aux travaux d'exploration effectués par l'EREM, au cours de l'année 1986 (Cielensky et al., 1988). Les sondages carottés ont été réalisés à la maille de 250m x 300m (Fig. 14). Le sondage le plus profond est le S-7 (250 m), situé au Sud-ouest du gisement. Le moins profond est le S-25 (76,1m) implanté à proximité de la bande d'affleurement des dressants de Kef Essennoun. Tous les sondages ont traversé la couche phosphatée jusqu'au mur, à l'exception du sondage S-14 qui n'a recoupé que 13,5 m à cause d'un accident technique survenu au moment du forage. En outre, l'EREM a réalisé, dans la zone des dressants, 22 trachées notées Tr22 à Tr44 avec une profondeur de 1 à 2 m, une largeur de 1 m et une longueur en fonction de l'épaisseur de l'affleurement de la couche de phosphate.

Toute la succession lithologique de Djebel Onk est rencontrée à Kef Essennoun, mais s'indifférencie, cependant, par une épaisseur verticale plus importante du faisceau phosphaté (jusqu'à 53 m dans le sondage 7). Le Thanétien qui est l'horizon porteur de la minéralisation est bien développé à Kef Essennoun, il est subdivisé en deux étages: le Thanétien inférieur et le Thanétien supérieur.

- Le Thanétien inférieur est représenté par une série de marnes schitifiées de couleur gris foncé à intercalations irrégulières de calcaire. Un niveau conglomératique à Gastéropodes et de minces passées phosphatées sont rencontrées dans la partie inférieure. Dans la partie sommitale, les phosphates sont surmontés par des calcaires et des marnes à gros gastéropodes.
- Le Thanétien supérieur est représenté par la couche productive, il a fait l'objet d'une étude poussée. Les résultats de cette étude sont présentés dans la partie minéralisation.

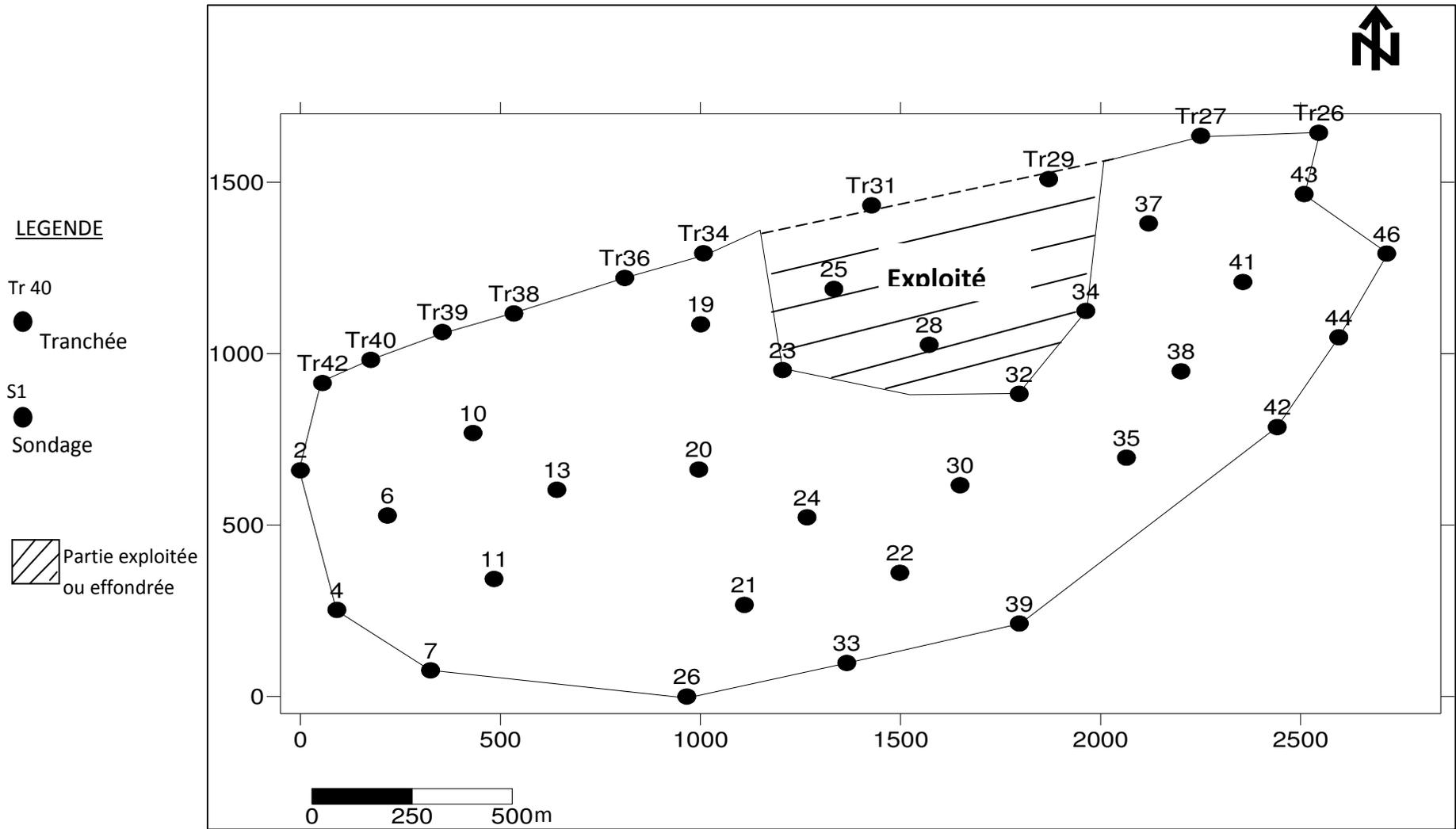


Fig. 14- Situation des sondages et tranchées du gisement de Kef Essennoun – Djebel Onk – Algérie Orientale-

III.2. Tectonique

A l'issu des travaux de l'EREM, il a été établi que la géologie du gisement de Kef Essennoun est relativement simple. Les couches de phosphate plongeant monoclinalement vers le sud, elles ont une puissance de 30 m et parfois plus. Par contre, la zone d'affleurement présente une structure géologique compliquée.

Le gisement de Kef Essennoun est situé dans le prolongement de la retombée méridionale de la flexure antiforme de Djebel Onk dont la structuration majeure est due à la tectonique post-miocène. Il est caractérisé par une structure simple, qui se présente sous forme d'une table monoclinale à pendage régulier, sous un angle de 5 à 10° vers le Sud (Fig. 15). Au sud de la table, on aperçoit une zone de rupture de pente où le pendage des couches atteint 20°. Une série de trois failles majeures de direction NNO-SSE traversent le gisement mais n'engendrent pas de déformations majeures sur la géométrie de la couche phosphatée. Par contre, dans la zone des dressants de Kef Essennoun, allongée N 75° E, la tectonique souple et cassante a entraîné un changement brusque du pendage de la couche phosphatée affleurant où l'angle de pendage est sub-vertical ou fortement incliné vers le sud-est ou le sud-ouest (Fig. 16). Ces dressants, représentés par les formations du Paléocène (Danien- Montien et Thanétien) et de l'Eocène inférieur (Yprésien) correspondent à la zone de flexure faillée du flanc inverse de l'anticlinal de Djebel Onk. Au Nord-est des dressants, la série est renversée et la couche de phosphate plonge suivant un angle de 30° à 60° vers le nord-ouest. Par contre dans la partie centrale des dressants, la couche de phosphate est en série normale et plonge vers le sud.

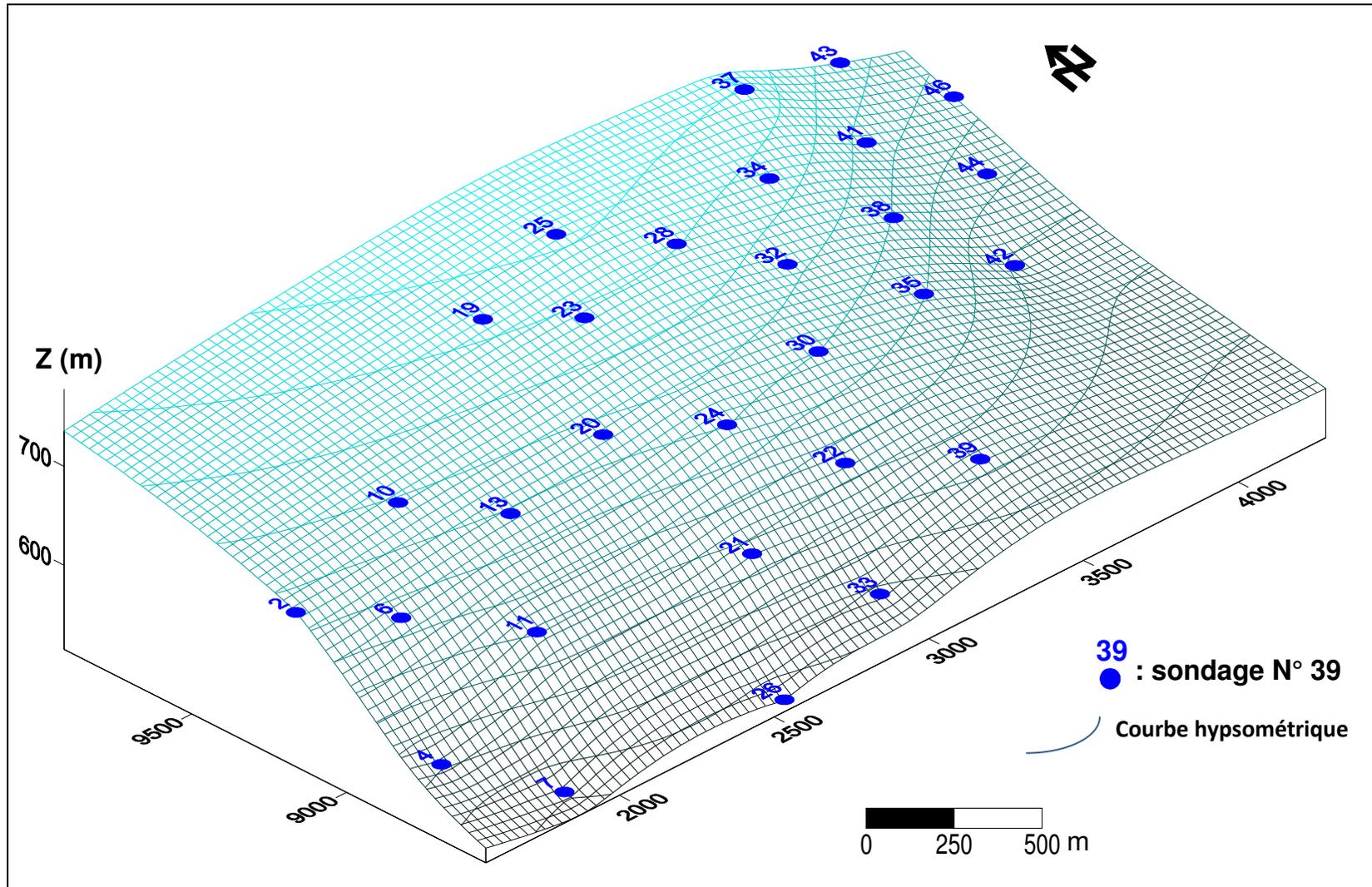


Fig. 15 - Bloc diagramme du toit de la couche phosphatée du gisement de Kef Essennoun –Dj. Onk – Algérie orientale

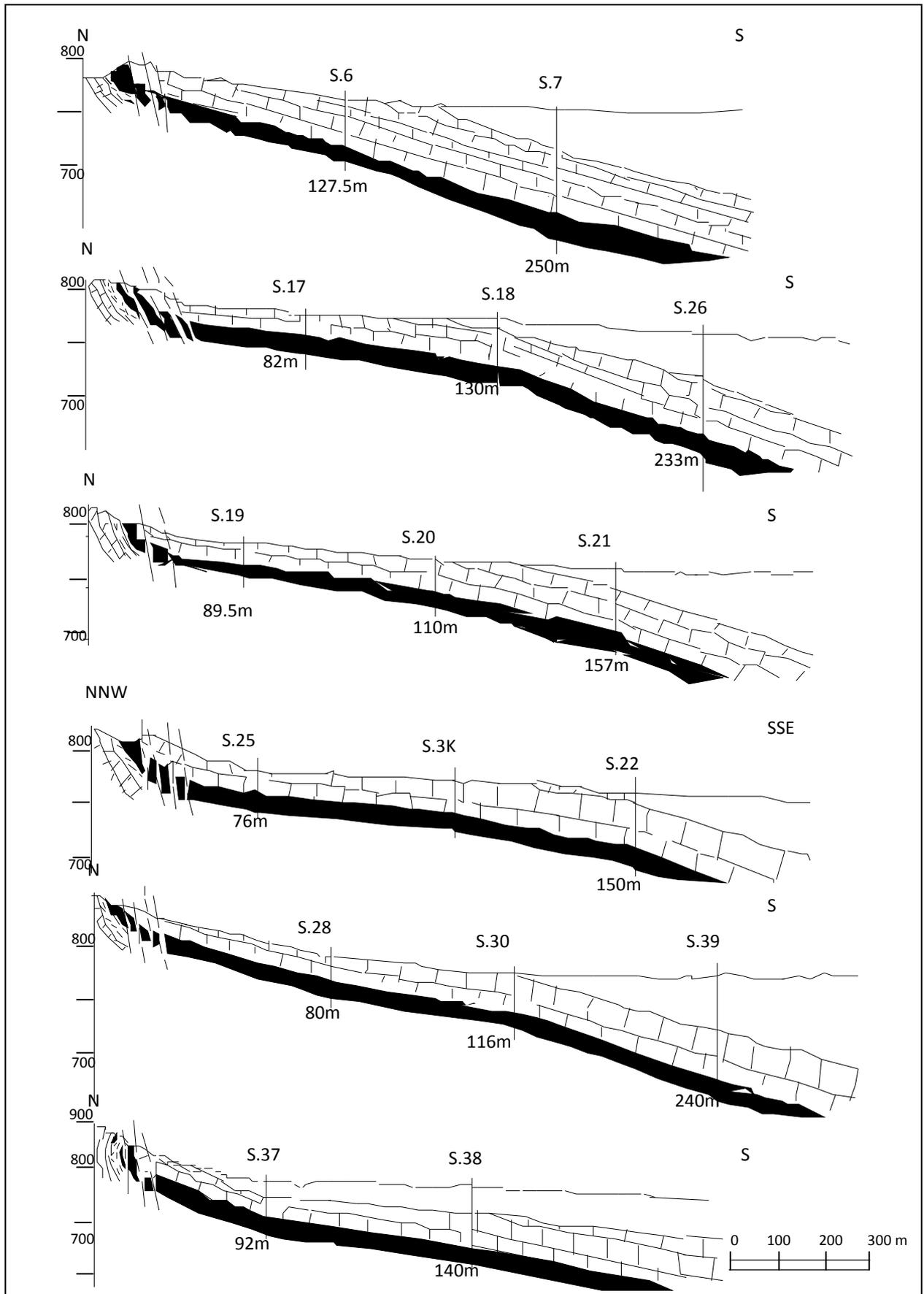


Fig. 16 - Coupe géologique du gisement de Kef Essennoun (Cielensky et al., 1988)
(Voir Fig. 15)

Les ressources géologiques totales de Kef Essennoun ont été estimées à 317 millions tonnes de minerai à 26.53% P_2O_5 et 2.61% MgO dont 168 millions tonnes de réserves prouvées (Cielensky et al., 1988), 50 Mt de réserves probables (zone de rupture de pente, au Sud de la table) et 99 Mt de ressources possibles dans les parties les plus profondes du gisement.

III.3. Caractérisation des différents faciès lithologiques

Le faisceau phosphaté du gisement de Kef Essennoun montre, d'une façon générale, les mêmes faciès lithologiques que celui de la région de Dj. Onk. En fonction de la nature de l'exogangue et sur la base de la typologie réalisée par Mezghache (1991) à partir des données géochimiques de l'EREM (Cielensky et al., 1988), différents types de minerais ont été déterminés (Tableau. 2, Fig. 17 et 18) :

- Minerai argilo-carbonaté : c'est un minerai à exogangue mixte, dolomitique et argileux renfermant des grains de glauconie. Il montre de teneurs élevées en P_2O_5 (26,84%) et des fortes teneurs en MgO (2,30%) et qui correspond au minerai Cl6 de la subdivision de Mezghache (1991). Ce minerai a été désigné par minerai type 1 (T1). C'est le type de minerai le plus dominant. Il représente 42,9% des ressources totales ;
- Minerai carbonaté : l'exogangue est constituée essentiellement de la calcite et la dolomite. Il montre des teneurs assez élevées en P_2O_5 (24,14%) et des fortes teneurs en MgO (4,04%). Il correspond au minerai Cl8 de la subdivision de Mezghache (1991). Ce minerai a été désigné par minerai type 2 (T2). Il représente 24,8% des ressources de tout le gisement ;
- Minerai argilo-siliceux : l'exogangue est constituée principalement des minéraux argileux, des hydroxydes de fer et des silicates d'aluminium. Il est très riche en P_2O_5 (27,81%) et à faibles teneurs en MgO (1,88%). C'est un minerai noir coprolithique

riche en matière organique. Il correspond au minerai C15 de la subdivision de Mezghache (1991). Ce minerai a été désigné par minerai type 3 (T3). Il représente 19,6% des ressources totales. Il se localise dans la partie sud du gisement qui est la partie la plus profonde (Fig. 17);

- Minerai dolomitique : l'exogangue est dolomitique. C'est le minerai le plus pauvre avec des faibles teneurs en P₂O₅ (18,46% en moyenne) et des teneurs élevées en MgO (7,19% en moyenne). Il correspond aux minerais de la dolomie sommitale et des alternances basales qui coïncide aux minerais C13 et C14 de la subdivision de Mezghache (1991). Ce minerai a été désigné par minerai type 4 (T4). Il représente 12,6% des ressources totales du gisement.

Tableau. 2 - Statistique des types de minerais du gisement de Kef Essennoun – Dj. Onk
(Mezghache et al., 2004)

| Minerai | T1 (C16) | T2 (C18) | T3 (C15) | T4 (C14-C13) |
|--------------------------------------|-------------------|------------------------|---|---------------------|
| P₂O₅ % | 26.84 | 24.14 | 27.81 | 18.46 |
| CO₂ % | 7.81 | 11.46 | 7.67 | 17.21 |
| RI % | 2.97 | 3.03 | 1.71 | 5.38 |
| CaO % | 46.25 | 44.94 | 46.91 | 40.10 |
| MgO % | 2.3 | 4.04 | 1.88 | 7.19 |
| Fe₂O₃ % | 0.52 | 0.52 | 0.64 | 1.16 |
| Taux dans le gisement % | 42.90 | 24.80 | 19.60 | 12.60 |
| Type de l'exogangue | Argilo-carbonatée | Carbonatée dolomitique | Argilo-siliceuse Avec matière organique | Dolomitique |

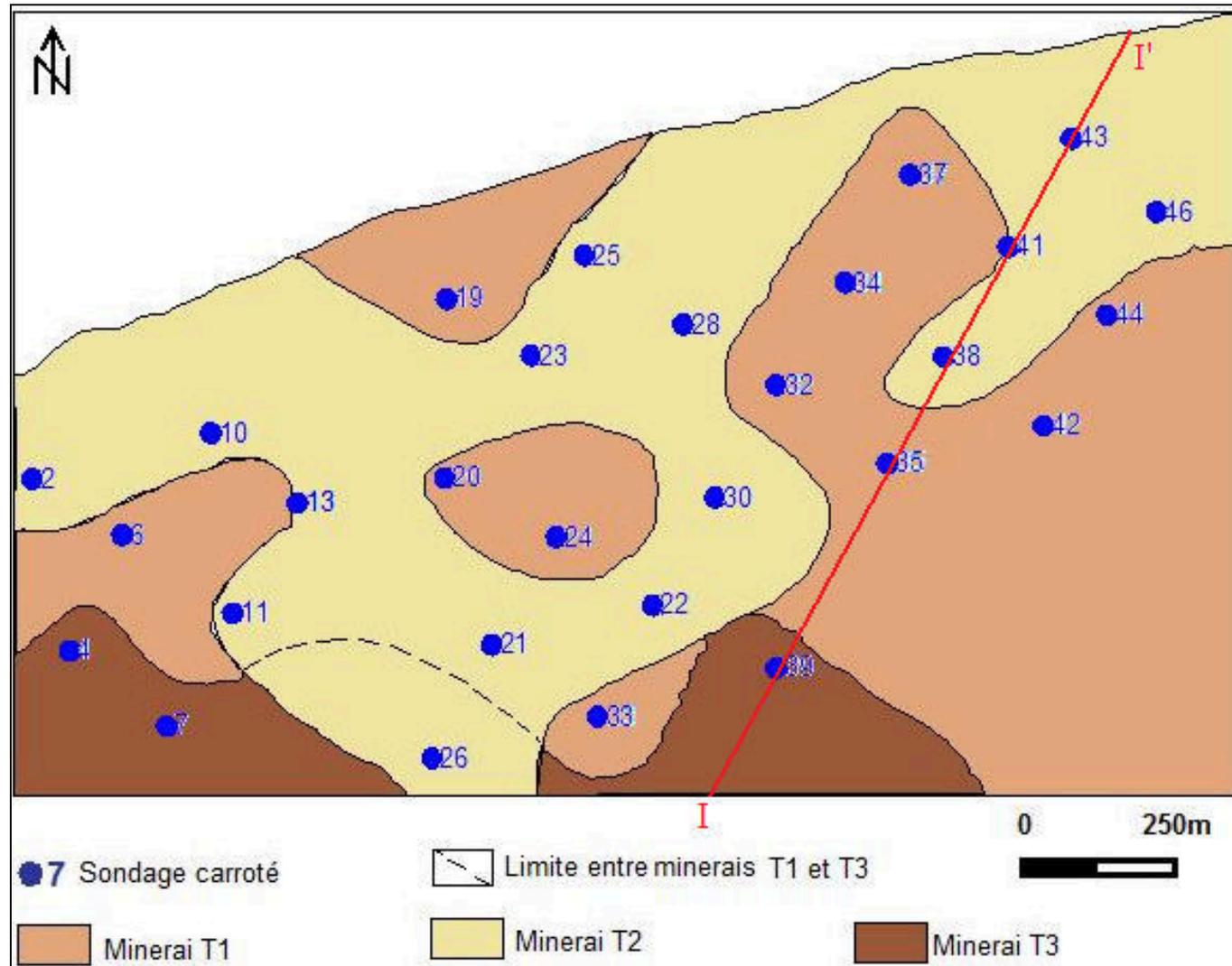


Fig. 17- Répartition latérale des minerais T1, T2 et T3 dans le gisement de Kef Essennoun – Dj. Onk – Algérie Orientale (Mezghache et al., 2004)

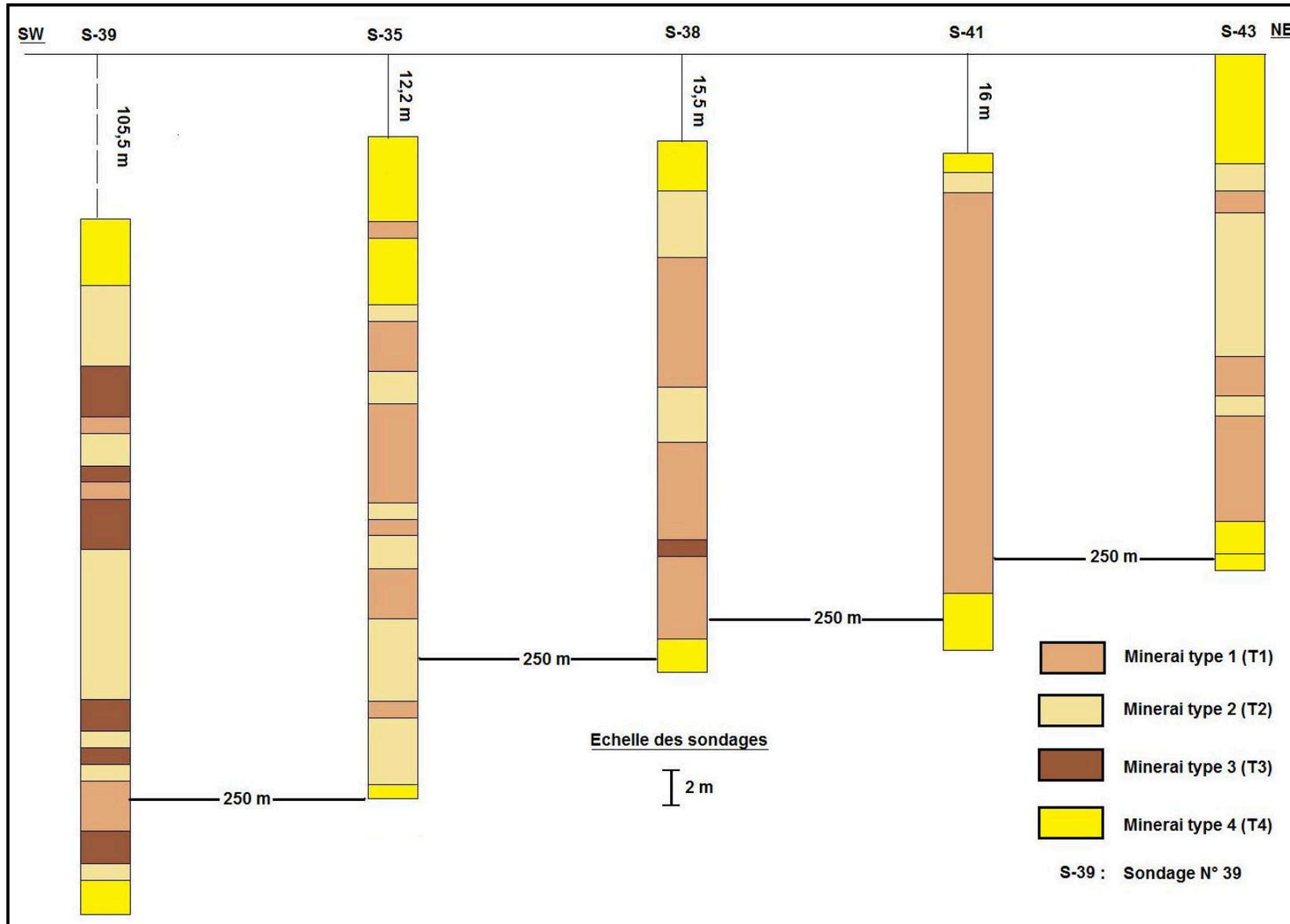


Fig. 18 - Coupe I-I' montrant la répartition des quatre types de minerais dans les sondages du gisement de Kef Essennoun- Dj. Onk – Algérie Orientale (voir Fig. 17, p. 47)

CHAPITRE IV : ECHANTILLONNAGE, METHODOLOGIE ET TECHNIQUES D'ANALYSE

La pétrographie et la minéralogie des minerais du gisement de Kef Essennoun ont été étudiées par des méthodes microscopiques et analytiques à l'aide du microscope optique, du microscope électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie à absorption atomique et à flamme. La nature de la matière organique a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) (Dass Amieur et al., 2011).

IV.1. Echantillonnage

Des échantillons ont été prélevés de la couche phosphatée du gisement de Kef Essennoun (Fig. 19). Sur ces échantillons, des lames polies ainsi que des analyses chimiques ont été effectuées. Quatre échantillons, dont chacun représente un type de minerai, ont fait l'objet d'un classement granulométrique et sur chaque classe granulométrique des analyses chimiques ont été faites par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme sur les oxydes et éléments: P_2O_5 , CO_2 , MgO , CaO , SiO_2 , Na_2O , K_2O , SO_3 , Fe_2O_3 , F, Cl, Cd, Zn, Cu, As et Mn. Les quatre échantillons sont :

- L'échantillon 1 est prélevé du minerai à exogangue argilo-carbonatée (T1), à 100 m à l'Ouest du sondage S-28 et à une profondeur de 15 m du toit de la couche phosphatée ;
- L'échantillon 2 est prélevé du minerai à exogangue carbonatée, à 30 m au Sud du sondage S-28 et à une profondeur de 4 m, du toit de la couche phosphatée (T2) ;
- L'échantillon 3 prélevé du minerai à exogangue argilo-siliceuse, près du sondage S-28 et à environ 25 m du toit de la couche phosphatée (T3). Les éléments en traces n'ont pas été dosés sur les classes granulométriques de cet échantillon, seuls les éléments majeurs et mineurs ont été analysés ;

- L'échantillon 4 a été prélevé du minerai à exogangue dolomitique (T4), à 100 m au Nord du sondage S-28 et à 5 m du toit de la couche phosphatée.

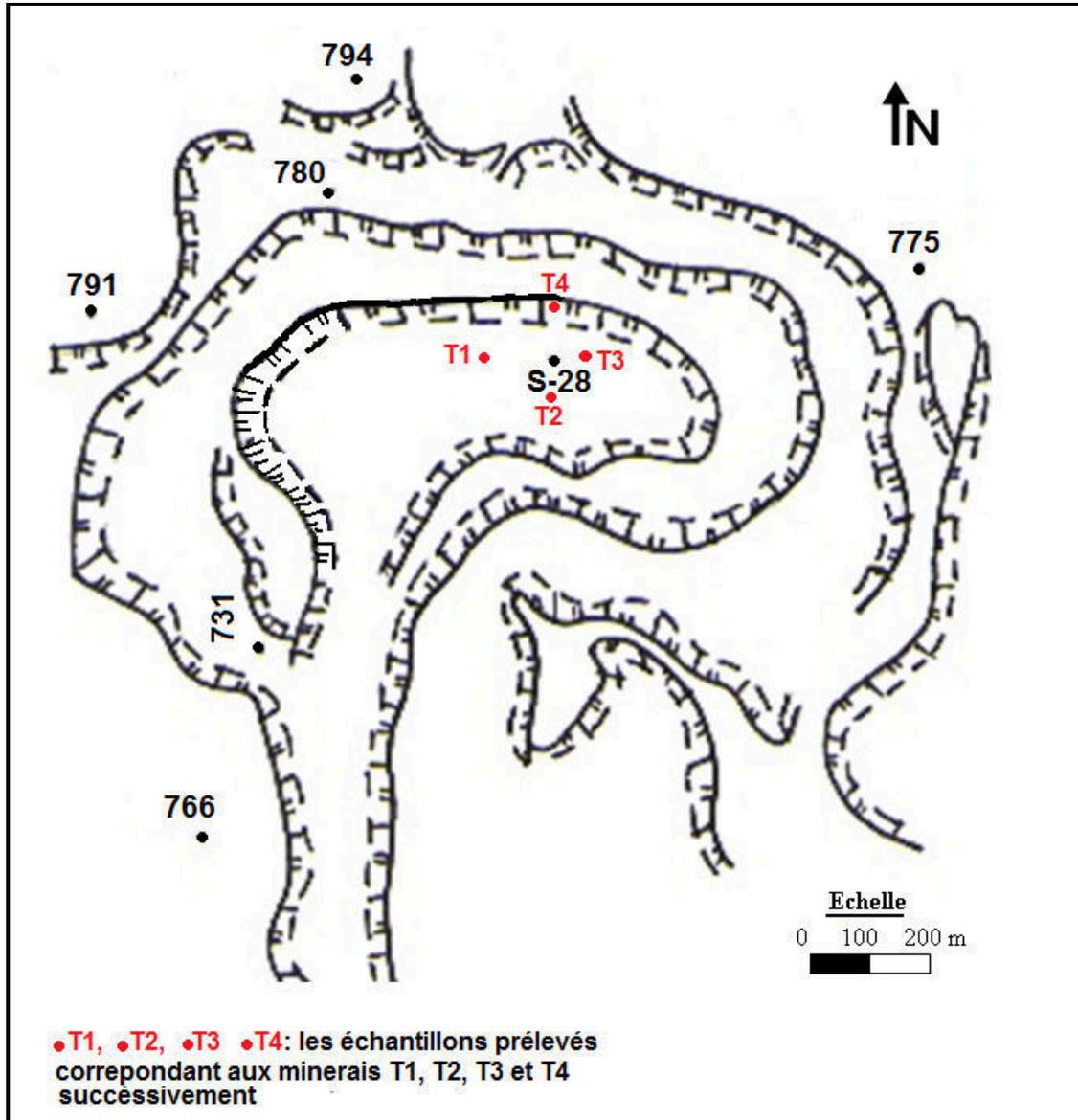


Fig. 19 – Plan d'échantillonnage dans la carrière du gisement de Kef Essennoun - Djebel Onk – Algérie Orientale (avant l'effondrement de la carrière)

IV.2. Méthodes analytiques

IV.2.1. Analyse granulométrique

Afin de déterminer la granulométrie des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun, les quatre échantillons, prélevés de la couche phosphatée près du sondage S-28, ont subi un classement granulométrique pour les diamètres allant de 40 μm à 4000 μm . Le rendement pondéral de chaque tranche granulométrique a été déterminé, ainsi que des analyses chimiques ont été effectuées sur chaque tranche granulométrique.

IV.2.2. Observation au MEB

Les analyses microscopiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental de tension 20 kV (Oxford ISIS 1300 ESM) couplé à un système de microanalyse EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis) enregistrant les raies de fluorescence X émises après excitation électronique. A la différence des MEB conventionnels qui nécessitent un vide poussé à tous les niveaux de la colonne, le MEB Oxford ISIS 1300 fonctionne avec une pression pouvant atteindre 50 Torr. Cet aspect a l'avantage de ne pas exiger la métallisation au carbone.

La résolution spatiale en mode imagerie (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) est inférieure à 0,1 μm . Les images d'électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir dans certains cas, selon l'état de la surface, un bon contraste cristallographique. L'instrument permet aussi de réaliser l'analyse d'éléments allant jusqu'à l'uranium avec des limites de détection aussi basses que 1 %.

IV.2.2.1. Etude de la matière organique par le MEB

L'étude de la matière organique (MO) associée aux dépôts phosphatés par Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet de déterminer les liens morphologiques et structuraux

avec la matière phosphatée et l'exogangue aux échelles d'observation d'ordre micrométrique. Cette étude à été faite sur des lames polies.

La technique d'observation utilisée est basée sur les propriétés d'interaction entre les électrons et la matière à analyser: lorsqu'un électron est projeté sur de la matière, un certain nombre de particules sont émises (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, ...). Deux modes d'observation ont été utilisés dans cette étude : le mode en électrons rétrodiffusés (ER) et le mode en électrons secondaires (ES).

A. Le mode en électrons rétrodiffusés (ER)

Ce mode d'observation repose sur le fait que l'intensité de la rétrodiffusion des électrons dépend du numéro atomique (Z) des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Des teintes de gris plus ou moins clair, ou sombres, permettent de différencier les objets contenant ces éléments par l'observation d'un simple contraste de teinte de diffusion. Plus le numéro atomique est élevé, plus *le coefficient de rétrodiffusion* est important. Ainsi :

1. La MO constituée d'éléments légers (hydrogène, carbone, oxygène) de numéro atomique moyen ($Z < 7$) apparaît généralement en noir (Tissot et Welte, 1984). Cette teinte peut être affectée par la présence de soufre, conférant des teintes plus claires à l'ensemble de l'échantillon.

2. Les minéraux ou les morceaux contenant des éléments dont les Z moyens > 10 , plus élevés que ceux des atomes précédents (pyrite 20,6 ; apatite : 14,1 ; calcite : 12,5 ; dolomite : 10,9 ; quartz : 10,8 ; argiles (illite : 11,2 ; smectite : 14,2 ; kaolinite : 10,2)) (Tissot et Welte, 1984; Belin, 1992) apparaissent sous des teintes de gris plus ou moins claires. Ce mode en ER, opérant à une résolution quinze fois meilleure (100 nm) que celle du microscope optique, est souvent utilisé pour localiser des constituants organiques au sein d'associations organo-minérales au sein de roches brutes (Belin, 1992; Bishop et al., 1992; Boussafir et al., 1995).

B. Le mode en électrons secondaires (ES)

Ce mode d'observation, le plus couramment pratiqué, permet d'obtenir, en particulier, un excellent contraste de la topographie de la surface des échantillons.

IV.2.3. Analyses chimiques ponctuelles à la microsonde électronique

Cette méthode d'analyse a été choisie principalement pour sa bonne résolution spatiale qui est, en fait, une technique considérée comme ponctuelle. La cartographie de la variation des teneurs en éléments chimiques majeurs et traces a été faite. Les analyses ponctuelles ont été effectuées sur des lames polies avec le système EDXA (Energy-Dispersive X-ray Analysis), ce qui a permis d'obtenir 26 spectres et de déterminer les teneurs des éléments majeurs P, Ca, O, Mg, C, Si, S, Na, Fe, Cl, Al. Certains éléments mineurs ont été recherchés, tels Mo, Zr, Cd.

IV.2.4. Analyses chimiques par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme

Les compositions chimiques des quatre échantillons ainsi que celles de leurs tranches granulométriques ont été déterminées par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme. Les teneurs des oxydes et des éléments: P₂O₅, CO₂, MgO, CaO, SiO₂, Na₂O, K₂O, SO₃, Fe₂O₃, F, Cl, Cd, Zn, Cu, As et Mn ont été déterminées.

IV.2.5. Caractérisation des propriétés chimiques et structurales de la MO par la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

IV.2.5.1. La spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet d'exploiter le domaine d'énergie correspondant au domaine de vibrations des liaisons chimiques. La technique de spectroscopie infrarouge à

Transformé de Fourier (IRFT) consiste à mesurer simultanément toutes les longueurs d'ondes; une opération de transformé de Fourier permet ensuite d'obtenir le spectre. L'IRTF est fréquemment utilisée pour la caractérisation chimique de matériaux organiques (Robin, 1975; Painter et al., 1980; Fuller et al., 1982; Kuehn et al., 1982; Kister et al., 1986; Guiliano et al., 1988; Landais et Rochdi., 1993) et, en particulier, des substances humiques (SH) (Stevenson et Goh, 1971; Schnitzer, 1978; Malcolm, 1985; Thurman, 1985; Stevenson, 1994; Croué et al., 1997; Calace et al., 1999). En détectant la présence de groupes structuraux (-CH₃, -CH₂, C=C...) et fonctionnels (-OH, C=O, C-O...), elle permet d'apporter des renseignements essentiels sur la structure de ces composés organiques.

L'identification des pics ou des bandes d'absorption – d'après leur position (nombre d'onde) – donne accès à la composition et à la structure du matériau. Mais, la nature complexe des composés organiques étudiés en géochimie et, notamment, des substances humiques (SH) peut générer des chevauchements des pics ou des bandes d'absorption ce qui peut limiter l'utilisation de cette méthode dans la reconnaissance et l'estimation quantitative des données recherchées.

Cette méthode a été effectuée aux quatre échantillons de phosphate, qui sont des grains triés sous microscope binoculaire et qu'appartiennent à la classe 200-300µm. ces grains sont des pellets bien propres –dégagés de l'exogangue- et de couleur sombre.

IV.2.5.2. La spectroscopie RMN ¹H

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique non destructive qui permet de décrire l'environnement local de certains éléments chimiques même dans des systèmes complexes.

Elle a été très employée pour caractériser la composition et la structure de substances humiques (SH), de sols (Ruggiero et al., 1979, 1980; Tao et al., 1999; Mao et al., 2000;

Makarov et al., 1997; Fukushima et al., 2006; Keeler et al., 2006), d'eaux (Watt et al., 1996; Chen et al., 2002; McDonald et al., 2006), de sédiments (Dereppe et al., 1980; Hatcher, 1980; Calace et al., 2006) et de précurseurs phytoplanctoniques marins de certaines de ces MO (Gillam et Wilson, 1983, 1985).

Elle a largement contribué à la description de la nature chimique de ces composés organiques en permettant, d'une part, l'identification des fonctions chimiques présentes dans ces composés et, d'autre part, l'estimation semi-quantitative de la contribution de chacune de ces fonctions dans la structure du matériel étudié, par intégration de bandes spectrales propres à chaque type de fonction chimique (Tableau. 3).

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur la présence, au sein du noyau, d'un moment magnétique, appelé spin (propriété quantique intrinsèque de toute particule), et susceptible d'entrer en interaction avec un champ magnétique extérieur. Seuls les atomes à spin non nul et impair (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{33}S ...) absorbent les radiations lorsqu'ils sont placés dans un tel champ magnétique extérieur. Si le nombre de charge et le numéro atomique sont pairs, le spin nucléaire est nul. C'est le cas des isotopes ^{16}O ou ^{12}C , qui ne peuvent pas donner le signal en résonance magnétique. D'une manière générale, seuls les isotopes possédant un nombre impair de neutrons (^1H , ^{13}C , ^{33}S , ^{15}N , ^{31}P) donnent une réponse en RMN. La technique RMN peut être appliquée à ces atomes à l'état solide ou en solution. En solution, l'analyse repose, tout d'abord, sur le choix d'un solvant adéquat permettant la solubilisation de la MO.

Tableau. 3 - Déplacement chimique en RMN ^1H regroupés à partir des données de la littérature avec les références utilisées (in Ben Hassen, 2008).

| ^1H RMN | | |
|--|----------------------------|--------------------------------------|
| Types de composés | Déplacement chimique (ppm) | Références |
| Protons aliphatiques des groupes méthyles et méthylènes | 0-1,8 | 3 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 |
| Protons liés à des carbones α des cycles aromatiques et des groupes carboxyliques | 1,8-3 | 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 8 |
| Protons des alcools et des éthers attachés à des carbones α et à l'oxygène | 3,0-6,0 | 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 8 ; 9 |
| Protons aromatiques et oléfiniques | 6,0-9,5 | 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 |
| Protons des acides carboxyliques | 9,5-13 | 4 ; 8 |

(1) Dereppe et al., 1980 ; (2) Fukushima et al., 2006 ; (3) Hatcher et al., 1980 ; (4) Ruggiero et al., 1980 ; (5) Gillam et Wilson, 1985; (6) Kim et Yu, 2005; (7) Dai et al., 2006 ; (8) Kim et al., 2006 ; (9) Tao et al., 1999.

IV.3. Analyse statistique des données

IV.3.1. Analyse mono et bivariée des données

- **Statistique mono-varié** : le traitement permet de déterminer les paramètres statistiques de la distribution de chaque variable, de position centrale (moyenne, intervalle de variation...etc.) et de dispersion (variance, coefficient de variation...etc.) et de résumer graphiquement les caractéristiques essentielles de la distribution de chaque variable (Jekowsky, 1977).
- **Statistique bi-variée** : cela consiste à étudier deux variables aléatoires simultanément et de déterminer la relation qui existe entre eux, à l'aide entre autres du calcul des

coefficients de corrélation simples qui sont calculés pour chaque couple de variables. Le coefficient de corrélation est calculé par la formule suivante :

$$\rho = \text{cov}(x, y) / \sigma_x \sigma_y$$

et estimée par: $r = (\overline{XY} - \overline{X}\overline{Y}) / (S_x \cdot S_y)$

Avec \overline{X} et \overline{Y} : teneurs moyennes des variables X et Y

S_x et S_y : écarts types des variables X et Y.

Les coefficients de corrélation simples sont regroupés dans un tableau récapitulatif appelé "matrice de corrélation". Notons que le coefficient de corrélation varie entre -1 et +1.

IV.3.2. Analyse multivariée des données

A. Analyse en Composantes Principales

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) s'applique à des tableaux à deux dimensions croisant I lignes (individus) et J colonnes (variables) (Chamussy et al., 1994). L'objectif général de l'ACP est une étude exploratoire permettant d'obtenir un bilan de liaison entre les variables et même un bilan de ressemblance entre les individus, ce qui permet de mettre en évidence une typologie des variables et/ou une typologie des individus.

Les principes de cette méthode sont :

- Le choix d'une distance ;
- La réduction des dimensions du nuage et extraction des axes factoriels ;
- La projection des variables et/ou des observations ;
- La recherche de la signification des composantes principales.

En ACP, le tableau des données, avant l'analyse, est centré réduit pour chaque valeur x_{ij} . On obtient une nouvelle variable y_{ij} :

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \overline{X}_j}{\sigma_j \cdot \sqrt{n}}$$

Où :

- x_{ij} : valeur de la ligne i et de la colonne j ;
- \bar{X}_j : la moyenne de la colonne j ;
- σ_j : l'écart type de la colonne j ;
- n : nombre d'individus.

Cette transformation permet d'annuler l'influence des unités de mesure. L'ACP sur des données centrées et réduites est dite ACP normée.

Une variable centrée réduite "h" peut-être représentée dans un espace R^l par un vecteur \vec{V}_h . L'ensemble des extrémités représentant les variables constitue un nuage N_J . Le choix de la distance dans l'espace R^l consiste à affecter à chaque dimension un coefficient égal au poids de chaque individu dans le nuage N_J . Dans le cas général où ces poids sont identiques, la distance utilisée est la distance euclidienne. Dans l'ACP, la distance euclidienne usuelle entre deux points-observations constitue la mesure de la proximité :

$$d^2(i, h) = \sum_{j=1}^q (y_{ij} - y_{hj})^2$$

Chaque vecteur représentant une variable centrée réduite a pour norme 1. Le nuage N_J est donc situé sur une sphère de rayon 1 (Fig. 20).

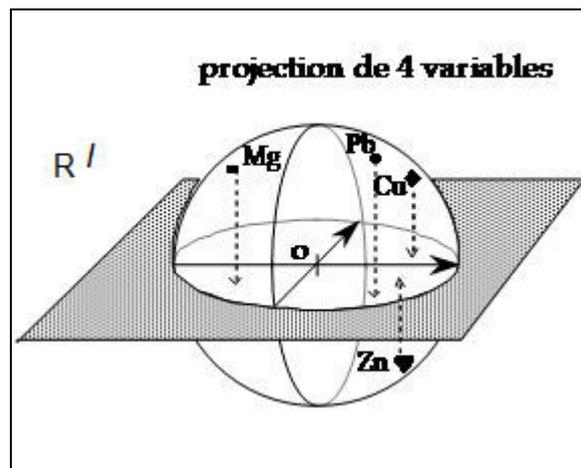


Fig. 20 - Représentation de nuage de points variables centrées et réduites

Le cosinus de l'angle formé par les vecteurs représentant deux variables h et k , qui est le produit scalaire de ces deux variables, est égal au coefficient de corrélation entre ces deux variables. Les liaisons de variables prises deux à deux peuvent être regroupées dans un tableau V qu'on appellera tableau des variances et des covariances ou matrice de corrélation.

○ **Ajustement du nuage pour l'espace des individus**

L'objectif est de fournir des images planes approchées du nuage N_J situé dans l'espace R^I . Pratiquement on recherche une suite de directions privilégiées de R^I appelés axes factoriels qui, prises deux à deux, définissent des plans factoriels sur lesquels on projette le nuage N_J . Dans la recherche d'une suite on impose à chaque direction d'être orthogonale aux directions déjà trouvées. Les deux premiers axes (facteurs) rendent maximum l'inertie projetée sur leur plan. Les coordonnées sont obtenues par : $M_{sc} = Y * V_t$

Avec M_{sc} : Matrice des facteurs scores (coordonnées).

Y : Matrice des variables centrées et réduites.

V_t : Matrice des vecteurs propres.

B. Analyse Factorielle des Correspondances

L'Analyse Factorielle des Correspondances (AFC) a été mise au point en France par Benzecri et ses élèves (1980). C'est une technique descriptive destinée à analyser des tableaux appelés couramment tableaux de contingence (ou tableaux croisés) d'ordre deux ou multiple contenant certaines mesures de correspondance entre deux ensembles de variables ; le premier ensemble correspond aux données qui sont arrangées en J colonnes appelées variables colonnes (éléments chimiques analysés par exemple) et le deuxième ensemble correspond aux observations arrangées en I lignes appelées variables lignes (types de sol ou de roche, classes granulométriques ou autres).

Les données brutes sont assemblées toutes ensemble dans un tableau ($I \times J$). En AFC, le tableau brut ($I \times J$) n'est pas analysé directement (Fig. 21). On considère souvent un tableau de fréquences relatives f , obtenu en divisant chaque effectif (mesure) k_{ij} (valeur de la ligne i et de la colonne j) par l'effectif total n . Ce nouveau tableau définit une mesure de probabilité sur l'ensemble produit $I \times J$. Ses marges, ou probabilités marginales, ont pour terme général f_i pour la marge-colonne et f_j pour la marge-ligne. La procédure de calcul du tableau de fréquence est comme suite :

- ✓ $\sum_i \sum_j k_{ij} = n$
- ✓ $f_{ij} = k_{ij}/n$
- ✓ $f_i = \sum_j f_{ij}$ et $f_j = \sum_i f_{ij}$
- ✓ $\sum_i f_i = \sum_j f_j = \sum_i \sum_j f_{ij} = 1$

Le passage du tableau de fréquence au tableau de contingence s'effectue par transformation des fréquences f_{ij} en proportion p_{ij} pour les lignes et les colonnes (Fig. 22). Les nouvelles lignes obtenues sont appelées profils-ligne où $p_{ij} = f_{ij}/f_i$. Alors que les nouvelles colonnes obtenues sont appelées profils-colonne où $p_{ij} = f_{ij}/f_j$.

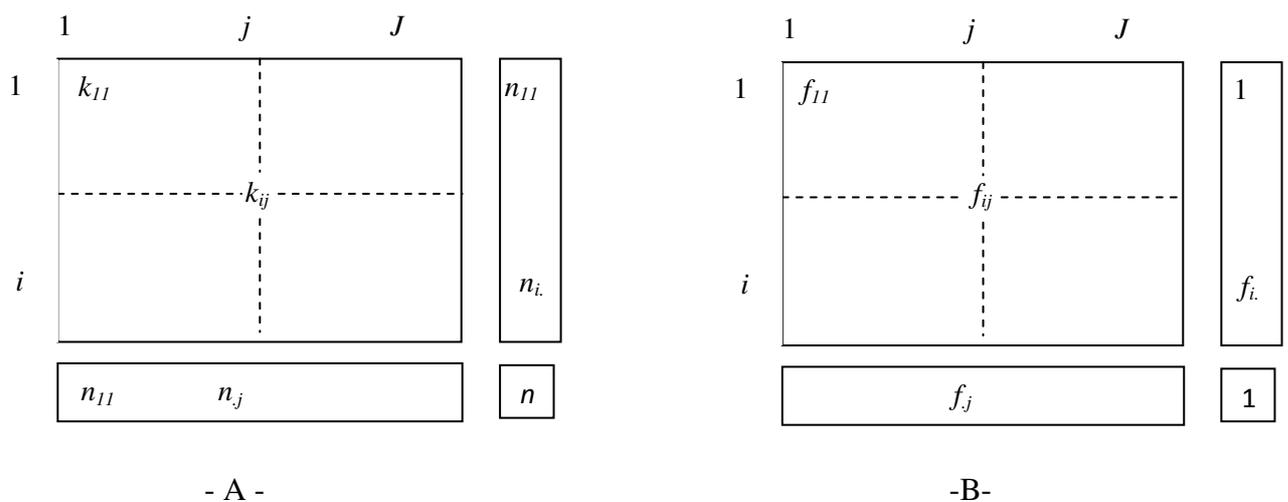


Fig. 21 - Tableau des données brut (A) et sa transformation en tableau des fréquences (B)

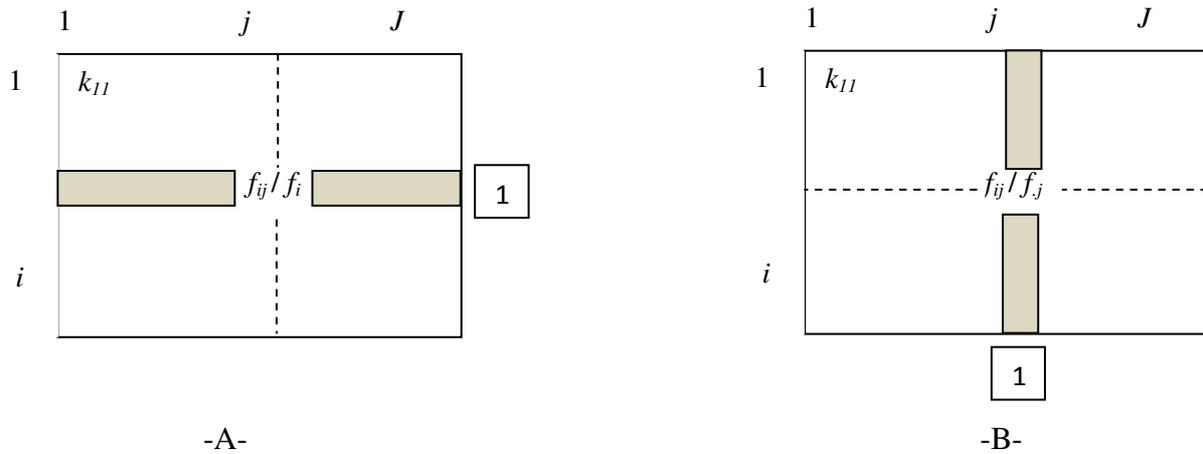


Fig. 22 – Profil-ligne (A) et profil colonne (B)

Ainsi en AFC, selon que l'on s'intéresse aux lignes ou aux colonnes, on ne considère pas le même tableau transformé. Il y a I profils ligne, chacun d'entre eux pouvant être représenté par un point dans un espace de dimension J . Dans cet espace, les coordonnées de la ligne i sont définies par le vecteur de composante p_{ij}/p_i . La distance $dx^2(i, i')$ entre la ligne i et la ligne i' est

alors définie par :

$$dx^2(i, i') = \sum_{j=1}^J \left(\frac{1}{P_j} \right) \left(\frac{p_{ij}}{P_i} - \frac{p_{i'j}}{P_{i'}} \right)^2$$

De façon analogue pour les profils colonne, il y a J profils colonne, chacun d'entre eux pouvant être représenté par un point dans un espace de dimension I . la distance entre deux colonnes j et j' est :

$$dx^2(j, j') = \sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{P_i} \right) \left(\frac{p_{ij}}{P_j} - \frac{p_{ij'}}{P_{j'}} \right)^2$$

Pour la représentation de nuage des profils lignes ou profil colonnes, on cherche à extraire les axes factoriels qui sont donnés par les vecteurs propres de la matrice des variances-covariance V des variables dont : $V = {}^T X D_p X$

X : la matrice des données p_{ij}/p_i . pour profils lignes et p_{ij}/p_j pour profils colonnes ;

${}^T X$: transposant de la matrice des données ;

D_p : la matrice diagonale

En extrayant successivement les axes factoriels, qui représentent la plus grande variabilité des données. Les données – variables (colonnes du tableau) et échantillons (lignes du tableau) – sont projetés sur les axes factoriels. Cela permet de représenter le nuage des points variables et échantillons dans l'espace des deux (ou trois) premiers axes extraits. Cet espace est celui qui contient le maximum d'informations utiles pour appréhender la structure « cachée » des données. L'AFC permet en fin de calculer une représentation géométrique dans un espace bidimensionnel qui rend compte simultanément des associations entre éléments I et J . On obtient ainsi des cartes (plans factoriels) sur lesquelles la proximité entre variables de J est interprétée en terme de corrélation et celle entre individus de I , en terme de similitude de comportement vis-à-vis de l'ensemble des variables.

CHAPITRE V : CARACTERISATION PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES PHOSPHATES DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

Plusieurs études pétrographiques et minéralogiques ont été réalisées sur les minerais de Djebel Onk, parmi lesquelles, celles de Ranchin (1963-a et 1963-b), de CERFOS (1973), de Chabou-Mostefai (1987), Larouci (1988) et Dass Amieur et al. (2011).

La minéralogie de ces minerais a été étudiée à l'aide d'analyses microscopiques au MEB et qui ont été effectuées sur des lames polies, alors que la géochimie a été étudiée par l'analyse de quatre échantillons provenant des différents faciès lithologiques et qui sont les phosphates dolomitiques, les phosphates à exogangue carbonatée, les phosphates à exogangue argileuse et les phosphates à exogangue argilo-carbonatée.

V.1. Caractérisation pétrographique

L'étude pétrographique a été faite sur des lames polies confectionnées à partir des échantillons prélevés au niveau des différents faciès phosphatés du gisement de Kef Essennoun. L'observation au microscope optique a montré que les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun sont constitués de trois éléments phosphatés distincts qui sont les pellets, les coprolithes et les bioblastes ainsi que les minéraux de l'exogangue (planche I).

- Les pellets : c'est la fraction la plus marquée, elle est présentée par des grains de forme ovoïde rarement allongée avec une taille inférieure à 2 mm (planche II, photo5). Ces grains ne montrent pas, généralement, une structure interne bien précise, mais certains grains ont une structure pseudoolithique, où l'apatite se présente sous forme de couches concentriques autour d'un débris d'organisme, d'un grain de quartz, de

dolomie ou de même de glauconie (Fig. 13), donnant aux grains de phosphate une structure oolithique.

- Les coprolithes : ce sont des particules phosphatées plus grossières que les pellets, avec une taille allant de 400 μm à quelques millimètres. Elles présentent des formes allongées caractéristiques de leur origine fécale.
 - Les bioclastes : Elles regroupent tous les éléments figurés des tests des microorganismes comme les foraminifères et les fragments d'os et les dents de poissons. Les parois et les loges de certains de ces éléments sont phosphatisés. Quelques foraminifères ont été distingués (Planche III, photos 4, 5 et 6) sur les lames polies comme *Globigérina* du groupe *Globigérinidés* (Planche III, photo 4),

En plus de l'exogangue carbonatée ou argileuse, d'autres minéraux peuvent être figurés :

- La glauconie : sous forme de grains sphériques, de couleur vert brunâtre, ayant des dimensions allant de 350 à 400 μm . elle est plus marquée dans le minerai à exogangue argileuse ; elle se présente soit en grains isolés soit dans la partie centrale ou périphérique de quelques coprolithes glauconitisés ;
- Le quartz : en général microcristallin, se présente souvent en cristaux allongés ou anguleux et se rencontre le plus souvent dans le ciment carbonaté.

PLANCHE I

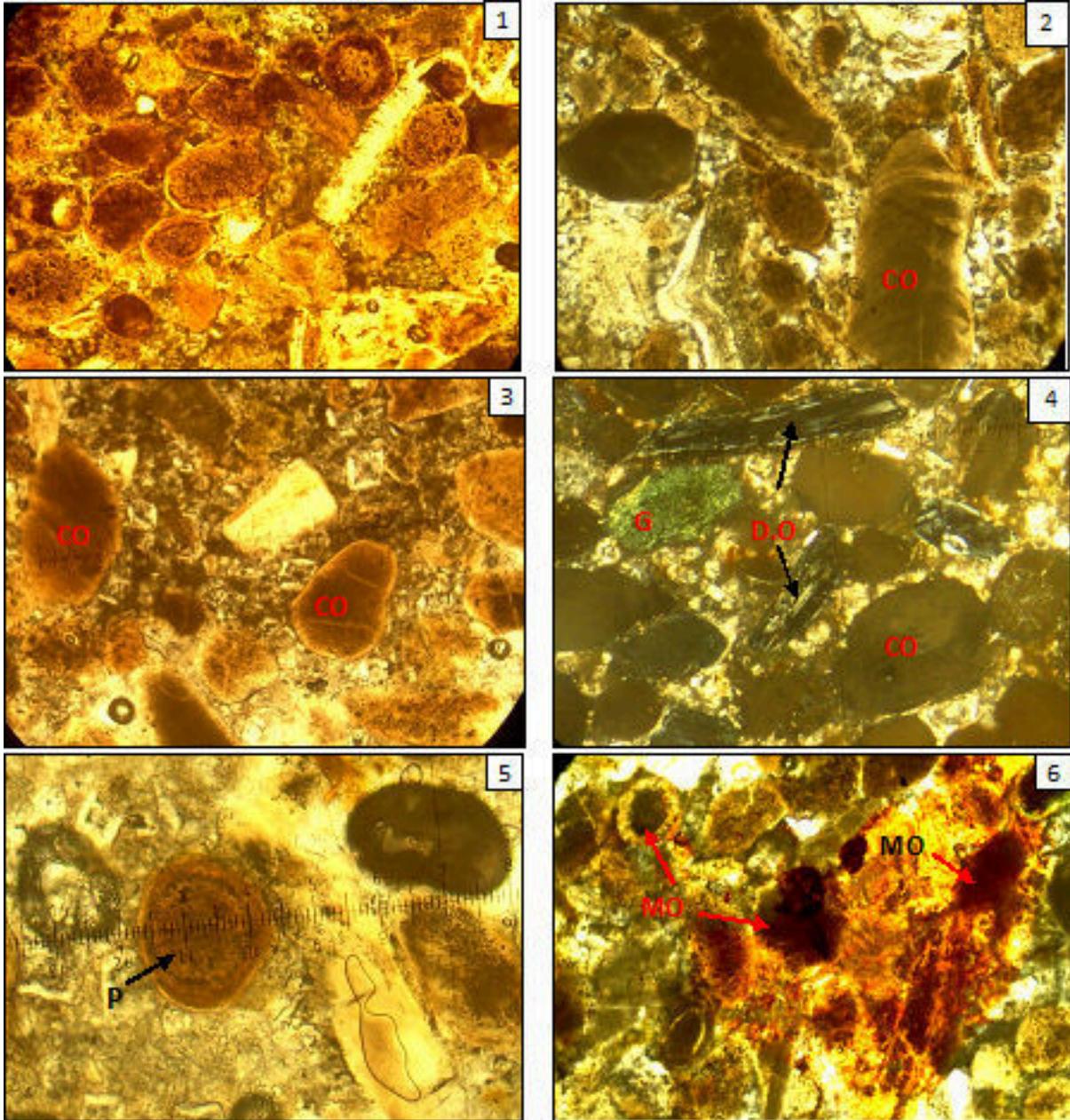
Observations à la loupe binoculaire des échantillons de minerai de phosphates du gisement de Kef Essennoun - Grossissement (x 20) et l'échelle (1cm = 0,5mm) sont identiques



- 1- Minerai brut à exogangue carbonatée avec des grains de différentes tailles et couleurs.
- 2 - Des gros coprolithes de la couche sommitale.
- 3 - Des coprolithes de la couche sommitale de couleur beige à brune.
- 4 - Des grains de la dolomite (Dol.) et de la calcite (Cal.) de la couche sommitale.
- 5 - Des grains de glauconie du minerai carbonaté faiblement argileuse.
- 6 – Fraction fine du minerai à exogangue carbonatée (en couleur blanc) avec des grains fins de phosphate (en couleur brune).

PLANCHE II : Les coprolithes et les pellets phosphatés

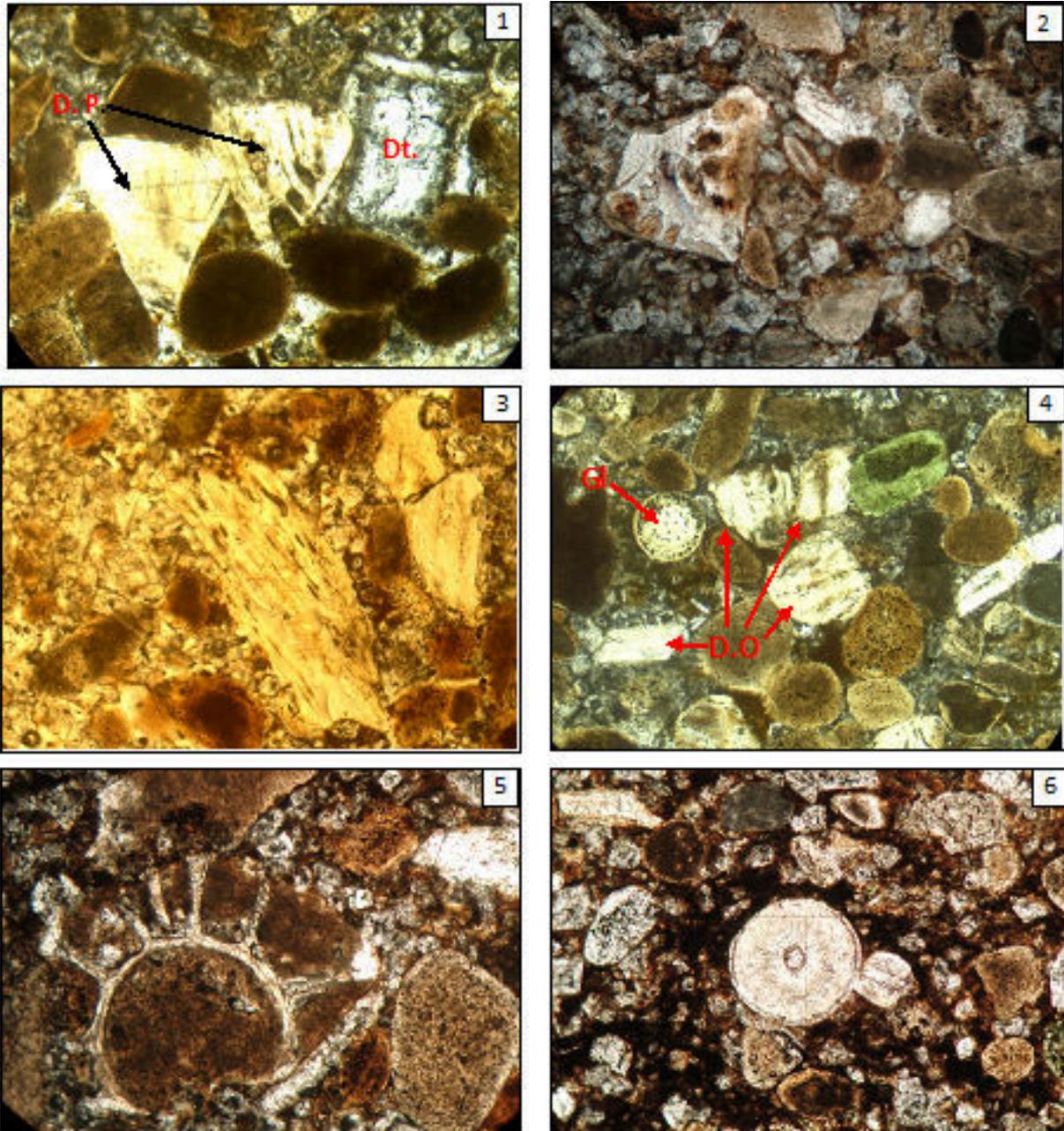
Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle sont identiques (1cm = 0,5mm) dans toutes les photos de la planche



- 1 - Différentes formes des grains de phosphates : sphérique, ovoïde et allongée.
- 2 - Des coprolithes (CO) de couleur brune indiquant sa richesse en matière organique.
- 3 - Des coprolithes de couleur brune (CO) fracturés et avec la présence des fragments d'os (D.O : débris osseux) et de la glauconie (G).
- 4 - Des coprolithes avec la présence des fragments d'os (D.O : débris osseux) et de la glauconie (G).
- 5 - Un pellet à structure pseudolithique (P).
- 6 - Matière organique (MO), de couleur brune foncée à noire, sous forme d'endogangue dans les pellets et sous forme de plage dans l'exogangue.

PLANCHE III : Les bioclastes phosphatés

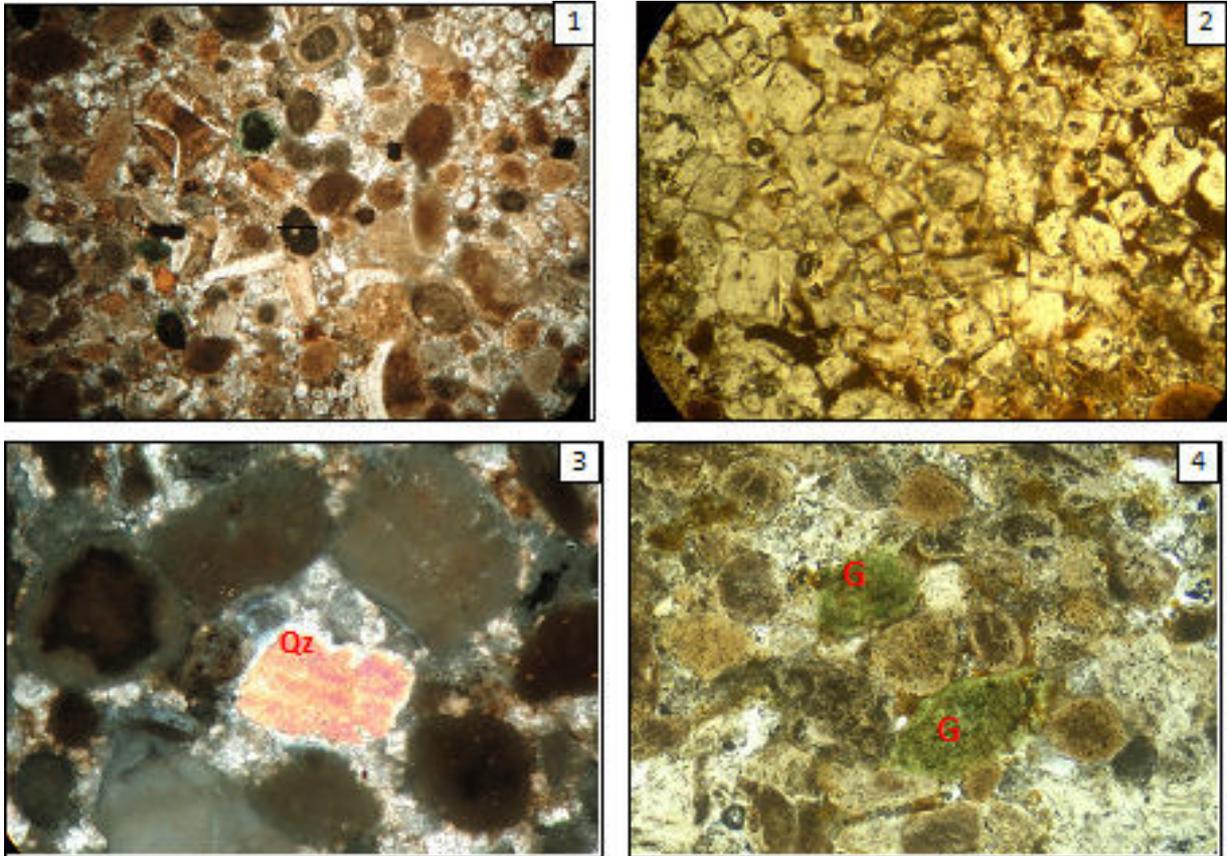
Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle sont identiques (1cm = 0,5mm) dans toutes les photos de la planche.



- 1- Dents de poissons (D.P.) dans un ciment carbonaté microgranulaire. (Dt. : cristal de la dolomie).
- 2- Débris osseux avec des creux (cavités) phosphatisés.
- 3- Un fragment d'os dans un ciment dolomitique.
- 4 - une *Globigérinidé* (Gl.) dont ses loges sont phosphatisées et entourée par des débris osseux (D. O.).
- 5 - Un foraminifère dont ses loges sont phosphatisés.
- 6 - Un oolithe à structure radiaire (sphérulithe).

PLANCHE IV : L'exogangue et leurs minéraux

Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle (1cm = 0,5mm) pour les photos 1, 2 et 4 et échelle (1 cm = 1 mm) pour la photo 3 de cette planche.



1- Minerai de phosphate noir à exogangue dolomitique.

2 - Exogangue dolomitique : cristaux rhomboédriques de la dolomite.

3 – Grain de quartz (Qz) dans le minerai des phosphates noirs à exogangue dolomitique.

4 – Grains de la glauconite (G) dans l'exogangue.

V.2. Caractérisation minéralogique

V2.1. Cartographie au MEB des éléments chimiques

La cartographie de la variation spatiale des teneurs des éléments chimiques a été réalisée par le MEB. Les analyses ont été réalisées sur des lames polies des échantillons phosphatés qui englobent les deux compartiments majeurs de la roche ; les éléments phosphatés (pellets) et la matrice (exogangue). Sur la photo l'élément cartographié apparaît en couleur blanche.

La variation spatiale des teneurs des éléments majeurs est représentée sur les figures 23-32. Une image de relief a été créée par le logiciel *Nero Photo Snap Viewer* pour simplifier la comparaison entre les photos de cartographie des éléments chimiques (Fig. 24).

Les analyses chimiques ponctuelles ont montré que :

1. Les teneurs en phosphore et en calcium (Fig. 25 et 32), varient dans le même sens, avec de fortes concentrations dans les grains phosphatés et des teneurs moins importantes à l'extérieur des grains (dans l'exogangue). La distribution de ces éléments est assez homogène, au sein des grains, et n'y montre aucune concentration préférentielle ;
2. Le carbone total « CTOT » (Fig. 26) est dispersé dans l'exogangue et les grains phosphatés, du fait qu'il entre dans la composition de la dolomite et la matière organique qui se trouve soit liée à la matière phosphatée ou dispersée dans l'exogangue. C'est parfois rencontré à l'intérieure des grains phosphatés, ceci souligne la présence de la matière organique en endogangue ;
3. La silice est présente dans les espaces entre les grains (Fig. 27) dans l'exogangue. Elle indique la présence d'une exogangue argilo-siliceuse ;
4. L'aluminium se concentre ; comme la silice entre les grains, dans l'exogangue (Fig. 28) ;

5. Le chlore ne montre pas une concentration préférentielle. Il se distribue dans l'exogangue comme dans les grains phosphatés (Fig. 29) ;
6. Le soufre est particulièrement concentré dans les grains phosphatés (Fig. 30 et 32). Cet élément est caractéristique des pellets phosphatés et, tout particulièrement de leur contenu ;
7. Le magnésium est réparti entre les grains – dans l'exogangue où il entre dans la composition des argiles magnésiennes et de la dolomite. Le rapprochement des images de répartition de Si et de Mg (Fig. 32) montre bien le contraste entre la composition des pellets (endogangue), riche en P, Ca, S et celle de leur exogangue, riche en Si, Mg. L'exogangue des pellets se présente sous la forme d'un sédiment fin, silicaté aluminé et magnésien (Fig. 27, 28 et 32). De très faibles teneurs en phosphore ont été observées dans cette exogangue ; Le magnésium montre, par endroits, des concentrations élevées (petites taches bleues, observées essentiellement dans l'exogangue (Fig. 32) : il s'agit de rhomboèdres de dolomite.

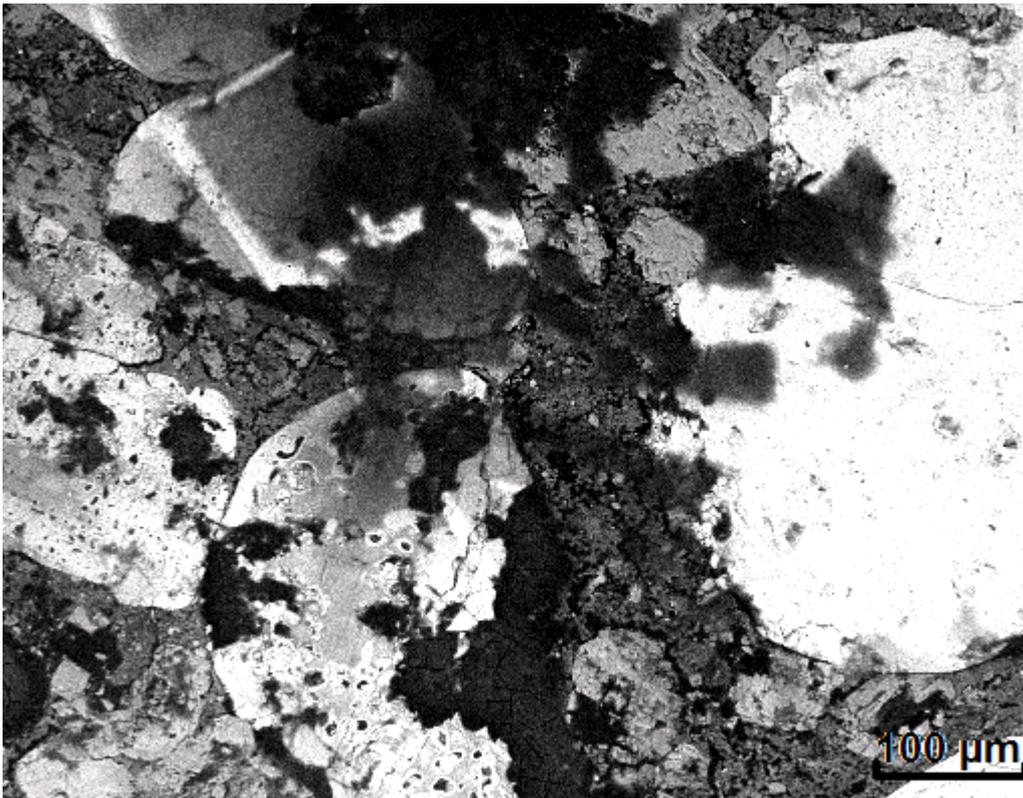


Fig. 23- Photo générale du MEB des grains de phosphates avec matrice carbonatée du gisement de Kef Essennoun

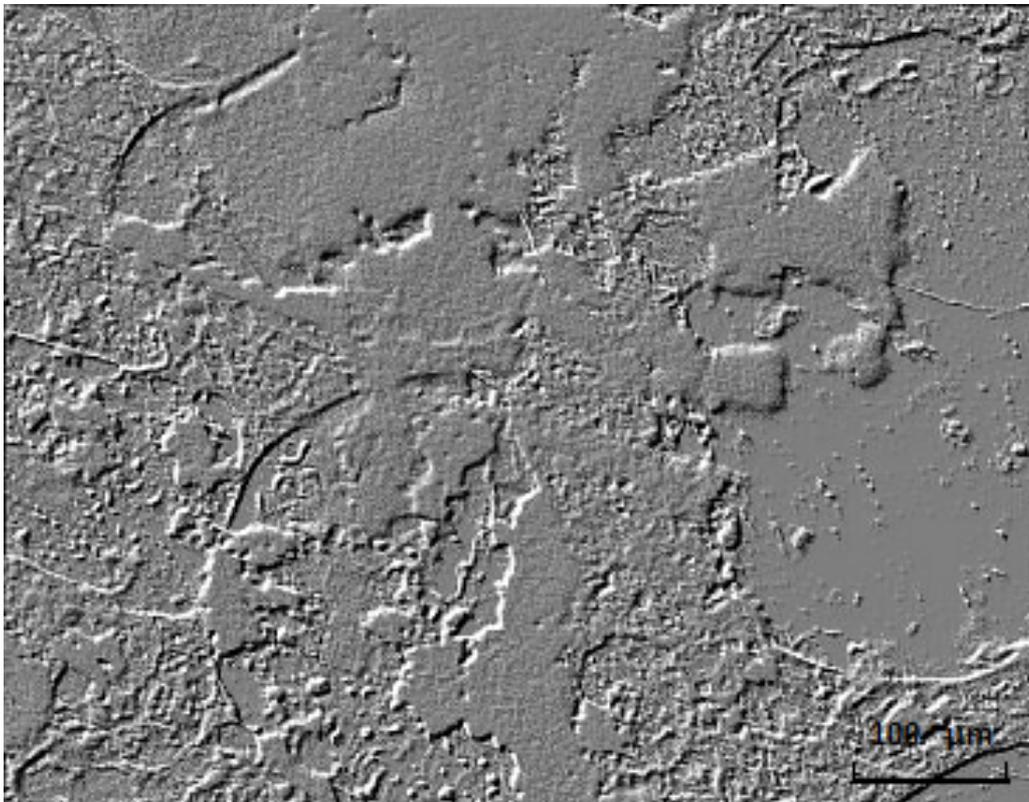


Fig. 24- Imge de relief de la Fig. 23 créé par Nero Photo Snp Viewer

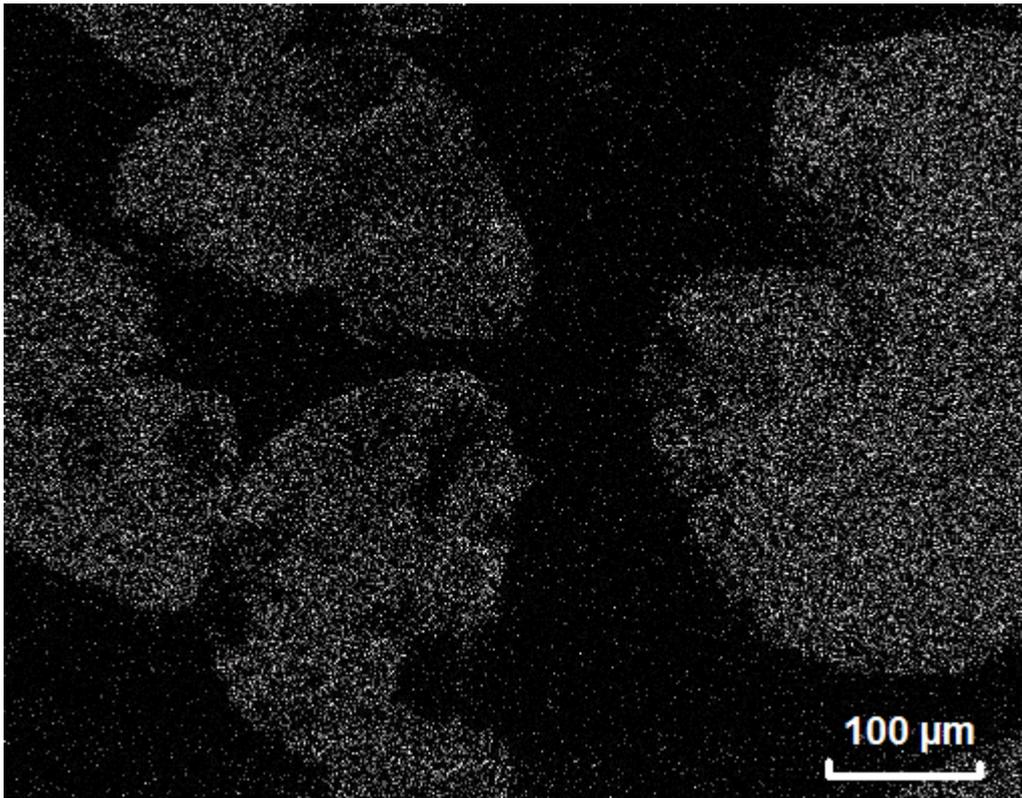


Fig. 25 - Cartographie de P par MEB dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun

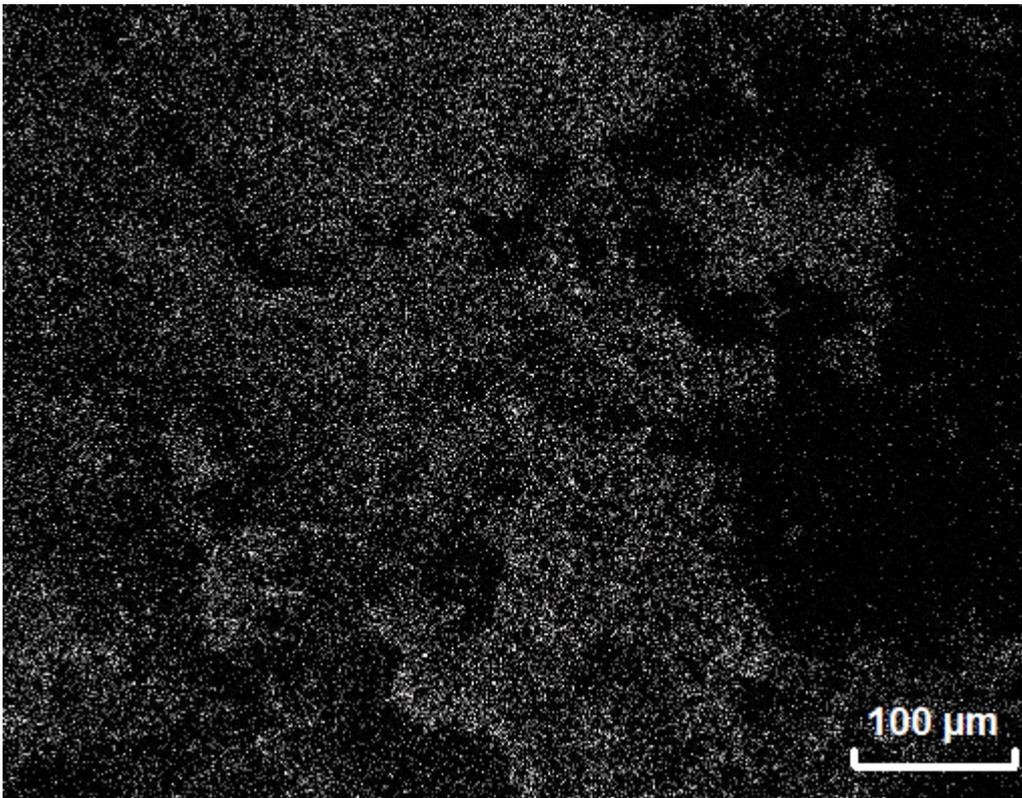


Fig. 26- Cartographie du carbone (C) dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun

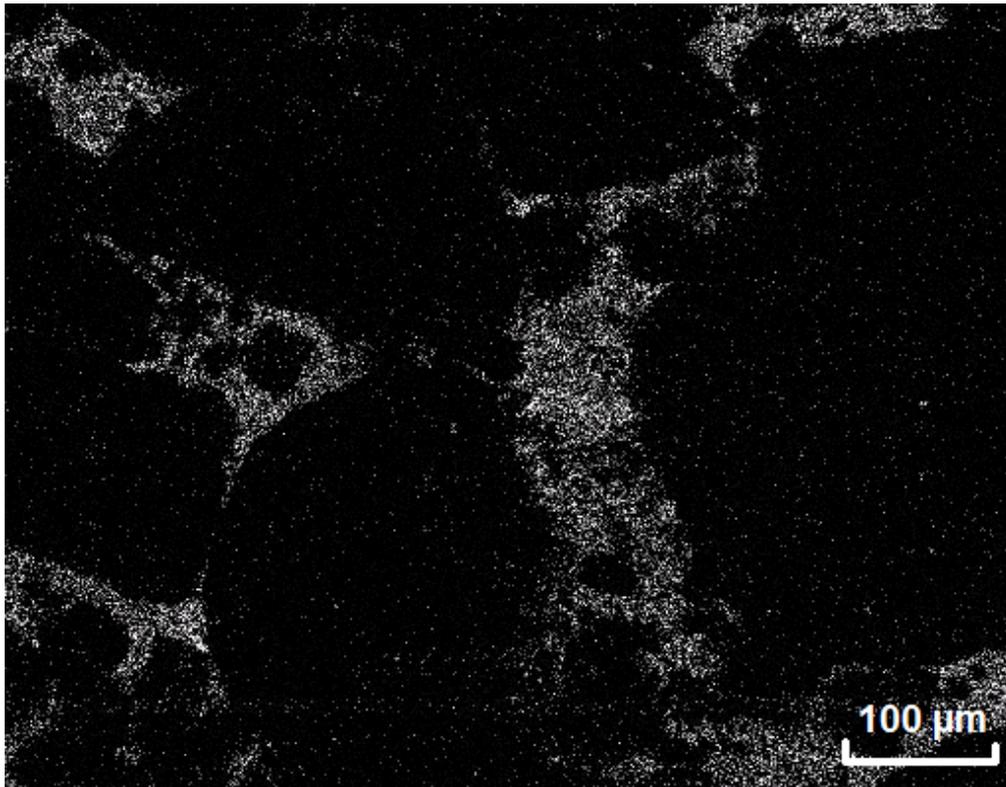


Fig. 27- Cartographie de Si par MEB dans les phosphates de Dj. Onk

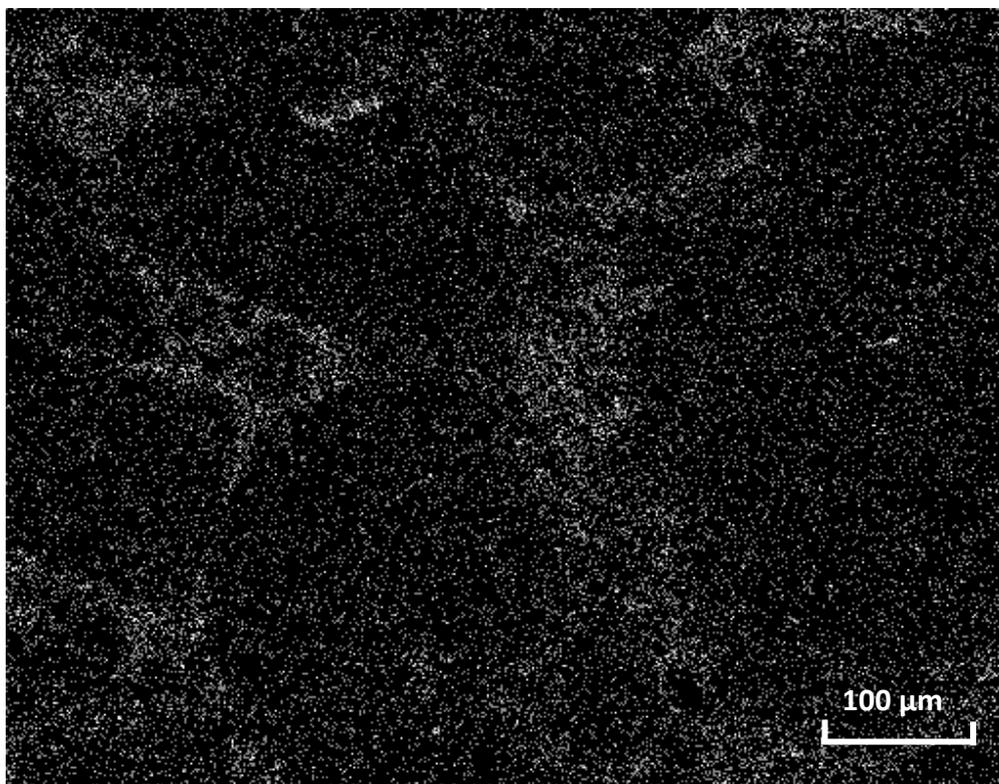


Fig. 28 - Cartographie d'Al par MEB dans les phosphates de Dj. Onk

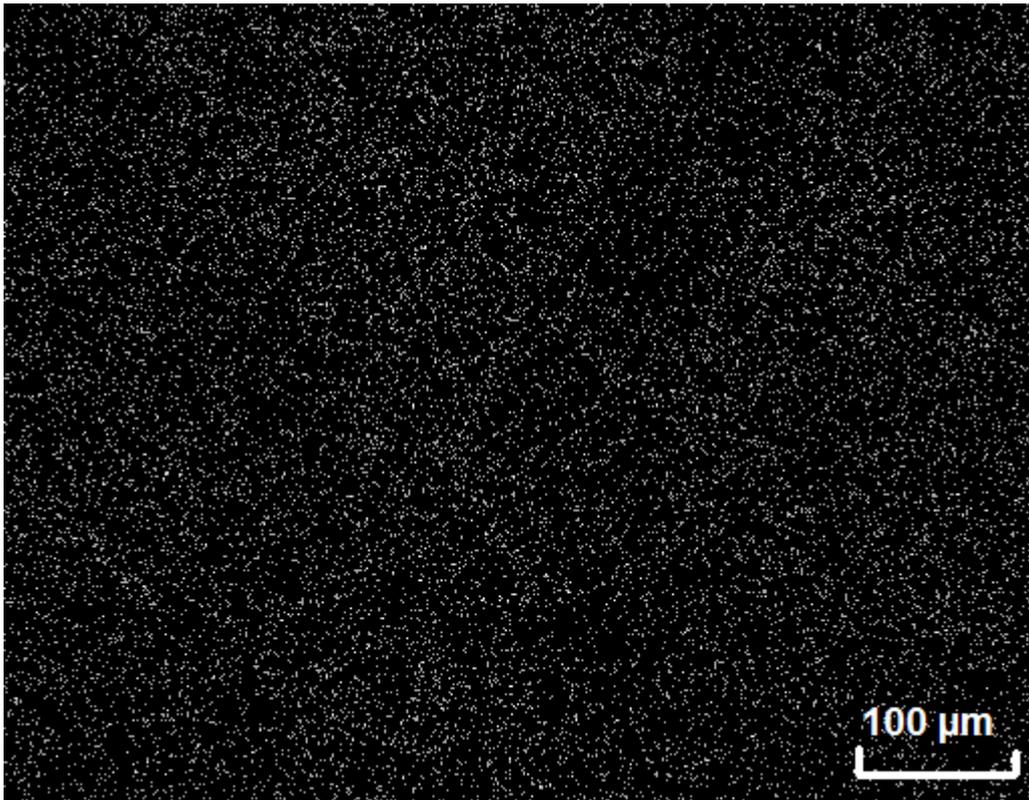


Fig. 29 - Cartographie de Cl par MEB dans les phosphates de Dj. Onk

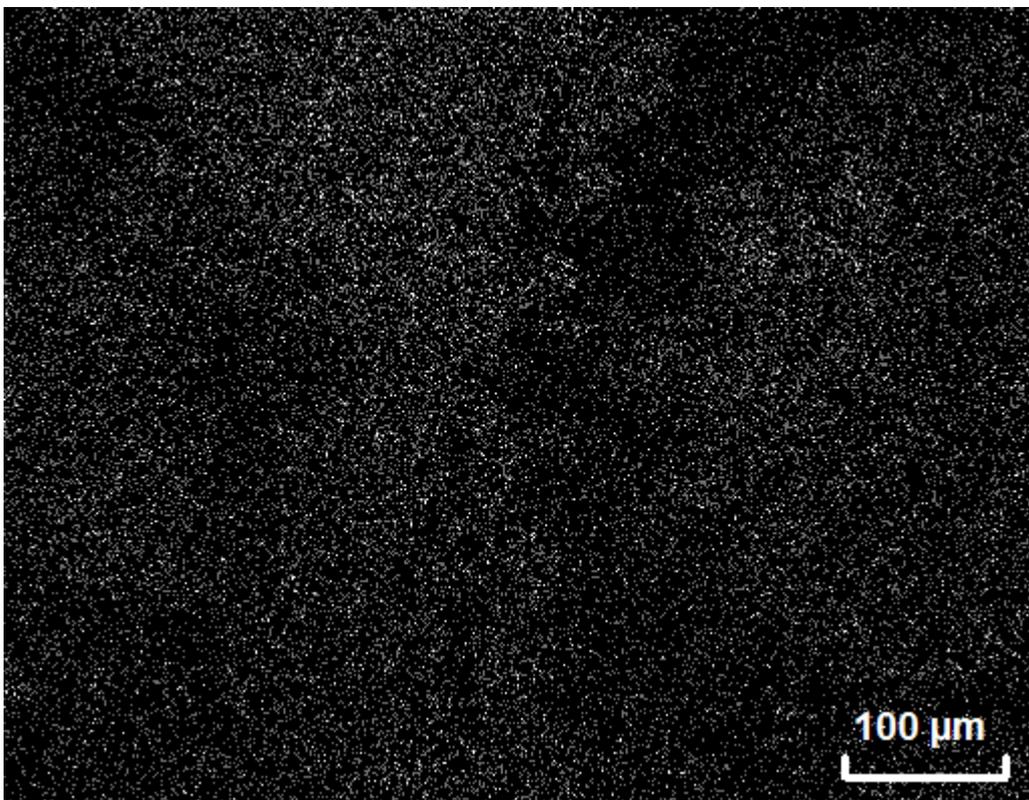


Fig. 30- Cartographie du S par MEB dans les phosphates de Dj. Onk

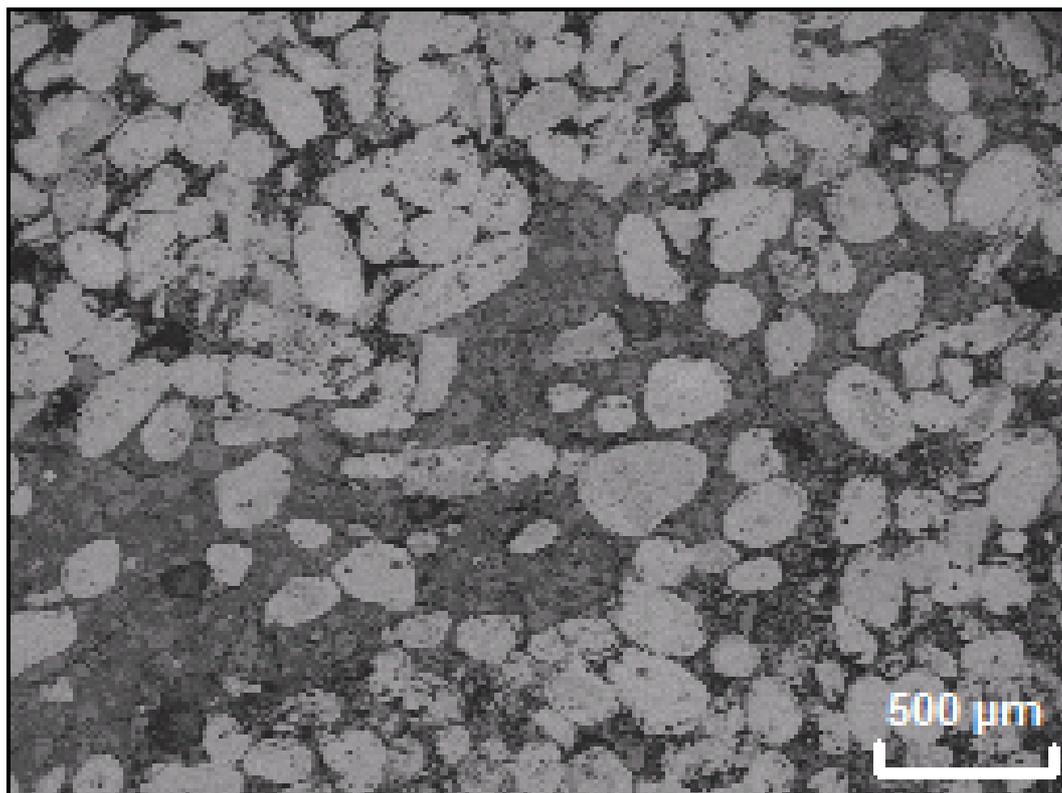


Fig. 31- Photo générale du MEB des grains de phosphates à exogangue carbonatée du gisement de Kef Essennoun

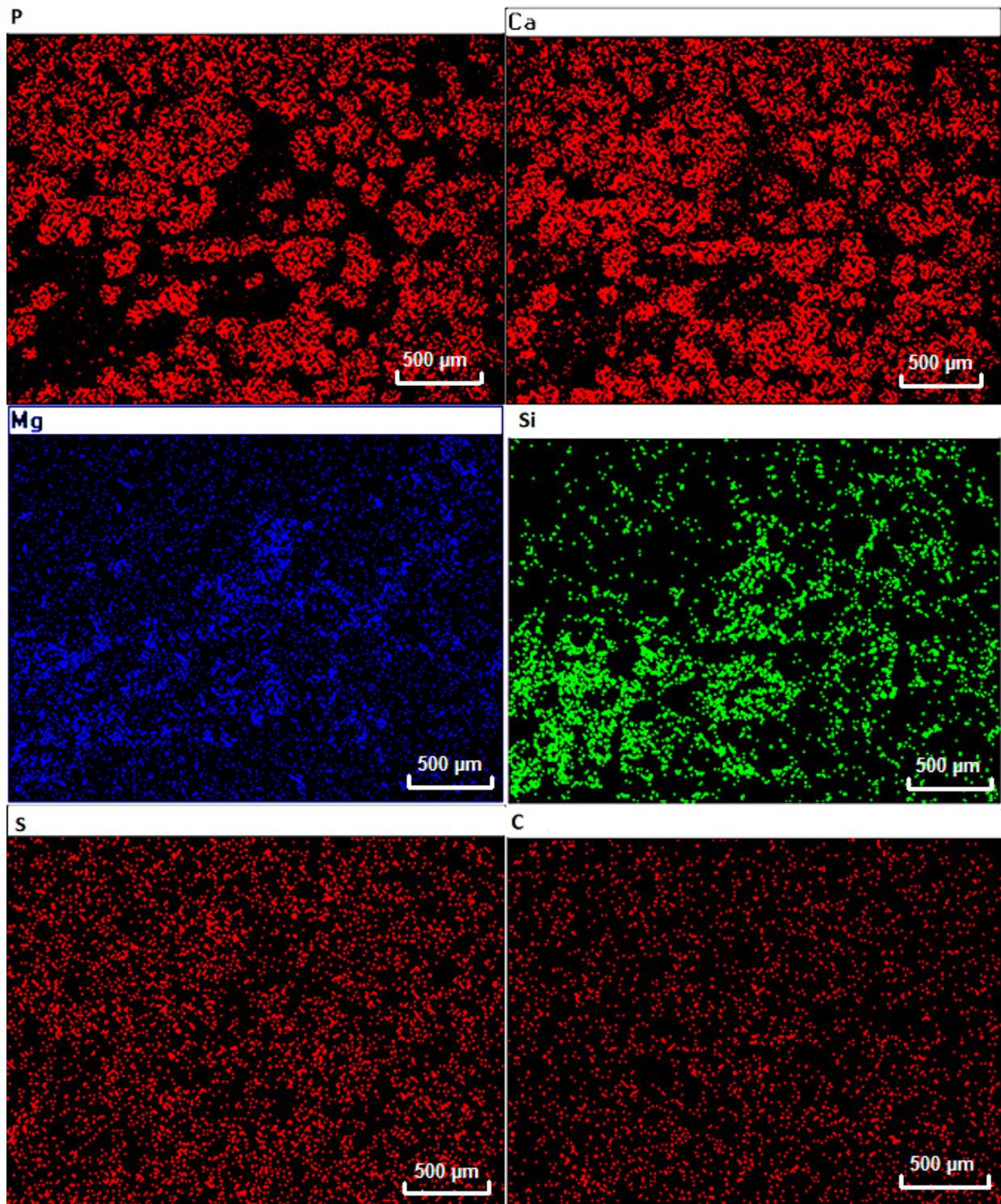


Fig. 32 - Cartographie des éléments chimiques (Mg, Si, P, S, Ca, C) sur une section polie des phosphates de la couche principale du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk par microsonde électronique.

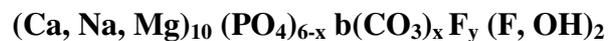
V.2.2. Calcul des formules structurales

Les analyses par microsonde électronique SEM-EDXA ont été effectuées au niveau du centre d'analyses à l'université de La Rochelle, France. Au total 26 spectres ont été réalisés sur des lames polies du gisement de Kef Essennoun.

Les phosphates des dépôts sédimentaires sont généralement cryptocristallins. Le minéral le plus fréquent dans les apatites sédimentaires est le carbonate fluorapatite (Slansky, 1980) ou la francolite (F>4%). Cependant dans la plus part des cas, il y a un ensemble de substitutions.

Pour le calcul des formules structurales, les substitutions les plus fréquentes ont été prises en considération. La principale substitution dans les apatites sédimentaires est celle de Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} . Cette substitution a une relation directe de remplacement de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} (Lehr et al., 1967). PO_4^{3-} peut être remplacé par CO_3^{2-} jusqu'à un rapport molaire CO_3/PO_4 de 0,3 dont environ 6% des ions Ca^{2+} sont remplacés par Na^+ et Mg^{2+} (Slansky, 1980). Les deux éléments Na^+ et Mg^{2+} et essentiellement Na^+ , le plus abondant et monovalent, paraissent s'associer à F pour assurer la neutralité électrique du cristal d'apatite lorsque PO_4^{3-} est remplacé par CO_3^{2-} .

Lehr et al. (1967), ont proposé pour les apatites sédimentaires, la formule structurale générale suivante :



- **Les substitutions possibles**

Pour la méthode de calcul, les remarques suivantes ont été prises en considération :

- Les ions Ca^{2+} peuvent être remplacés par les ions : Na^+ , Mg^{2+} et Zr^{2+} ;
- Les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par les ions : SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} et SO_4^{2-} ;
- Le rapport Ca/PO_4 , qui est l'équivalent du rapport Ca/P des analyses chimiques en % atome, est voisin de 1,67, dont il n'a été pris que les spectres ayant un rapport $\text{Ca}/\text{P} < 6$.

Le spectre 20 n'a pas été pris en considération.

- **Détermination des sous populations**

Dans le but de déterminer les sous populations minéralogiques des minéraux phosphatés existés, le rapport Ca/P a été supposé suivant une loi Normal (loi de Gauss). L'inverse de Gauss a été calculé pour chaque valeur de Ca/P des spectres (Tableau. 4).

Le tracé de la variation des valeurs Ca/P , calculées à partir des analyses chimiques des spectres, en fonction de ses inverses de Gauss correspondants - la droite de Henry - permet de déterminer les sous-populations existantes. Si toutes les valeurs font partie de la même sous-population, le tracé sera une droite – Droite de Henry. S'il y a plusieurs sous populations, on obtient plusieurs segments, représentant plusieurs sous populations (n-1 sous populations pour n segments (Mezghache, 1989)).

Le tracé de la droite de Henry : valeur théorique de Ca/P (inverse de Gauss) en fonction de sa valeur réelle (Fig. 33) montre l'existence de 2 sous populations avec un rapport limite de 1,42:

- La sous-population A qui englobe les spectres 11, 12, 13, 16, 17, 19, 22, 25 et 28 présentent un rapport Ca/P aux alentours de 1 ;
- La sous population B qui englobe les spectres 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9, qui présentent un rapport Ca/P aux alentours de 1,67.

Tableau. 4 - Inverse de Gauss des valeurs de Ca/P des spectres

| Valeur mesurée | Spectre | Fréquence | Fréquence cumulée | Inverse de Gauss |
|----------------|------------|-----------|-------------------|------------------|
| 0.500 | SP28 | 0.056 | 0.056 | -1.795 |
| 0.550 | SP12 | 0.056 | 0.111 | -1.335 |
| 0.800 | SP11- SP17 | 0.111 | 0.222 | -.943 |
| 0.910 | SP13 | 0.056 | 0.278 | -0.660 |
| 1.090 | SP22 | 0.056 | 0.333 | -0.498 |
| 1.170 | SP16 | 0.056 | 0.389 | -0.349 |
| 1.260 | SP19 | 0.056 | 0.444 | -0.207 |
| 1.290 | SP25 | 0.056 | 0.500 | -0.068 |
| 1.660 | SP5 | 0.056 | 0.555 | 0.068 |
| 1.710 | SP2-SP7 | 0.111 | 0.666 | 0.277 |
| 1.730 | SP3 | 0.056 | 0.722 | 0.498 |
| 1.770 | SP8-SP9 | 0.111 | 0.833 | 0.748 |
| 1.790 | SP6 | 0.056 | 0.889 | 1.056 |
| 1.890 | SP1 | 0.056 | 0.944 | 1.335 |
| 1.900 | SP4 | 0.056 | 1.000 | 1.795 |

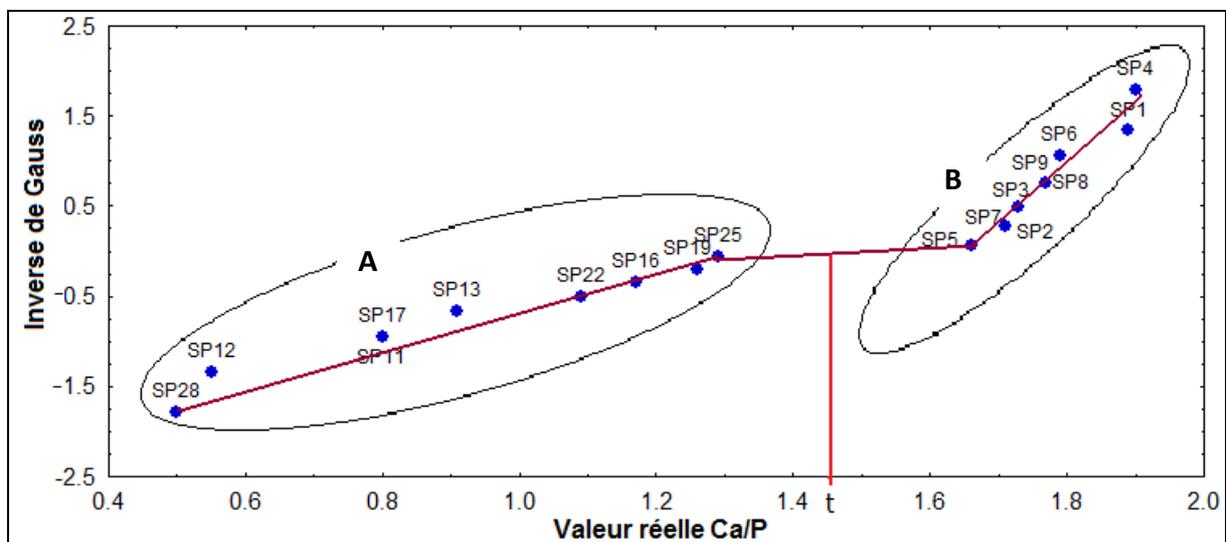


Fig. 33 - Détermination des sous populations du rapport Ca/P par la droite de Henry :

- Valeur réelle de Ca/P : centre de classes.
- t : rapport limite entre les deux sous populations (t = 1,42).

D'après la figure 33, deux sous-populations A et B apparaissent. Elles correspondent à des formules minéralogiques différentes. Pour cela les formules structurales, pour chaque spectre de ces 2 sous-populations, ont été calculées. Il en est de même pour la formule structurale moyenne de chacune des sous populations.

- **Méthode de calcul**

La matière phosphatée peut exister sous plusieurs formes chimiques comme : la francolite, le dahllite, la monétite et d'autres. Les ions de Ca^{2+} et de PO_4^{3-} peuvent avoir des substitutions. Ca^{2+} peut être remplacé par : Na^+ , Mg^{2+} et Zr^{2+} , alors que PO_4^{3-} peut être remplacé par les ions : SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} .

Pour la sous population A, le rapport Ca/P est proche de 1, donc on cherche un minéral phosphaté de même rapport qui est proche de 1. Il peut s'agir de l'un des deux minéraux: la monétite de formule simplifier CaHPO_4 ou la brushite de formule simplifier $\text{CaHPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. La priorité est donnée à la monétite comme minéral recherché si ce n'est pas le cas, on ajoute seulement deux radicaux H_2O à la formule calculée pour obtenir la brushite. Pour la sous population B, il est bien clair qu'il s'agit de la francolite où Ca/P est aux alentours de 1,67.

Les formules structurales moyennes recherchées sont :

- $(\text{Ca}_{1-a-b}, \text{Na}_a, \text{Mg}_b)[(\text{PO}_4)_{x-y-z} (\text{SiO}_4)_x (\text{SO}_4)_y (\text{CO}_3)_z]$ pour la monétite ;
- $(\text{Ca}_{10-a-b-c}, \text{Na}_a, \text{Mg}_b, \text{Zr}_c)[(\text{PO}_4)_{6-x-y-z} (\text{SiO}_4)_x (\text{SO}_4)_y (\text{CO}_3\text{F})_z](\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})_2$ pour la francolite.

Les calculs sont faits comme suite :

- Calcul des rapports Ca/P pour chaque spectre ; lorsque ce rapport est aux alentours de 1,67 ; il s'agit de la francolite, lorsque sa valeur est proche de 1 il s'agit de la monétite.
- Calcul du nombre d'équivalence en atomes (Eq. A.)

- Pour la francolite : Eq. A.= Ca+Na+Mg+Fe+Zr (en % Atome), correspond à 10 atomes:
- Pour la monétite : Eq. A.= Ca+Na+Mg (en % Atome), correspond à 1 atome.
- Soit un élément chimique Xi de la formule structurale et xi sa teneur en % atome. Le nombre d'atomes de X dans la formule est déterminé par la relation :
 - Pour la francolite : $X = (xi \cdot 10) / \text{Eq. A.}$
 - Pour la monétite : $X = xi / \text{Eq. A.}$
- Lorsque Mo existe : L'Eq. A.= 10+Mo, où Mo est le nombre d'atomes calculé sur la base de L'Eq. A.= 10. La valeur de Mo est déterminée d'une façon empirique à avoir la même valeur de Mo obtenu après les calculs et la valeur de Mo ajoutée à la valeur de l'Eq. A. qui est égale 10. Mo est supposé lié au Ca sous forme de powellite (CaMoO₄).
 - a. **Résultats obtenus :** Les formules structurales calculées sont données dans le tableau 5.

Chapitre V : Caractérisation pétrographique et minéralogique des phosphates du gisement de Kef Essennoun

Tableau 5- Formules structurales calculées à partir des spectres obtenus sur des lames polies du gisement de Kef Essennoun

| | Ca | Na | Mg | Fe | Zr | Te | PO4 | SO4 | SiO4 | CO3 | Al | Cl | F | Mo | Ca/P de la formule | Ca/P spectre |
|-------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|--------------|
| sp1 | 8.79 | 0.52 | 0.61 | 0.08 | 0 | | 4.66 | 0.48 | 0.33 | 0.54 | | 0.17 | 1.83 | 0 | 1.89 | 1.89 |
| sp2 | 8.33 | 0.69 | 0.98 | 0 | 0 | | 4.88 | 0.58 | 0.31 | 0.23 | | 0 | 2 | 0 | 1.71 | 1.71 |
| sp3 | 9.11 | 0.61 | 0.28 | 0 | 0 | | 5.27 | 0.36 | 0.37 | -0.23 | | 0 | 2 | 0 | 1.73 | 1.73 |
| sp4 | 8.75 | 0.59 | 0.26 | 0 | 0.39 | 0.3 | 4.95 | 0 | 0.4 | 0.64 | | 0.1 | 1.9 | 0.63 | 1.90 | 1.89 |
| | francolite + Powellite (CaMoO4)0.63 | | | | | | | | | | | | | | | |
| sp5 | 8.9 | 0.79 | 0.25 | 0 | 0.06 | 0.32 | 5.36 | 0 | 0.32 | 0.33 | | 0.13 | 1.87 | 0 | 1.66 | 1.66 |
| sp6 | 9.13 | 0.6 | 0.27 | 0 | 0 | 0 | 5.11 | 0 | 0.75 | 0.14 | | 1.04 | 0.96 | 0 | 1.79 | 1.79 |
| sp7 | 8.93 | 0.61 | 0.47 | 0 | 0 | 0 | 5.21 | 0 | 0 | 0.79 | 0 | 1.02 | 0.98 | 0.44 | 1.71 | 1.80 |
| sp8 | 8.91 | 0.46 | 0.26 | 0.07 | 0.3 | 0 | 5.03 | 0 | 0.43 | 0.53 | | 0.05 | 1.95 | 0.46 | 1.77 | 1.86 |
| sp9 | 9.13 | 0.55 | 0.31 | 0 | 0 | 0.65 | 5.17 | 0.4 | 0.44 | -0.01 | | 0 | 2 | 0 | 1.77 | 1.77 |
| moyenne | 8.89 | 0.60 | 0.41 | 0.02 | 0.08 | 0.21 | 5.07 | 0.20 | 0.37 | 0.33 | 0.00 | 0.28 | 1.72 | 0.17 | 1.77 | 1.79 |
| francolite | 8.89 | 0.60 | 0.41 | 0.02 | 0.04 | | 5.07 | 0.20 | 0.37 | 0.33 | 0.00 | 0.28 | 1.72 | | | |
| sp11 | 0.67 | 0.28 | 0.05 | 0 | 0 | 0 | 0.84 | 0.057 | 0.067 | 0 | | 0.03 | 0 | 0 | 0.80 | 0.80 |
| | Monetite : (Ca0.67, Na0.28, Mg0.05)H[(PO4)0.84 (SiO4)0.07 (SO4)0.06] | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP12 | 0.48 | 0.4 | 0.12 | 0 | 0 | 0 | 0.88 | 0 | 0.12 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0.55 | 0.55 |
| formule | Monetite : (Ca0.48, Na0.40, Mg0.12)H[(PO4)0.88 (SiO4)0.12] | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP13 | 0.74 | 0.23 | 0.03 | 0 | 0 | 0 | 0.81 | 0.07 | 0.03 | 0.09 | | 0 | 0 | 0 | 0.91 | 0.91 |
| | Monetite (Ca0.74, Na0.23, Mg0.03)H[(PO4)0.81 (SiO4)0.03(SO4)0.07 (CO3)0.09] | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP15 | 0.89 | 0 | 1.11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.04 | 2 | | 0 | 0 | 0 | | |
| | Dolomite (Ca0.44, Mg0.56) (CO3)2 + (SiO2)0.04 | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP16 | 0.83 | 0.14 | | 0 | 0 | 0 | 0.71 | 0.07 | 0.08 | 0.15 | | 0 | 0 | 0 | 1.17 | 1.18 |
| formule | Monétité (Ca0.83, Na0.14, Mg0.03)H[(PO4)0.71 (SiO4)0.075(SO4)0.065 (CO3)0.15] | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP17 | 0.709 | 0.242 | | 0 | 0 | 0 | 0.881 | 0.081 | 0.061 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0.80 | 0.81 |
| | Monétite (Ca0.71, Na0.24, Mg0.05)H[(PO4)0.88 (SiO4)0.06 (SO4)0.08] | | | | | | | | | | | | | | | |

Chapitre V : Caractérisation pétrographique et minéralogique des phosphates du gisement de Kef Essennoun

Tableau 5-(suite)- Formules structurales calculées à partir des spectres obtenus sur des lames polies du gisement de Kef Essennoun

| | Ca | Na | Mg | Fe | Zr | Te | PO4 | SO4 | SiO4 | CO3 | Al | Cl | F | Mo | Ca/P formule | Ca/P spectre |
|------|---|------|---|------------------------------------|----|----|------|------|------|------|----|----|---|----|-----------------|-----------------|
| SP18 | 0.83 | 0 | 0.98 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.05 | | | 0 | | 0 | | |
| | <u>Monticellite</u> | | | (Ca0.83, Al0.19) Mg0.98 (SiO4)1.05 | | | | | | | | | | | | |
| SP19 | 1.26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | | | | | | | | 1.26 | 1.26 |
| | <u>Monetite</u> | | CaH((PO4) + calcite (CaCO3)0.26 | | | | | | | | | | | | | |
| SP20 | 4.37 | 0 | 5.63 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.16 | 5.84 | | 0 | | 0 | | |
| | <u>Dolomite</u> | | (Ca0.87, Mg1.13) (CO3)2+ (SiO2)0.02 | | | | | | | | | | | | | |
| SP22 | 0.81 | 0.19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.74 | 0.06 | 0 | 0.2 | | 0 | | 0 | 1.09 | 1.10 |
| | <u>Monetite</u> | | (Ca0.81, Na0.19)H[(PO4)0.74 (SO4)0.06 (CO3)0.20] | | | | | | | | | | | | | |
| SP25 | 0.85 | 0.15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.66 | 0.05 | 0.05 | 0.23 | | | | | 1.29 | 1.28 |
| | <u>Monetite CaHPO4(Ca0.85, Na0.15)H[(PO4)0.66 (SiO4)0.05(SO4)0.05 (CO3)0.23]</u> | | | | | | | | | | | | | | | |
| SP28 | 0.19 | 2.13 | 0.19 | 0 | | | 0.39 | 0.06 | | | | 0 | | 0 | 0.49 | 0.5 |
| | <u>Brianite : Na2(Ca0.19,Mg1.81)[(PO4)0.39,(SiO4)1.55(SO4)0.06]+ (SiO2)8.51</u> | | | | | | | | | | | | | | | |

La validation de la méthode de calcul est effectuée en comparant le rapport Ca/P des analyses chimiques des spectres avec le rapport Ca/P des formules structurales calculées. La bonne coïncidence entre ces deux rapports (Fig. 34) confirme la bonne procédure de la méthode de calcul.

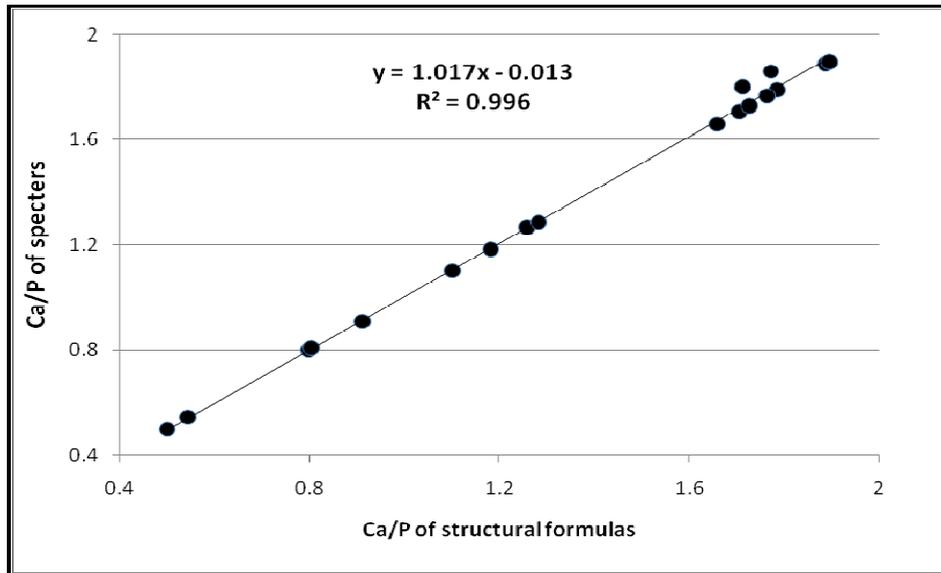
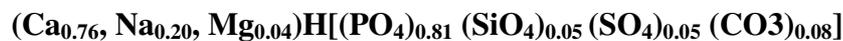


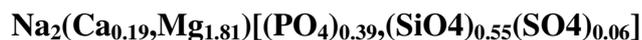
Fig. 34 - Relation entre le rapport Ca/P des spectres et le rapport Ca/P des formules structurales calculées

Les formules structurales moyennes pour :

1. La sous population A correspond à la formule structurale de la monétite sauf pour le spectre 28 dont sa formule correspond à la brianite. La formule structurale moyenne de la monétite :



Alors que celle de la brianite est:



2. La sous population B correspond à la francolite de la formule structurale moyenne :



CHAPITRE VI: CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS EN TRACES DANS LES MINERAIS DE PHOSPHATE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

VI.1. Echantillonnage et analyse chimique

L'étude des éléments en traces dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun est basée sur les analyses chimiques et granulométriques de quatre échantillons prélevés de la couche phosphatée. Ces échantillons représentent les facies pétrographiques et les types de minerais rencontrés dans ce gisement. Les phosphates dolomitiques sommitales et basales correspondent au minerai T4, les phosphates à exogangue carbonatée correspondent au minerai T2 ; Les phosphates à exogangue argileuse correspondent au minerai T3 et les phosphates à exogangue argilo-carbonatée correspondent au minerai T1. Les éléments en traces qui ont été étudiés sont U, Cd, Zn, Cu, As et Mn.

Les quatre échantillons prélevés de la couche phosphatée correspondent aux types de minerais :

- l'échantillon 1 prélevé du minerai argilo-carbonaté (T1);
- l'échantillon 2 prélevé du minerai carbonaté (T2);
- l'échantillon 3 prélevé du minerai argilo-siliceux (T3);
- l'échantillon 4 prélevé du minerai dolomitique (T4).

La composition chimique de ces quatre échantillons a été déterminée (tableau. 6) où les teneurs des oxydes et des éléments: P_2O_5 , CO_2 , MgO , CaO , SiO_2 , Na_2O , K_2O , SO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cd et PF (perte au feu) ont été dosés par spectrométrie à absorption atomique et spectrométrie à flamme (laboratoire Somiphos-Ferphos, Tébessa) .

Les éléments en traces n'ont pas été dosés sur l'échantillon 3 (minerai T3). Seuls les éléments majeurs ont été dosés. Ces échantillons ont subi un classement granulométrique allant de 40 μm à 4000 μm . La composition chimique de chaque classe granulométrique des minerais T1, T2 et T4 a été déterminée et les éléments chimiques P_2O_5 , CO_2 , MgO , CaO , SiO_2 , Na_2O , K_2O , SO_3 , Fe_2O_3 , F, Cl, Cd, Zn, Cu, As, et Mn ont été analysés par spectrométrie à absorption atomique (Tableaux 6, 7 et 8).

Chaque type de minerai est caractérisé par sa richesse en matière phosphatée et la nature de son exogangue. On note que :

- **Le minerai T1** : C'est un minerai riche en P_2O_5 (25,33%), à exogangue argileuse magnésienne faiblement carbonatée: SiO_2 et MgO ont respectivement des teneurs moyennes de 7,25% et 2,83%. Ce minerai est caractérisé par l'absence de la classe granulométrique supérieure à 2 mm ;
- **Le minerai T2** : C'est un minerai peu riche en P_2O_5 (21,59%), à exogangue carbonatée avec une teneur moyenne en CO_2 de 16,01% ;
- **Le minerai T3** : C'est un minerai riche en P_2O_5 (29,54%) à exogangue argilo-siliceuse ;
- **Le minerai T4**: C'est un minerai pauvre en P_2O_5 (13,60% en moyenne) à exogangue dolomitique ; caractérisé par ses fortes teneurs en CaO et en MgO (30,61% et 10,32 % respectivement).

Chapitre VI : Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

Tableau 6 - Composition chimique des classes granulométriques dans chacun des trois types de minerais T1, T2 et T4

| Minerai | Classe (mm) | Poids (g) | Taux % | Teneurs en % | | | | | | | | | | Teneurs en ppm | | | | | |
|-----------|-------------|-----------|--------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------|----------------|------|-------|-------|------|-------|
| | | | | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
| T1 | <0,05 | 33.33 | 3.80 | 11.60 | 12.70 | 5.79 | 33.65 | 28.50 | 1.35 | 0.37 | 1.33 | 0.25 | 0.85 | 296.0 | 19.0 | 204.0 | 22.0 | 12.8 | 121.0 |
| | 0,050-0,125 | 100.86 | 11.50 | 15.90 | 20.40 | 7.96 | 39.26 | 11.00 | 1.08 | 0.14 | 1.92 | 0.14 | 1.51 | 390.0 | 17.5 | 131.0 | 12.0 | 10.3 | 129.0 |
| | 0,125-0,25 | 298.27 | 34.01 | 29.80 | 6.90 | 1.24 | 49.91 | 2.00 | 1.67 | 0.09 | 2.38 | 0.05 | 2.95 | 535.0 | 20.0 | 115.0 | 9.0 | 9.4 | 48.0 |
| | 0,25-0,50 | 340.94 | 38.88 | 29.60 | 6.90 | 1.36 | 49.63 | 3.20 | 1.63 | 0.14 | 1.08 | 0.08 | 2.96 | 481.0 | 23.0 | 123.0 | 10.0 | 11.4 | 55.5 |
| | 0,5-1,0 | 46.60 | 5.31 | 24.20 | 11.00 | 3.70 | 44.86 | 6.80 | 1.46 | 0.15 | 1.71 | 0.11 | 2.69 | 445.0 | 22.5 | 129.0 | 13.0 | 9.4 | 94.5 |
| | 1,0-2,0 | 56.88 | 6.49 | 24.00 | 11.20 | 3.76 | 43.74 | 6.40 | 1.44 | 0.15 | 2.19 | 0.11 | 2.69 | 456.0 | 19.0 | 121.0 | 12.0 | 11.0 | 93.0 |
| | Total | 876.88 | 100.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T2 | <0,05 | 112.54 | 7.88 | 8.90 | 31.30 | 7.54 | 19.13 | 6.50 | 0.97 | 0.09 | 3.20 | 0.07 | 1.16 | 405.0 | 20.5 | 356.0 | 117.0 | 10.3 | 176.0 |
| | 0,050-0,125 | 159.41 | 11.17 | 13.30 | 18.30 | 9.78 | 28.59 | 3.30 | 1.07 | 0.07 | 3.90 | 0.03 | 1.54 | 4.0 | 17.5 | 84.0 | 10.0 | 11.4 | 122.0 |
| | 0,125-0,25 | 318.83 | 22.35 | 23.70 | 14.70 | 4.64 | 50.94 | 2.20 | 1.59 | 0.07 | 6.30 | 0.07 | 2.45 | 213.0 | 12.5 | 120.0 | 11.0 | 9.4 | 57.0 |
| | 0,25-0,50 | 337.71 | 23.67 | 28.60 | 8.40 | 2.04 | 48.98 | 2.40 | 1.67 | 0.11 | 6.30 | 0.06 | 2.75 | 161.0 | 21.5 | 133.0 | 7.0 | 9.2 | 29.5 |
| | 0,5-1,0 | 130.83 | 9.17 | 28.60 | 8.60 | 2.09 | 50.09 | 1.80 | 1.68 | 0.08 | 6.20 | 0.06 | 2.70 | 266.0 | 12.5 | 140.0 | 9.0 | 9.6 | 25.0 |
| | 1,0-2,0 | 61.18 | 4.29 | 21.20 | 18.10 | 5.85 | 51.76 | 2.70 | 1.27 | 0.08 | 4.80 | 0.03 | 2.19 | 175.0 | 56.0 | 108.0 | 6.0 | 10.4 | 64.0 |
| | 2,0-4,0 | 84.24 | 5.90 | 19.20 | 19.10 | 7.00 | 51.20 | 3.20 | 1.22 | 0.10 | 4.30 | 0.03 | 2.07 | 107.0 | 43.0 | 108.0 | 6.0 | 9.0 | 73.0 |
| | >4,0 | 222.11 | 15.57 | 17.00 | 23.10 | 8.09 | 52.87 | 3.60 | 1.08 | 0.10 | 3.90 | 0.03 | 1.83 | 185.0 | 28.5 | 99.5 | 4.0 | 10.6 | 86.0 |
| Total | 1426.85 | 100.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T4 | <0,05 | 60.75 | 11.26 | 12.30 | 21.30 | 8.32 | 26.44 | 26.10 | 0.96 | 0.17 | 3.00 | 0.25 | 1.63 | 547.0 | 21.5 | 304.0 | 222.0 | 9.2 | 118.0 |
| | 0,050-0,125 | 77.08 | 14.28 | 9.40 | 19.90 | 14.23 | 20.30 | 16.70 | 0.70 | 0.05 | 2.38 | 0.02 | 0.12 | 90.0 | 11.5 | 104.0 | 54.0 | 10.3 | 137.0 |
| | 0,125-0,25 | 80.56 | 14.92 | 14.00 | 28.20 | 10.58 | 30.08 | 4.60 | 0.06 | 0.06 | 3.29 | 0.01 | 1.09 | 228.0 | 10.0 | 107.0 | 37.0 | 11.5 | 120.0 |
| | 0,25-0,50 | 60.64 | 11.23 | 13.80 | 16.60 | 9.77 | 29.66 | 3.80 | 0.96 | 0.08 | 3.38 | 0.03 | 2.25 | 195.0 | 11.5 | 131.0 | 29.0 | 14.5 | 87.5 |
| | 0,5-1,0 | 37.39 | 6.93 | 20.90 | 18.90 | 6.52 | 44.95 | 5.20 | 1.41 | 0.08 | 5.17 | 0.02 | 1.55 | 258.0 | 23.5 | 113.0 | 21.0 | 13.5 | 106.0 |
| | 1,0-2,0 | 41.06 | 7.61 | 17.20 | 28.20 | 8.29 | 36.98 | 6.00 | 1.22 | 0.08 | 4.29 | 0.01 | 1.01 | 200.0 | 25.0 | 90.0 | 13.0 | 12.0 | 123.0 |
| | 2,0-4,0 | 58.90 | 10.91 | 13.40 | 28.60 | 10.33 | 28.80 | 3.90 | 0.96 | 0.07 | 3.33 | 0.02 | 1.11 | 289.0 | 22.0 | 87.0 | 9.0 | 13.0 | 128.0 |
| | >4,0 | 123.53 | 22.88 | 11.10 | 29.40 | 12.04 | 49.07 | 3.60 | 0.80 | 0.06 | 1.33 | 0.02 | 0.80 | 300.0 | 16.0 | 80.0 | 7.0 | 10.9 | 139.0 |
| Total | 539.90 | 100.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tableau 7 - Composition chimique des classes granulométriques du minerai T3 (en %)

| Minerai | Classe (mm) | Poids (g) | Taux % | P ₂ O ₅ % | CO ₂ % | MgO % | CaO % | Fe ₂ O ₃ % | Al ₂ O ₃ % | Na ₂ O % | K ₂ O % | SiO ₂ % | SO ₃ % | F % | PAF % | Cl ppm |
|-----------|-------------|-----------|--------|---------------------------------|-------------------|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------|-------|--------|
| T3 | <0.04 | 22.6 | 0.57 | 19.5 | 7.9 | 1.34 | 32.53 | 1.68 | 1.7 | 1.7 | 0.11 | 19 | 19 | 1.93 | 8 | 658 |
| | 0.04-0.05 | 12.2 | 0.31 | 16 | 7.2 | 2.04 | 28.61 | 2.24 | 2.5 | 1.84 | 0.11 | 27 | 27 | 1.34 | 9.4 | 683 |
| | 0.05-0.063 | 24 | 0.60 | 19.9 | 6.6 | 1.01 | 33.36 | 1.14 | 1.2 | 1.84 | 0.11 | 22 | 22 | 1.98 | 7.8 | 643 |
| | 0.063-0.08 | 25.1 | 0.63 | 19 | 7.2 | 0.99 | 32.81 | 1.57 | 1.8 | 1.76 | 0.11 | 21 | 21 | 1.96 | 7.8 | 643 |
| | 0.08-0.10 | 39.5 | 0.99 | 25.5 | 7.1 | 1.08 | 42.07 | 0.86 | 0.9 | 1.53 | 0.10 | 8.1 | 8.1 | 2.75 | 6 | 686 |
| | 0.1-0.125 | 23.6 | 0.59 | 27 | 7.6 | 1.11 | 44.3 | 0.72 | 0.8 | 1.55 | 0.10 | 5.7 | 5.7 | 3.16 | 4.9 | 813 |
| | 0.125-0.16 | 73 | 1.83 | 29 | 6.5 | 1.07 | 47.6 | 0.38 | 0.4 | 1.67 | 0.12 | 3.4 | 3.4 | 3.84 | 4.5 | 394 |
| | 0.16-0.20 | 108.8 | 2.73 | 30 | 5.6 | 0.7 | 49 | 0.3 | 0.38 | 1.74 | 0.11 | 2.5 | 2.5 | 3.9 | 4.7 | 392 |
| | 0.20-0.25 | 234.8 | 5.89 | 30 | 5.6 | 0.58 | 49 | 0.34 | 0.4 | 1.74 | 0.11 | 2.5 | 2.5 | 3.98 | 4.9 | 469 |
| | 0.250-0.4 | 245.3 | 6.15 | 30 | 5.6 | 0.55 | 48.7 | 0.39 | 0.4 | 1.74 | 0.13 | 2.6 | 2 | 3.98 | 5 | 406 |
| | 0.315-0.4 | 296.1 | 7.42 | 30 | 5.6 | 0.55 | 49 | 0.43 | 0.45 | 1.74 | 0.13 | 2.5 | 2.96 | 4.05 | 4.7 | 410 |
| | 0.4-0.5 | 259.4 | 6.50 | 30.2 | 5.6 | 0.55 | 49.26 | 0.39 | 0.4 | 1.74 | 0.12 | 2.2 | 3.08 | 3.98 | 4.6 | 489 |
| | 0.5-0.63 | 1632.8 | 40.93 | 30 | 5.9 | 0.68 | 53.27 | 0.46 | 0.5 | 1.1 | 0.10 | 3.7 | 2.98 | 4.04 | 4.5 | 419 |
| | 0.63-0.8 | 508.2 | 12.74 | 30.1 | 5.4 | 0.53 | 49.35 | 0.37 | 0.4 | 1.1 | 0.10 | 2.7 | 3.12 | 4.03 | 4.6 | 467 |
| | 0.8-1 | 135.6 | 3.40 | 29.8 | 6.3 | 0.73 | 48.78 | 0.45 | 0.45 | 1.08 | 0.10 | 3.6 | 2.71 | 3.92 | 4.3 | 488 |
| | 1-2 | 124.2 | 3.11 | 29.1 | 6.4 | 0.99 | 47.94 | 0.51 | 0.48 | 1.07 | 0.10 | 3.9 | 2.87 | 3.71 | 4.4 | 448 |
| 2-4 | 188.8 | 4.73 | 28 | 6.9 | 1.44 | 45.98 | 0.5 | 0.45 | 1.06 | 0.10 | 4.7 | 2.73 | 3.7 | 4.9 | 454 | |
| >4 | 35.4 | 0.89 | 28.1 | 7.1 | 1.51 | 46.54 | 0.48 | 0.5 | 1.06 | 0.10 | 3.4 | 2.5 | 3.68 | 4.9 | 471 | |

Tableau. 8 - Paramètres statistiques des analyses chimiques des classes granulométriques des quatre types de minerais du gisement de phosphate de Kef Essennoun

| | T1 (N=6) | | | | T2 (N=9) | | | | T3 (N=6) | | | | T4 (N=18) | | | |
|------------------------------------|-----------|--------|--------|----------|-----------|-------|--------|----------|-----------|--------|--------|----------|-----------|-------|--------|----------|
| | \bar{X} | Min | Max | σ | \bar{X} | Min | Max | σ | \bar{X} | Min | Max | σ | \bar{X} | Min | Max | σ |
| P ₂ O ₅ (%) | 25.33 | 11.60 | 29.80 | 6.80 | 21.59 | 8.90 | 28.60 | 6.38 | 29.47 | 19.00 | 30.20 | 1.90 | 13.60 | 9.40 | 20.90 | 3.09 |
| CO ₂ (%) | 9.50 | 6.90 | 20.40 | 4.30 | 16.01 | 8.40 | 31.30 | 6.72 | 5.92 | 5.40 | 7.90 | 0.49 | 23.56 | 16.60 | 29.40 | 4.81 |
| MgO (%) | 2.83 | 1.24 | 7.96 | 2.35 | 5.38 | 2.04 | 10.54 | 2.84 | 0.71 | 0.53 | 1.51 | 0.24 | 10.32 | 6.52 | 14.23 | 2.25 |
| CaO (%) | 46.01 | 33.65 | 49.91 | 5.83 | 45.79 | 19.13 | 52.87 | 10.39 | 49.94 | 32.53 | 53.27 | 3.94 | 30.61 | 20.30 | 49.07 | 7.85 |
| SiO ₂ (%) | 7.25 | 2.00 | 28.50 | 8.59 | 3.18 | 1.80 | 16.70 | 2.22 | 3.82 | 2.20 | 22.00 | 3.07 | 9.28 | 3.60 | 26.10 | 7.79 |
| Na ₂ O (%) | 1.53 | 1.08 | 1.67 | 0.19 | 1.40 | 0.97 | 1.68 | 0.28 | 1.32 | 1.06 | 1.84 | 0.31 | 0.80 | 0.06 | 1.41 | 0.40 |
| K ₂ O (%) | 0.16 | 0.09 | 0.37 | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.11 | 0.02 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.01 | 0.08 | 0.05 | 0.17 | 0.04 |
| SO ₃ (%) | 1.70 | 1.08 | 2.38 | 0.56 | 5.22 | 3.20 | 6.30 | 1.21 | 3.48 | 2.00 | 22.00 | 3.08 | 3.26 | 1.33 | 5.17 | 0.87 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0.10 | 0.05 | 0.25 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.32 | 0.04 | 0.46 | 0.30 | 1.68 | 0.19 | 0.05 | 0.01 | 0.25 | 0.08 |
| F (%) | 2.51 | 0.85 | 2.96 | 0.77 | 2.21 | 1.16 | 2.75 | 0.51 | 3.90 | 1.93 | 4.05 | 0.38 | 1.17 | 0.12 | 2.25 | 0.64 |
| Cl (ppm) | 461.21 | 296.00 | 535.00 | 76.55 | 177.12 | 4.00 | 405.00 | 91.53 | 448.52 | 392.00 | 813.00 | 63.33 | 249.27 | 90.00 | 547.00 | 127.90 |
| Cd (ppm) | 20.73 | 17.50 | 23.00 | 1.95 | 22.01 | 12.50 | 56.00 | 10.63 | - | - | - | - | 16.42 | 10.00 | 25.00 | 5.85 |
| Zn (ppm) | 131.92 | 115.00 | 204.00 | 28.11 | 129.98 | 84.00 | 356.00 | 59.08 | - | - | - | - | 128.35 | 80.00 | 304.00 | 66.67 |
| Cu (ppm) | 11.70 | 9.00 | 22.00 | 4.12 | 14.62 | 4.00 | 117.00 | 25.80 | - | - | - | - | 52.13 | 7.00 | 222.00 | 64.83 |
| As (ppm) | 10.73 | 9.40 | 12.80 | 1.17 | 9.86 | 9.00 | 11.40 | 0.76 | - | - | - | - | 11.83 | 9.20 | 14.50 | 1.66 |
| Mn (ppm) | 73.35 | 48.00 | 129.00 | 31.14 | 69.32 | 25.00 | 176.00 | 41.58 | - | - | - | - | 119.39 | 87.50 | 139.00 | 15.73 |

\bar{X} : la teneur moyenne

N : nombre de classes granulométriques

σ : Ecart type

Min : la teneur minimale

Max : la teneur maximale

VI.2. La radioactivité dans le bassin de Djebel Onk

Les travaux de prospection radiométrique de Kassatkine et al. (1980) et la mesure de la radiométrie sur 550 échantillons prélevés des tranchées et 100 échantillons prélevés des sondages ont montré qu'il existe une relation directe entre la radioactivité et la teneur en P_2O_5 . Les résultats obtenus permettent d'affirmer que plus la teneur en P_2O_5 est élevée plus la radioactivité est élevée (Fig. 35). Le modèle linéaire simple entre la radioactivité (Mr) mesurée en milli-roentgen par heure (mR/h) et les teneurs en P_2O_5 est donné par les équations suivantes :

$$\text{Dans les sondages : } Mr = 64,8 P_2O_5 + 10$$

$$\text{Dans les tranchées : } Mr = 63,43 P_2O_5 + 6,5$$

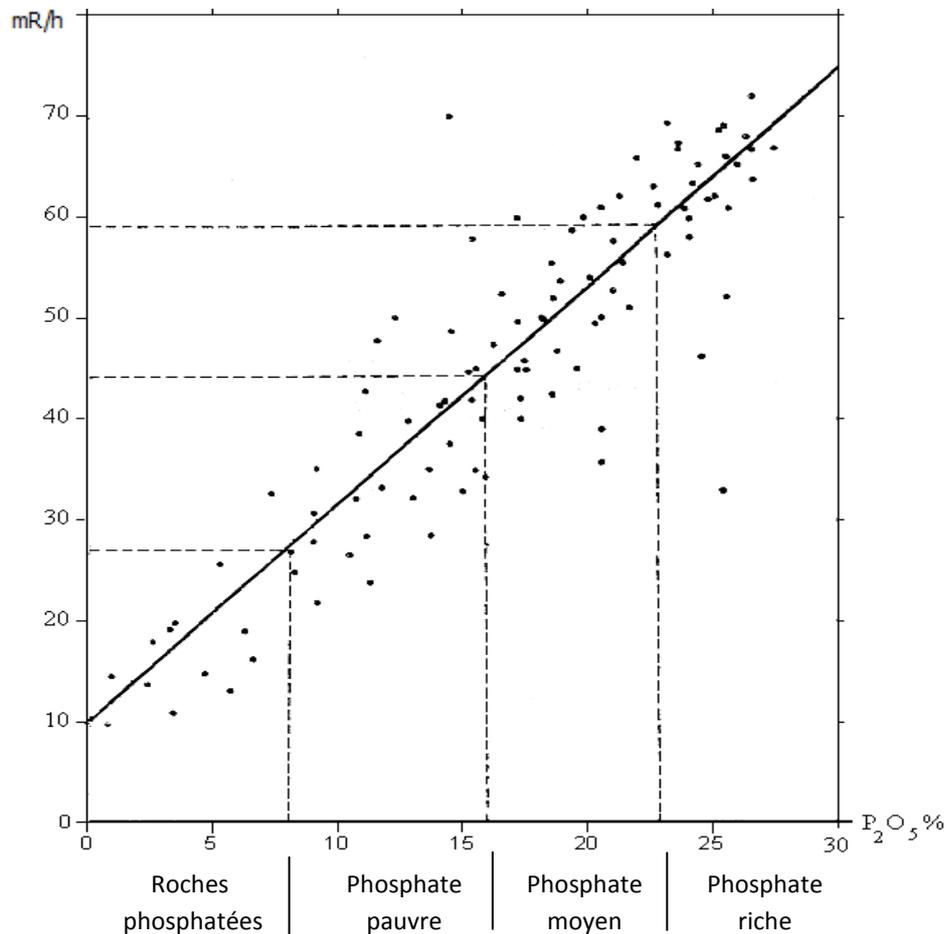


Fig. 35 - Corrélation entre la radioactivité avec les teneurs en P_2O_5 dans les phosphates de Dj. Onk -dans les sondages- (Kassatkine et al, 1980)

VI.3. Uranium

L'uranium a été découvert dans les phosphates algériens en 1934 (Cielensky et al., 1988). Le dosage de ce dernier dans les phosphates du bassin de Djebel Onk en 1985-1987 par l'EREM a permis de mettre en évidence la présence de cet élément avec une teneur moyenne de 44 ppm (Mezghache et al., 2006). Ce qui donne une quantité supérieure à 25000 t qui peut être récupérée après transformation. La teneur en U dans le gisement de Djemi Djema varie de 16,80 à 92,15 ppm avec une moyenne de 44,18 ppm (Mezghache et al., 2006).

Il se trouve que U remplace Ca^{2+} dans le réseau d'apatite de la matière phosphatée comme il peut précipiter directement en raison du caractère réducteur du milieu phosphaté (Tlig et al., 1987 in Mezghache et Hani, 2000). La quantité de U a été estimée dans le gisement de Kef Essennoun par fonction de régression linéaire multiple par Boudériès (2008), qui relie entre la teneur en U et la teneur en P_2O_5 et en MgO dans un tout-venant (échantillon brut) :

$$\mathbf{U = 1.16 P_2O_5 + 1.43 MgO + 3.98}$$

Cette fonction a été utilisée pour l'estimation des teneurs en uranium dans les carottes de sondage du gisement de Kef Essennoun.

Dans le gisement de Djemi Djema, U est lié à (Mezghache et al., 2000) :

- La matière phosphatée dans trois types de minerais :
 - Le minerai à exogangue dolomitique ;
 - Le minerai à exogangue argilo-silicatée ;
 - Le minerai à exogangue marneuse (carbonatée faiblement argileuse).
- l'exogangue dans le minerai à exogangue carbonatée.

Par analogie, dans les minerais du gisement de Kef Essennoun, U est lié à la matière phosphatée dans le minerai à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1), le minerai à exogangue argilo-silicatée (T3) et le minerai à exogangue dolomitique (T4) et il est lié à l'exogangue dans le minerai à exogangue carbonatée faiblement argileuse (T2).

VI.3. Cadmium et métaux en trace (Zn, Cu, As et Mn)

Les teneurs des métaux en trace cadmium, zinc, cuivre et arsenic ont été déterminées dans les trois échantillons des minerais T1, T2 et T4 ainsi que dans leurs fractions granulométriques. Ces analyses ont permis d'étudier la répartition de ces éléments en fonction de la granulométrie.

VI.3.1. Variation des teneurs en fonction de la granulométrie

VI.3.1.1. Cadmium

Les teneurs de Cd varient de 12,5 à 56 ppm dans les trois types de minerais de phosphate T1, T2 et T4. C'est dans le minerai T2 que la teneur moyenne en Cd est la plus élevée (22,02 ppm). Ses teneurs varient en fonction de la granulométrie et le type de minerai (Fig. 36) :

- Pour le minerai T1, les teneurs en Cd varient de 17,5 à 23 ppm avec une moyenne de 20,91 ppm. Les teneurs les plus faibles sont marquées dans la classe granulométrique]0.05-0.125] mm, alors que les teneurs les plus élevées se concentrent dans la classe granulométrique]0,25-1] mm ;
- Pour le minerai T2, les teneurs varient de 12,5 à 56 ppm avec une moyenne de 22,02 ppm. Les teneurs les plus faibles sont marquées dans la classe granulométrique]0.125-0.25] mm, alors que les teneurs les plus élevées se concentrent dans la classe granulométrique supérieure à 1 mm ;
- Pour le minerai T4, les teneurs varient de 10 à 25 ppm avec une moyenne de 16,07 ppm. La classe granulométrique]0.05-0.5] mm se caractérise par les teneurs les plus faibles alors que les teneurs élevées se concentrent dans la classe granulométrique]0,5-4] mm.

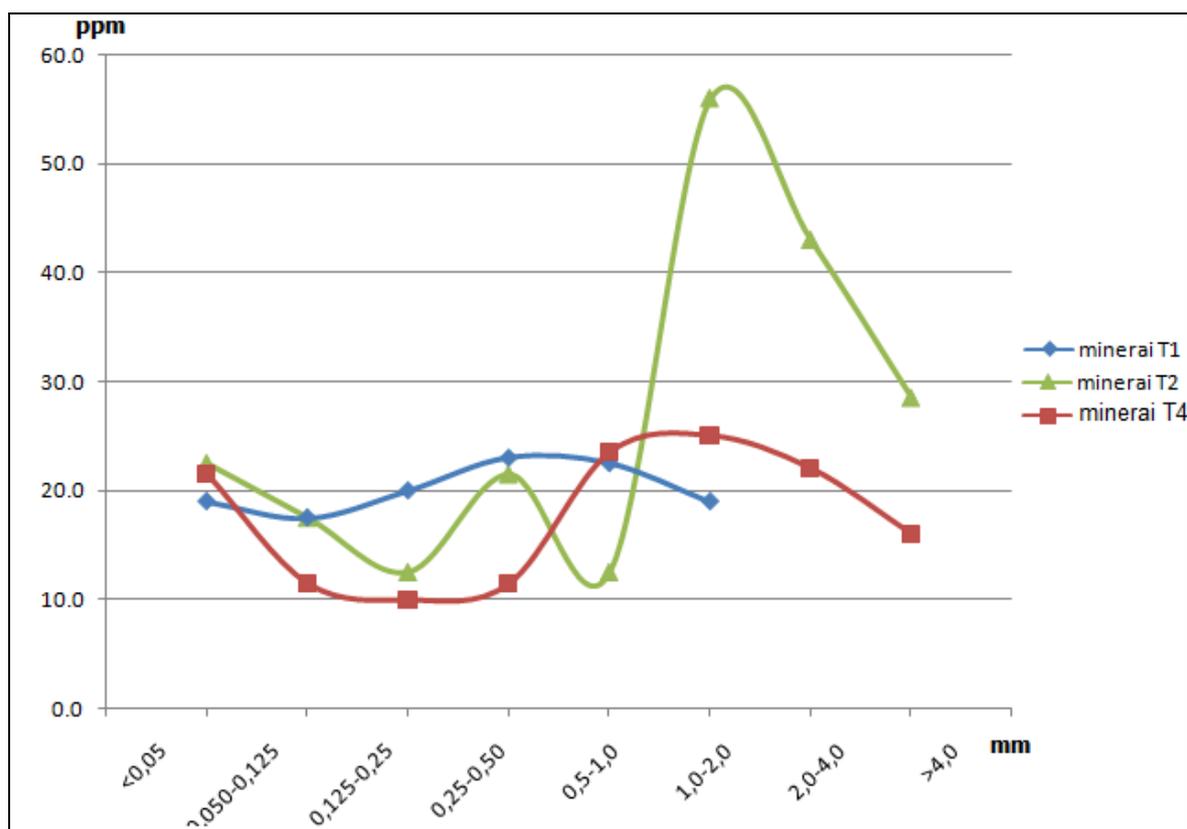


Fig. 36 - Variation des teneurs en Cd dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun

VI.3.1.2. Zinc

Les teneurs en Zn varient de 80 à 356 ppm. La variation des teneurs en fonction de la granulométrie montre la même allure pour les trois types de minerais (Fig. 37). Zn montre une concentration préférentielle dans la fraction fine, inférieure à 50 μm (< 0,050 mm), pour les trois types de minerais (204 ppm, 356 ppm et 304 ppm pour T1, T2 et T4 respectivement).

Alors que les teneurs les plus faibles se concentrent dans :

- la classe]0.125-0.25] mm pour T1 avec une teneur de 115 ppm ;
- la classe]0.05-0.125] mm pour T2 avec une teneur de 84 ppm ;
- la classe]0.05-0.125] mm pour T4 avec une teneur de 104 ppm.

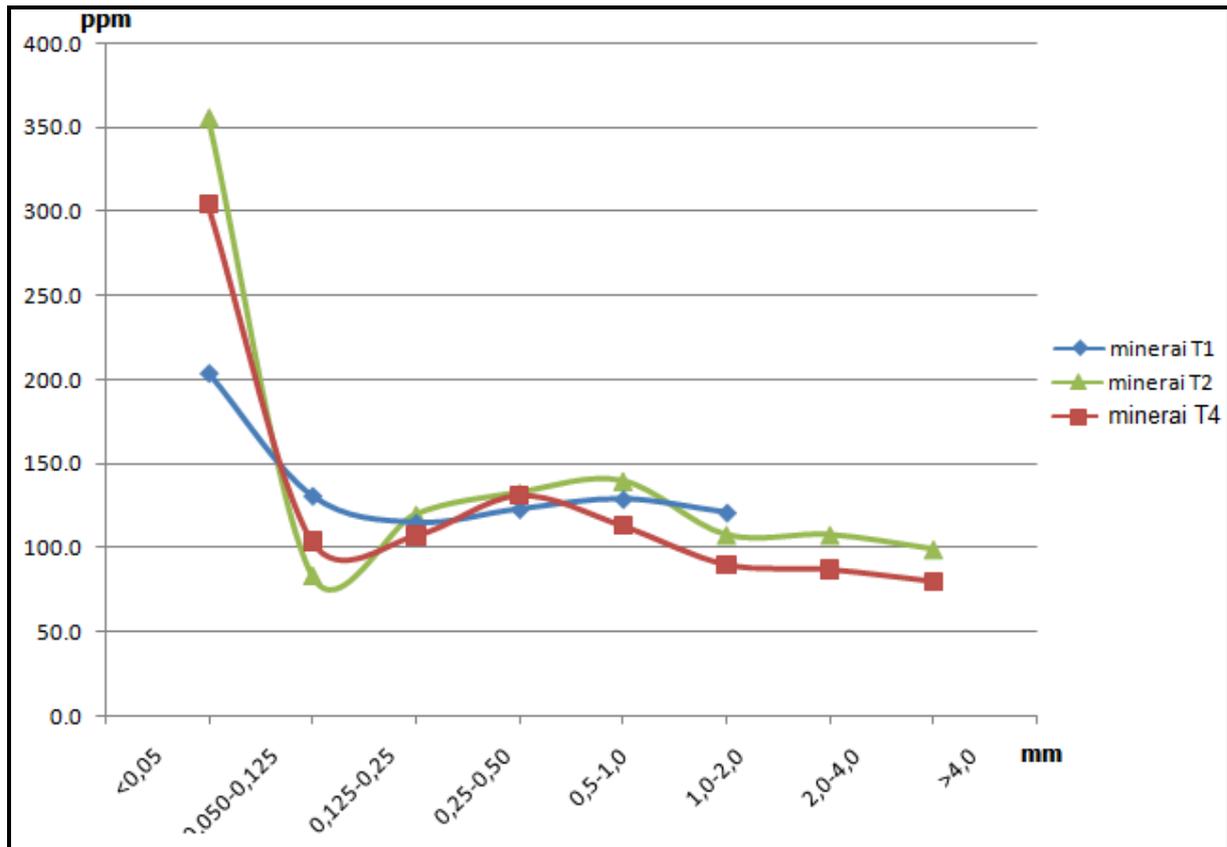


Fig. 37 - Variation des teneurs en Zn dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun

VI.3.1.3. Cuivre

Les teneurs en Cu varient d'un minerai à un autre. Le minerai T4 est le minerai le plus riche avec une teneur moyenne de 42,77 ppm suivi par le minerai T2 avec une teneur moyenne de 14,60 ppm. Le minerai T1 est le plus pauvre en Cu (10,64 ppm en moyenne). Les teneurs les plus élevées se concentrent comme Zn dans la fraction fine (<0,050 mm) pour les trois types de minerais (Fig. 38). Les teneurs en Cu montrent une nette corrélation négative avec la croissance de la taille des grains pour le minerai T4.

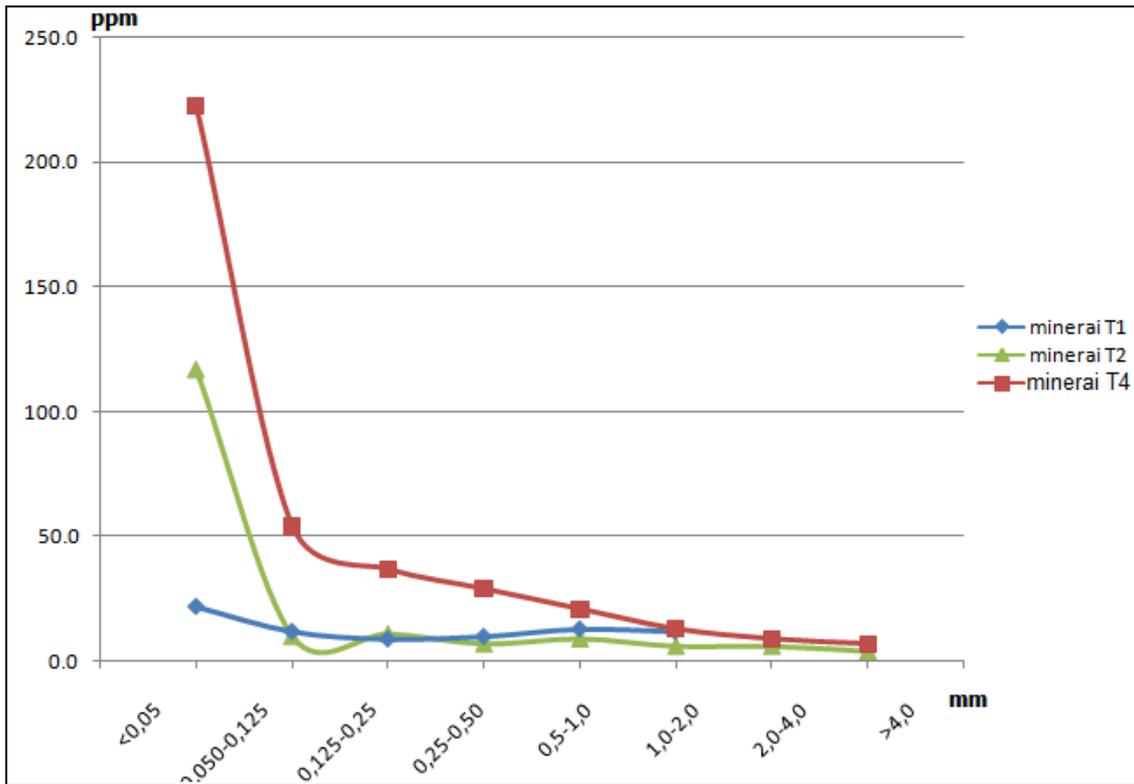


Fig. 38 - Variation des teneurs en Cu dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun

VI.3.1.4. Arsenic

La distribution des teneurs en As est plus ou moins homogène dans les classes granulométriques des trois types de minerais (Fig. 39), du fait que les teneurs ne présentent pas une grande variabilité:

- Le minerai T1 montre des teneurs allant de 9,4 à 12,8 ppm avec une moyenne de 10,64 ppm ;
- Le minerai T2 montre des teneurs allant de 9,2 à 11,4 ppm avec une moyenne de 9,86 ppm ;
- Le minerai T4 montre les teneurs les plus élevées qui se rencontrent dans la fraction]0,250-1] mm, alors que la teneur la plus faible est celui de la fraction -0.050 mm. C'est le minerai le plus riche en As avec une teneur moyenne de 11,46 ppm.

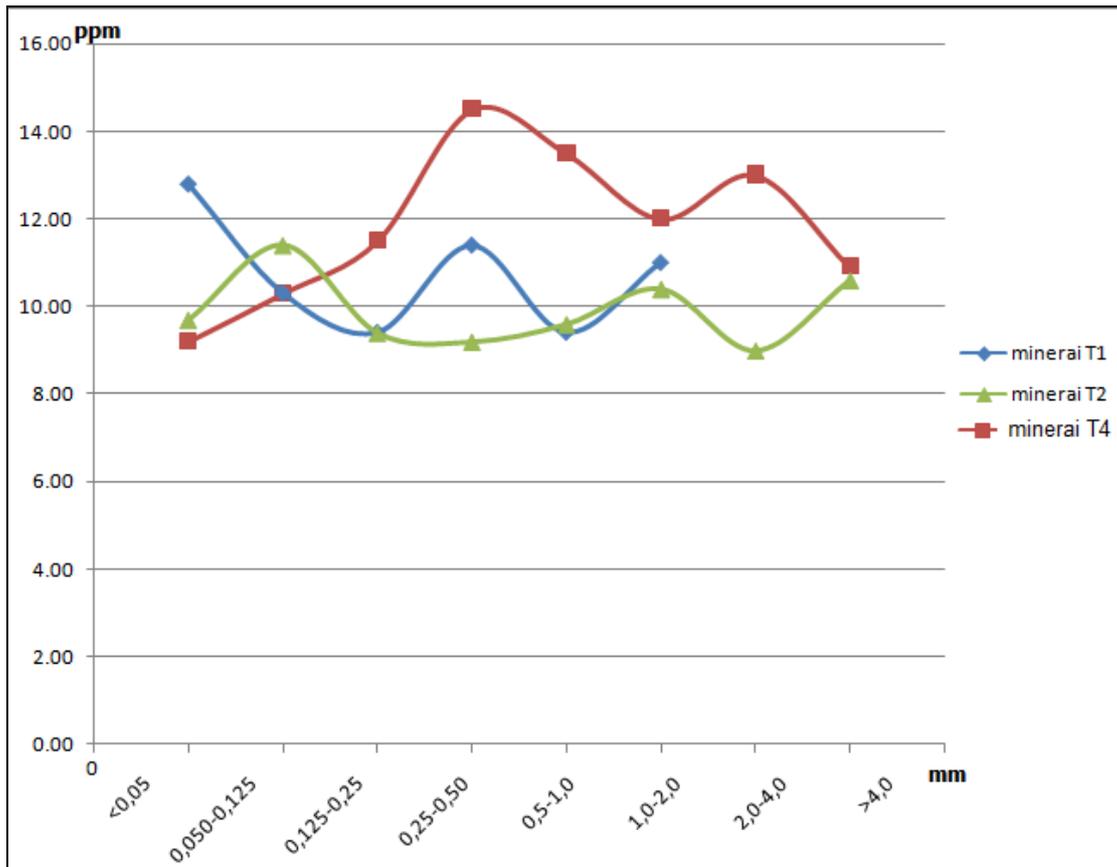


Fig.39 - Variation des teneurs en As dans les tranches granulométriques des trois types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

VI.3.1.5. Manganèse

Les teneurs en Mn montrent une variabilité presque de même allure dans les trois types de minerais (Fig. 40), où il y a une augmentation suivie d'une diminution puis une augmentation. Les teneurs dans les trois minerais varient comme suite :

- Le minerai T1 montre des teneurs allant de 48 à 129 ppm avec une moyenne de 68,40 ppm. Les teneurs les plus élevées se concentrent dans la fraction granulométrique 0,125 μ m, alors que les teneurs les plus faibles se concentrent dans la fraction]0,125-0,5] mm ;
- Le minerai T2 présente des teneurs allant de 25 à 176 ppm avec une moyenne de 69,32 ppm. Comme pour le minerai T1, la classe granulométrique <0,125 mm montre

les teneurs les plus élevées, alors que les teneurs les plus faibles se concentrent dans la fraction]0,250-1] mm.

- Le minerai T4 est le minerai le plus riche en Mn. Il présente des teneurs allant de 87,5 à 139 ppm avec une moyenne de 121,05 ppm. La classe granulométrique -0,125 mm montre les teneurs les plus élevées, alors que les teneurs les plus faibles se concentrent dans la fraction]0,250-1] mm.

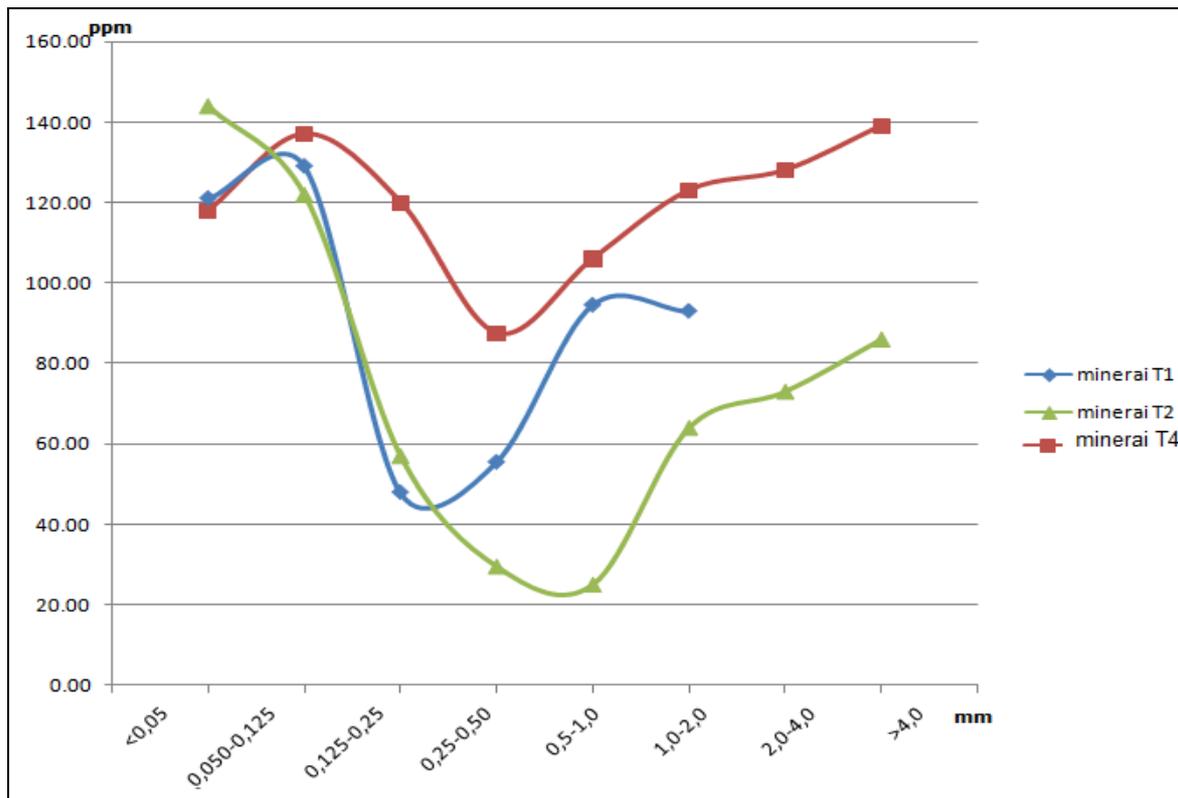


Fig. 40 - Variation des teneurs en Mn dans les tranches granulométriques des trois types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

VI.3.2. Analyse statistique des données

Afin de déterminer les relations entre les éléments chimiques analysés (les éléments majeurs et les éléments en trace) d'une part, et entre ces éléments chimiques et les classes granulométriques d'autre part, des méthodes d'analyse des données ont été utilisées : le calcul des matrices de corrélation, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et l'Analyse Factorielle des Correspondances (AFC).

VI.3.2.1. Statistique bivariée

Le calcul des matrices de corrélation, sur l'ensemble des données des classes granulométriques pour les quatre types de minerais, a permis de démontrer les corrélations qui existent entre les différents éléments chimiques.

A. Minerai à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1)

La matrice de corrélation (Tableau. 9) montre que :

- Les éléments P₂O₅, CaO, Na₂O, F et Cl sont corrélés positivement entre eux et négativement aux MgO, SiO₂ et Mn ;
- MgO est corrélé positivement aux CO₂, Mn et SiO₂ ;
- Les éléments SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, Zn et Cu sont corrélés positivement entre eux;
- Cl est corrélé négativement aux Cu et Zn.

Les éléments P₂O₅, CaO, Na₂O, F et Cl font partie du réseau apatitique, alors que les éléments MgO, Mn, SiO₂, K₂O, Fe₂O₃, Zn, et Cu, font partie de l'exogangue argilo-carbonatée.

Tableau. 9 - Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T1

0.97 : Corrélations significatives marquées à p < 0.05 - N=6

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|------|------|------|
| P ₂ O ₅ | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | -0.76 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | -0.89 | 0.97 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 0.99 | -0.70 | -0.85 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | -0.91 | 0.42 | 0.62 | -0.93 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 0.82 | -0.99 | -0.99 | 0.76 | -0.50 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | -0.78 | 0.20 | 0.43 | -0.83 | 0.96 | -0.30 | 1.00 | | | | | | | | | |
| SO ₃ | 0.21 | 0.09 | -0.02 | 0.22 | -0.39 | -0.01 | -0.52 | 1.00 | | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | -0.93 | 0.49 | 0.69 | -0.96 | 0.99 | -0.58 | 0.95 | -0.42 | 1.00 | | | | | | | |
| F | 0.98 | -0.69 | -0.83 | 0.96 | -0.93 | 0.74 | -0.81 | 0.27 | -0.93 | 1.00 | | | | | | |
| Cl | 0.96 | -0.61 | -0.78 | 0.97 | -0.95 | 0.69 | -0.89 | 0.45 | -0.99 | 0.95 | 1.00 | | | | | |
| Cd | 0.65 | -0.71 | -0.72 | 0.62 | -0.43 | 0.70 | -0.23 | -0.48 | -0.43 | 0.63 | 0.44 | 1.00 | | | | |
| Zn | -0.81 | 0.24 | 0.46 | -0.84 | 0.98 | -0.33 | 0.99 | -0.49 | 0.95 | -0.86 | -0.90 | -0.27 | 1.00 | | | |
| Cu | -0.84 | 0.30 | 0.52 | -0.89 | 0.98 | -0.39 | 0.98 | -0.42 | 0.97 | -0.84 | -0.92 | -0.29 | 0.98 | 1.00 | | |
| As | -0.55 | 0.07 | 0.25 | -0.61 | 0.74 | -0.17 | 0.83 | -0.63 | 0.75 | -0.61 | -0.70 | -0.18 | 0.77 | 0.73 | 1.00 | |
| Mn | -0.93 | 0.89 | 0.97 | -0.91 | 0.72 | -0.94 | 0.57 | -0.10 | 0.79 | -0.84 | -0.86 | -0.63 | 0.58 | 0.66 | 0.35 | 1.00 |

B. Minerai à exogangue carbonatée (T2)

La matrice de corrélation (Tableau. 10) montre que :

- Les éléments P_2O_5 , CaO, Na_2O , F et SO_3 sont corrélés positivement entre eux et négativement aux MgO, CO_2 et Mn alors que ces trois derniers éléments sont corrélés positivement entre eux;
- SiO_2 est corrélé positivement à Fe_2O_3 et négativement à F ;
- Zn est corrélé positivement aux Cu et Cl ;
- Mn est corrélé positivement à Cu.

On déduit que Na^+ remplace Ca^{2+} et SO_4^{3-} remplace PO_4^{3-} dans le réseau de l'apatite ; alors que Mn^{2+} se substitue avec Mg^{2+} dans le réseau des carbonates de l'exogangue, qu'on peut les donner la formule : (Ca, Mg, Mn) CO_3 . La silice représente, en générale, les argiles avec lesquelles les oxydes de fer sont liés. Zn est en substitution avec Cu et qui est lié à Cl en forte probabilité sous forme de chlorure : (Zn, Cu) Cl_2 .

Tableau. 10 - Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T2

0.82: Corrélations significatives marquées à $p < 0.05$ - N=9

| | P_2O_5 | CO_2 | MgO | CaO | SiO_2 | Na_2O | K_2O | SO_3 | Fe_2O_3 | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|-----------|----------|--------|-------|-------|---------|---------|--------|--------|-----------|-------|-------|-------|------|------|------|----|
| P_2O_5 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO_2 | -0.94 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | -0.92 | 0.82 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 0.82 | -0.7 | -0.63 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| SiO_2 | -0.66 | 0.67 | 0.63 | -0.7 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Na_2O | 0.96 | -0.92 | -0.93 | 0.66 | -0.58 | 1 | | | | | | | | | | |
| K_2O | 0.09 | 0.05 | -0.14 | 0.15 | 0.11 | -0.02 | 1 | | | | | | | | | |
| SO_3 | 0.95 | -0.92 | -0.91 | 0.69 | -0.61 | 0.99 | -0.09 | 1 | | | | | | | | |
| Fe_2O_3 | -0.41 | 0.42 | 0.41 | -0.56 | 0.95 | -0.29 | 0.04 | -0.32 | 1 | | | | | | | |
| F | 1 | -0.94 | -0.91 | 0.84 | -0.68 | 0.96 | 0.08 | 0.96 | -0.43 | 1 | | | | | | |
| Cl | 0.14 | 0.06 | -0.47 | 0.07 | -0.34 | 0.21 | 0.06 | 0.17 | -0.36 | 0.13 | 1 | | | | | |
| Cd | -0.04 | 0.15 | 0.14 | 0.32 | -0.08 | -0.25 | 0.23 | -0.23 | -0.22 | -0.02 | -0.14 | 1 | | | | |
| Zn | -0.34 | 0.45 | -0.06 | -0.49 | 0.07 | -0.21 | 0.1 | -0.26 | -0.06 | -0.36 | 0.8 | -0.19 | 1 | | | |
| Cu | -0.57 | 0.64 | 0.2 | -0.68 | 0.27 | -0.43 | 0.02 | -0.47 | 0.1 | -0.59 | 0.64 | -0.2 | 0.96 | 1 | | |
| As | -0.51 | 0.35 | 0.55 | -0.37 | -0.02 | -0.56 | -0.43 | -0.51 | -0.2 | -0.52 | -0.12 | 0.01 | 0.02 | 0.15 | 1 | |
| Mn | -0.98 | 0.93 | 0.82 | -0.89 | 0.65 | -0.89 | -0.1 | -0.9 | 0.41 | -0.98 | -0.01 | -0.07 | 0.5 | 0.71 | 0.47 | 1 |

C. Minerai à exogangue argilo-siliceuse (T3)

La matrice de corrélation (Tableau. 11) montre que :

- P₂O₅ est corrélé positivement aux CaO et F et négativement aux MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂;
- Na₂O est corrélé positivement à SO₃, K₂O et PAF ;
- SiO₂, Al₂O₃, MgO, CO₂, Fe₂O₃, SO₃, Cl et PAF sont corrélés positivement entre eux.

La matière phosphatée est représentée donc par P₂O₅, CaO et F, alors que l'exogangue est représentée par SiO₂, Al₂O₃, MgO, CO₂, Fe₂O₃, SO₃, Cl et PAF. Il s'agit d'une exogangue alumino-siliceuse.

Tableau. 11 - Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T3

| 0.52 : Corrélations significatives marquées à p < 0.05 - N= 18 | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------|-----------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|------|------|
| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | SO ₃ | F | Cl | PAF |
| P ₂ O ₅ | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | -0.70 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| MgO | -0.68 | 0.80 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| CaO | 0.99 | -0.70 | -0.67 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | -0.97 | 0.68 | 0.69 | -0.95 | 1.00 | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | -0.97 | 0.65 | 0.67 | -0.94 | 1.00 | 1.00 | | | | | | | |
| Na ₂ O | -0.44 | 0.02 | -0.02 | -0.48 | 0.41 | 0.44 | 1.00 | | | | | | |
| K ₂ O | 0.06 | -0.38 | -0.32 | 0.02 | -0.05 | -0.04 | 0.69 | 1.00 | | | | | |
| SiO ₂ | -0.99 | 0.61 | 0.62 | -0.97 | 0.96 | 0.96 | 0.45 | -0.03 | 1.00 | | | | |
| SO ₃ | -0.98 | 0.58 | 0.58 | -0.97 | 0.96 | 0.96 | 0.50 | 0.01 | 1.00 | 1.00 | | | |
| F | 0.99 | -0.73 | -0.67 | 0.99 | -0.96 | -0.96 | -0.45 | 0.10 | -0.97 | -0.97 | 1.00 | | |
| Cl | -0.69 | 0.77 | 0.54 | -0.70 | 0.69 | 0.68 | 0.26 | -0.34 | 0.62 | 0.63 | -0.75 | 1.00 | |
| PAF | -0.98 | 0.59 | 0.62 | -0.97 | 0.97 | 0.96 | 0.52 | 0.04 | 0.98 | 0.98 | -0.97 | 0.64 | 1.00 |

D. Minerai dolomitique (T4)

Le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ est de 2,15 pour toutes les classes granulométriques sauf pour la classe $>4\text{mm}$ qui est de 4,42 ; pour cela la matrice de corrélation a été recalculée sans tenir compte de cette fraction ($>4\text{ mm}$). La matrice de corrélation recalculée (Tableau. 12) montre :

- P_2O_5 est corrélé positivement aux CaO et SO_3 et négativement seulement à MgO . PO_4^{3-} est en substitution donc avec SO_4^{3-} dans le réseau d'apatite ;
- Les éléments SiO_2 , Fe_2O_3 , Zn et Cu sont corrélés positivement entre eux. Ce qui signifie que Zn , Cu et les oxydes de fer sont liés à la fraction siliceuse de l'exogangue ;
- Cl est corrélé positivement aux K_2O , Fe_2O_3 , Zn et Cu . Il se localise donc dans l'exogangue ;
- SiO_2 est corrélé négativement à As ;
- Cd est corrélé positivement à Na_2O ;
- Mn est corrélé négativement à F .

Chapitre VI : Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

Tableau. 12 - Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T4

0.72 : Corrélations significatives marquées à $p < 0.05$ - $N=8$

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-------------|-------------|------|-------------|-------|-------|----|
| P ₂ O ₅ | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | -0.12 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | -0.86 | 0.16 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 0.5 | 0.3 | -0.37 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | -0.39 | -0.34 | 0.06 | -0.54 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 0.55 | -0.33 | -0.59 | 0.37 | 0.01 | 1 | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | 0.05 | -0.26 | -0.53 | -0.17 | 0.72 | 0.28 | 1 | | | | | | | | | |
| SO ₃ | 0.91 | -0.28 | -0.81 | 0.1 | -0.18 | 0.51 | 0.13 | 1 | | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | -0.21 | -0.25 | -0.28 | -0.29 | 0.85 | 0.1 | 0.96 | -0.11 | 1 | | | | | | | |
| F | 0.44 | -0.44 | -0.69 | 0.12 | -0.11 | 0.31 | 0.49 | 0.43 | 0.31 | 1 | | | | | | |
| Cl | -0.01 | 0.08 | -0.45 | 0.09 | 0.51 | 0.14 | 0.87 | -0.07 | 0.86 | 0.4 | 1 | | | | | |
| Cd | 0.58 | 0.18 | -0.69 | 0.36 | 0.08 | 0.78 | 0.42 | 0.52 | 0.24 | 0.13 | 0.43 | 1 | | | | |
| Zn | -0.14 | -0.38 | -0.33 | -0.35 | 0.84 | 0.08 | 0.95 | -0 | 0.98 | 0.41 | 0.8 | | 1 | | | |
| Cu | -0.26 | -0.31 | -0.18 | -0.43 | 0.92 | -0.03 | 0.9 | -0.11 | 0.97 | 0.21 | 0.75 | 0.16 | 0.98 | 1 | | |
| As | 0.57 | -0.24 | -0.36 | 0.25 | -0.76 | 0.34 | -0.38 | 0.54 | -0.58 | 0.54 | -0.42 | 0.1 | -0.5 | -0.65 | 1 | |
| Mn | -0.51 | 0.65 | 0.59 | 0.02 | 0.17 | -0.28 | -0.26 | -0.58 | -0.08 | -0.9 | -0.03 | 0.04 | -0.23 | 0.05 | -0.67 | 1 |

Tableau. 13 - Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T4 - Sans tenir compte de la fraction >4mm

-0.84 : Corrélations significatives marquées à $p < 0.05$ - $N=7$

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|-------------|-------|-------------|--------------|-------|------|
| P ₂ O ₅ | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | 0.03 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | -0.84 | 0.02 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 1.00 | 0.03 | -0.84 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | -0.51 | -0.27 | 0.16 | -0.51 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 0.56 | -0.33 | -0.59 | 0.56 | -0.01 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | -0.03 | -0.18 | -0.49 | -0.03 | 0.70 | 0.27 | 1.00 | | | | | | | | | |
| SO ₃ | 1.00 | 0.01 | -0.83 | 1.00 | -0.50 | 0.62 | -0.03 | 1.00 | | | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | -0.27 | -0.22 | -0.25 | -0.27 | 0.85 | 0.09 | 0.96 | -0.28 | 1.00 | | | | | | | |
| F | 0.39 | -0.38 | -0.66 | 0.39 | -0.19 | 0.30 | 0.46 | 0.37 | 0.29 | 1.00 | | | | | | |
| Cl | 0.03 | 0.03 | -0.52 | 0.03 | 0.56 | 0.15 | 0.93 | 0.01 | 0.89 | 0.45 | 1.00 | | | | | |
| Cd | 0.58 | 0.22 | -0.70 | 0.58 | 0.07 | 0.78 | 0.43 | 0.62 | 0.25 | 0.12 | 0.45 | 1.00 | | | | |
| Zn | -0.24 | -0.31 | -0.26 | -0.24 | 0.82 | 0.06 | 0.95 | -0.26 | 0.99 | 0.37 | 0.86 | 0.16 | 1.00 | | | |
| Cu | -0.37 | -0.24 | -0.10 | -0.37 | 0.91 | -0.05 | 0.89 | -0.38 | 0.98 | 0.16 | 0.81 | 0.01 | 0.98 | 1.00 | | |
| As | 0.54 | -0.16 | -0.34 | 0.57 | -0.86 | 0.27 | -0.46 | 0.56 | -0.62 | 0.55 | -0.38 | -0.03 | 0.56 | -0.74 | 1.00 | |
| Mn | -0.43 | 0.57 | 0.52 | -0.42 | 0.33 | -0.27 | -0.18 | -0.40 | -0.02 | -0.92 | -0.13 | -0.10 | 0.11 | 0.07 | -0.66 | 1.00 |

V.3.2.2. Analyse factorielle des correspondances

Dans cette étude, les types de variables sont, d'une part, les teneurs des éléments chimiques appelées "variables colonnes" et, d'autre part, les classes granulométriques appelées "variables lignes". L'objectif est de déterminer "l'affinité" des éléments chimiques aux différentes classes granulométriques appropriées. Les classes granulométriques ont été codées comme suite :

Tableau. 14 – Codes des classes granulométriques pour les minerais T1, T2 et T4

| Classe des minerais T1, T2 et T4 (mm) | Code |
|--|-------------|
| <0.05 | C1 |
| 0.05-0.125 | C2 |
| 0.125-0.25 | C3 |
| 0.25-0.5 | C4 |
| 0.5-1 | C5 |
| 1-2 | C6 |
| 2-4 | C7 |
| >4 | C8 |

Tableau. 15 - Codes des classes granulométriques pour le minerai T3

| Classe du minerai T3 (mm) | Code |
|----------------------------------|-------------|
| <0.04 | C1 |
| 0.04-0.05 | C2 |
| 0.05-0.063 | C3 |
| 0.063-0.08 | C4 |
| 0.08-0.10 | C5 |
| 0.1-0.125 | C6 |
| 0.125-0.16 | C7 |
| 0.16-0.20 | C8 |
| 0.20-0.25 | C9 |
| 0.250-0.315 | C10 |
| 0.315-0.4 | C11 |
| 0.4-0.5 | C12 |
| 0.5-0.63 | C13 |
| 0.63-0.8 | C14 |
| 0.8-1 | C15 |
| 1-2 | C16 |
| 2-4 | C17 |
| >4 | C18 |

La représentation graphique se fait par projection selon les deux axes ayant les plus grandes inerties, ce qui peut réduire la qualité de la représentation. L'interprétation de ces graphes est faite par comparaison avec les tableaux des fréquences calculées.

A. Minerai T1

Les fréquences des variables lignes et des variables colonnes ont été calculées (Tableau. 16), ainsi que les coordonnées des 2 types de variables ont été calculées (Tableau. 18 et 19).

Tableau 16 - Fréquences observées du minerai T1 du gisement de Kef Essennoun (en %)

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl x10 ⁻³ | Cd x10 ⁻³ | Zn x10 ⁻³ | Cu x10 ⁻³ | As x10 ⁻³ | Mn x10 ⁻³ | Total |
|--------------|-------------------------------|-----------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| C1 | 1.99 | 2.18 | 0.99 | 5.78 | 4.90 | 0.23 | 0.06 | 0.23 | 0.04 | 0.15 | 5.09 | 0.33 | 3.50 | 0.38 | 0.22 | 2.08 | 16.57 |
| C2 | 2.73 | 3.50 | 1.37 | 6.75 | 1.89 | 0.19 | 0.02 | 0.33 | 0.02 | 0.26 | 6.70 | 0.30 | 2.25 | 0.21 | 0.18 | 2.22 | 17.07 |
| C3 | 5.12 | 1.19 | 0.21 | 8.57 | 0.34 | 0.29 | 0.02 | 0.41 | 0.01 | 0.51 | 9.19 | 0.34 | 1.98 | 0.15 | 0.16 | 0.82 | 16.68 |
| C4 | 5.09 | 1.19 | 0.23 | 8.53 | 0.55 | 0.28 | 0.02 | 0.19 | 0.01 | 0.51 | 8.26 | 0.40 | 2.11 | 0.17 | 0.20 | 0.95 | 16.61 |
| C5 | 4.16 | 1.89 | 0.64 | 7.71 | 1.17 | 0.25 | 0.03 | 0.29 | 0.02 | 0.46 | 7.65 | 0.39 | 2.22 | 0.22 | 0.16 | 1.62 | 16.62 |
| C6 | 4.12 | 1.92 | 0.65 | 7.51 | 1.10 | 0.25 | 0.03 | 0.38 | 0.02 | 0.46 | 7.83 | 0.33 | 2.08 | 0.21 | 0.19 | 1.60 | 16.45 |
| Total | 23.21 | 11.87 | 4.09 | 44.85 | 9.95 | 1.48 | 0.18 | 1.82 | 0.13 | 2.35 | 44.72 | 2.08 | 14.14 | 1.34 | 1.10 | 9.29 | 100.00 |

Tableau. 17 - Valeurs propres et inertie calculées pour les données du minerai T1

| | Valeur propre | Inertie % | Cumulé % | Chi-Deux |
|---|---------------|-----------|----------|----------|
| 1 | 0.128 | 84.5 | 84.48 | 74.4 |
| 2 | 0.022 | 14.8 | 99.25 | 13 |

Tableau 18 - Coordonnées des variables colonnes pour le minerai de phosphate T1 du gisement de Kef Essennoun

| Colonne | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|----------|-------------------------------|-----------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| X | -0.3 | 0.24 | 0.47 | -0.13 | 0.89 | -0.1 | 0.46 | -0.08 | 0.5 | -0.35 | -0.17 | -0.06 | 0.2 | 0.3 | 0.07 | 0.29 |
| Y | -0.06 | 0.29 | 0.35 | -0.02 | -0.24 | -0.1 | -0.24 | 0.09 | -0.09 | -0.04 | -0.01 | -0.05 | -0.1 | -0.12 | -0.06 | 0.14 |

Tableau 19 - Coordonnées des variables lignes pour le minerai de phosphate T1 du gisement de Kef Essennoun

| ligne | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|----------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
| X | 0.674 | 0.227 | -0.364 | -0.326 | -0.105 | -0.11 |
| Y | -0.179 | 0.288 | -0.074 | -0.099 | 0.019 | 0.037 |

La représentation graphique (Fig. 41) et le tableau des fréquences calculées (Tableau. 16) montrent que :

- Les éléments chimiques F, P₂O₅, CaO, et Cl sont bien liés aux classes granulométriques C3 et C4 (0,125-0,5 mm) et un peu moins aux classes C5 et C6 (0,5-2 mm). Les fractions C3 et C4 sont les plus riches en P₂O₅ (plus de 29%) suivies par les fractions C5 et C6 (24 et 24,20% respectivement) ;
- Les éléments chimiques Cd, SO₃ et Na₂O sont bien liés aux classes granulométriques C5 et C6 et un peu moins aux classes C3 et C4 ;
- Cd est lié plus aux classes C4 et C5 (0,25-1 mm) ;
- Les éléments CO₂, Mn et MgO sont liés à la classe C2 (0,05-0,125 mm) ;
- Fe₂O₃, K₂O, SiO₂, Zn et Cu sont liés à la classe fine C1 (< 0,05 mm) ;
- As ne montre pas une concentration préférentielle, mais il apparaît distribué entre les classes C1, C2, C5 et C6.

D'après ces résultats, les remarques suivantes peuvent être tirées :

- La classe C1 représente la fraction fine et argileuse à laquelle Fe₂O₃, K₂O, SiO₂, Zn et Cu sont liés, alors que la fraction C2 (0,05-0,125 mm) représente la fraction la plus carbonatée (la teneur en CO₂ est de 20,40%) à laquelle Mn est liée ;
- Les fractions C3 et C4 (0,125-0,5 mm) représentent la fraction du minerai la plus riche en matière phosphatée (la teneur en P₂O₅ est supérieure à 29%) ;
- Cd est lié plus à la fraction moyennement grossière du minerai (0,25-1 mm) riche en matière phosphatée (la teneur en P₂O₅ allant de 24 à 29%) ;
- Cd, As, Zn et Cu montrent respectivement une force de liaison ou « une affinité » croissante à la fraction argileuse (C1) et une force de liaison décroissante à la fraction grossière du minerai (classes C5 et C6) : Cd >> As >> Zn >> Cu.

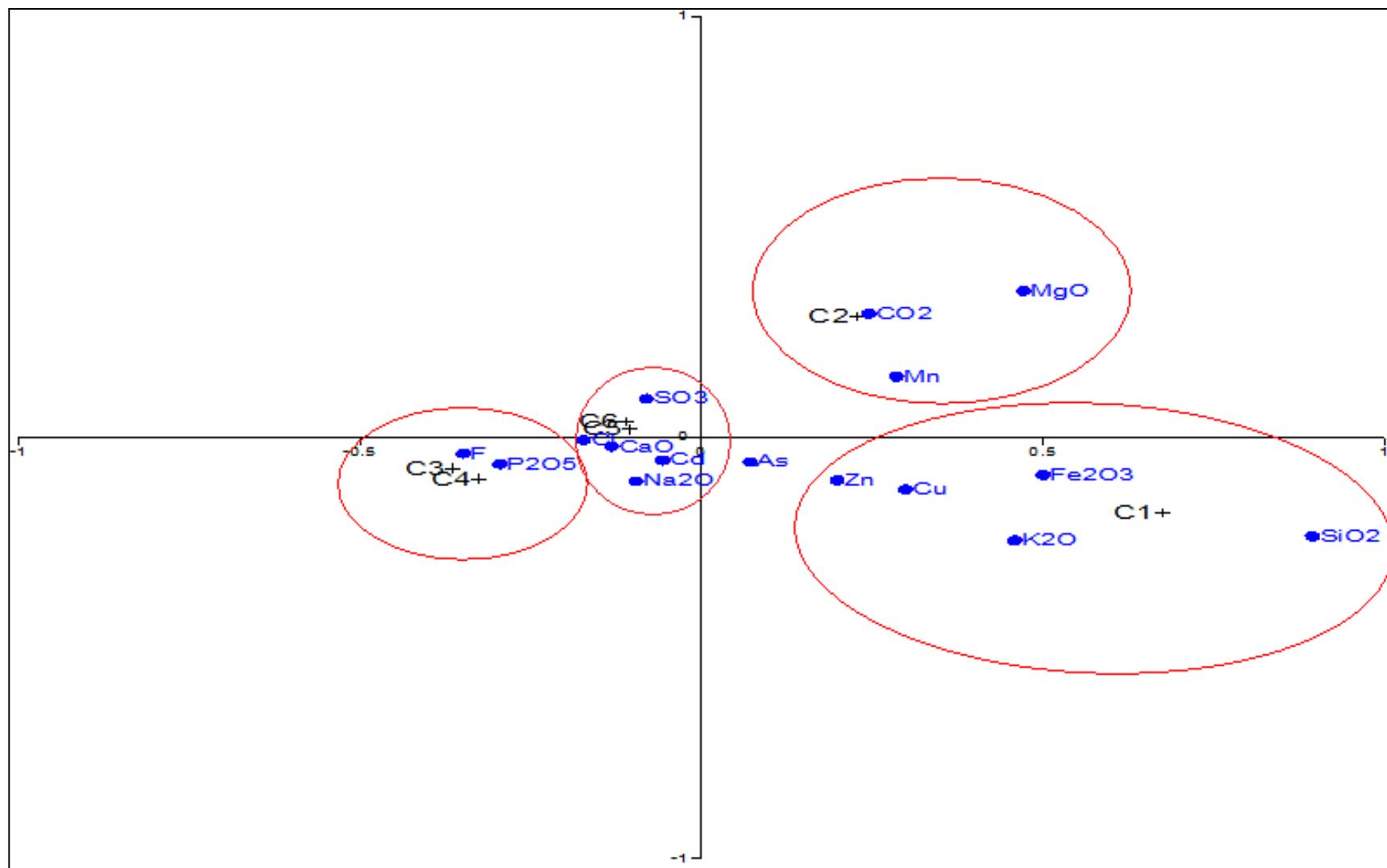


Fig. 41 – Graphe de l'AFC montrant le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T1 du gisement de Kef

Essennoun

B. Minerai T2

Les fréquences des variables lignes et des variables colonnes ont été calculées (Tableau. 20), ainsi que les coordonnées des variables lignes et des variables colonnes (Tableau. 22 et 23).

Tableau 20 - Fréquences observées du minerai T2 du gisement de Kef Essennoun (en %)

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl x10 ⁻³ | Cd x10 ⁻³ | Zn x10 ⁻³ | Cu x10 ⁻³ | As x10 ⁻³ | Mn x10 ⁻³ | Total |
|--------------|-------------------------------|-----------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|
| C1 | 1.12 | 3.93 | 0.95 | 2.40 | 0.82 | 0.12 | 0.01 | 0.40 | 0.01 | 0.15 | 0.05 | 0.26 | 4.47 | 0.15 | 0.13 | 2.21 | 9.92 |
| C2 | 1.67 | 2.30 | 1.23 | 3.59 | 0.41 | 0.13 | 0.01 | 0.49 | 0.00 | 0.19 | 0.05 | 0.23 | 1.06 | 0.13 | 0.14 | 1.53 | 10.04 |
| C3 | 2.98 | 1.85 | 0.58 | 6.40 | 0.28 | 0.20 | 0.01 | 0.79 | 0.01 | 0.31 | 2.68 | 0.16 | 1.51 | 0.14 | 0.11 | 0.72 | 13.41 |
| C4 | 3.59 | 1.06 | 0.26 | 6.15 | 0.30 | 0.21 | 0.01 | 0.79 | 0.01 | 0.35 | 2.02 | 0.28 | 1.67 | 0.09 | 0.11 | 0.38 | 12.73 |
| C5 | 3.59 | 1.08 | 0.26 | 6.29 | 0.23 | 0.21 | 0.01 | 0.78 | 0.01 | 0.34 | 3.34 | 0.16 | 1.76 | 0.11 | 0.13 | 0.31 | 12.81 |
| C6 | 2.66 | 2.27 | 0.73 | 6.50 | 0.34 | 0.16 | 0.01 | 0.60 | 0.00 | 0.28 | 2.20 | 0.70 | 1.36 | 0.08 | 0.13 | 0.80 | 13.57 |
| C7 | 2.41 | 2.40 | 0.88 | 6.43 | 0.40 | 0.15 | 0.01 | 0.54 | 0.00 | 0.26 | 1.34 | 0.54 | 1.36 | 0.08 | 0.11 | 0.92 | 13.50 |
| C8 | 2.14 | 2.90 | 1.02 | 6.64 | 0.45 | 0.14 | 0.01 | 0.49 | 0.00 | 0.23 | 2.32 | 0.36 | 1.26 | 0.05 | 0.14 | 1.08 | 14.03 |
| Total | 20.16 | 17.79 | 5.91 | 44.42 | 3.23 | 1.33 | 0.09 | 4.89 | 0.05 | 2.10 | 14.01 | 2.69 | 14.44 | 0.81 | 1.00 | 7.95 | 100.00 |

Tableau. 21 - Valeurs propres et inertie calculées pour les données du minerai T2

| | Valeur propre | Inertie % | Cumulé % | Chi-Deux |
|---|---------------|-----------|----------|----------|
| 1 | 0.09 | 87.4 | 87.4 | 70.3 |
| 2 | 0.01 | 8.28 | 95.7 | 6.66 |

Tableau 22 - Coordonnées des variables colonnes pour le minerai de phosphate T2 du gisement de Kef Essennoun

| Colonne | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|---------|-------------------------------|-----------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| X | -0.25 | 0.38 | 0.48 | -0.18 | 1.03 | -0.13 | 0.04 | -0.16 | 1.02 | -0.18 | -0.49 | 0.05 | -0.06 | 0.49 | 0.08 | 0.55 |
| Y | -0.13 | 0.12 | 0.23 | 0.04 | -0.40 | -0.11 | -0.04 | -0.11 | -0.71 | -0.09 | -0.11 | 0.20 | -0.11 | -0.30 | 0.04 | 0.15 |

Tableau 23 - Coordonnées des variables lignes pour le minerai de phosphate T2 du gisement de Kef Essennoun

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 |
|---|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| X | 0.83 | 0.21 | -0.18 | -0.32 | -0.33 | -0.09 | -0.03 | 0.04 |
| Y | -0.17 | 0.17 | -0.01 | -0.17 | -0.14 | 0.06 | 0.10 | 0.16 |

D'après le graphe de l'AFC (Fig. 42), on note que :

- P_2O_5 , F, SO_3 Cl et Na_2O sont fortement liés aux classes C3, C4 et C5 (0,125-1 mm). Ce sont les classes les plus riches en matière phosphatée (les teneurs en P_2O_5 varient de 23,70 à 28,60%) ;
- Cd est fortement lié aux classes C6, C7 et C8 (1-4 mm), qui sont les classes grossières moyennement riches en P_2O_5 (17 à 21,20%) mais aussi avec des teneurs élevées en MgO (5,85 à 8,09%) ;
- Zn, Cu, SiO_2 , Fe_2O_3 Mn, MgO et CO_2 sont liés à la classe la plus fine C1 (0,05 mm). Cette classe montre des teneurs élevées en CO_2 (31,30%) et des teneurs moyennes en SiO_2 (6,50%). Il s'agit d'une fraction carbonatée faiblement siliceuse à laquelle Zn, Cu et Mn sont liés ;
- As ne montre pas une concentration préférentielle, mais Il est lié beaucoup plus aux classes C1, C2 et C3, C6, C7 et C8.

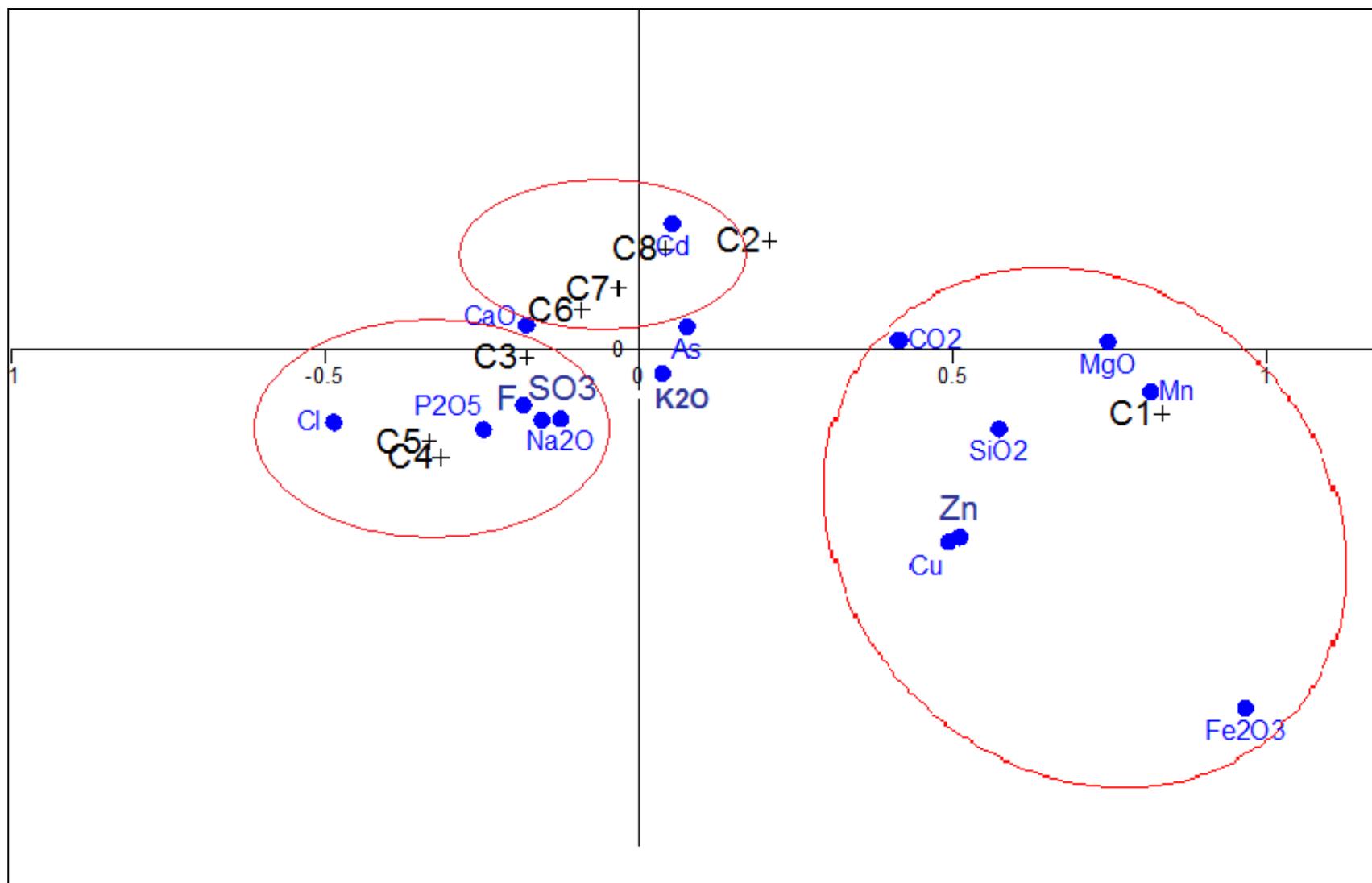


Fig. 42 – Graphe de l'AFC montrant le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T2 du gisement de Kef Essennoun

C. Minerai T3

Les fréquences des variables lignes et des variables colonnes ont été calculées (Tableau. 24) ainsi que les coordonnées des variables lignes et des variables colonnes (Tableaux. 26 et 27),

Tableau 24 - Fréquences observées pour le minerai T3 (en %)

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | SO ₃ | F | Cl | PAF | Total |
|--------------|-------------------------------|-----------------|------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|------|------|------|--------|
| C1 | 1.02 | 0.41 | 0.07 | 1.71 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 1.00 | 1.00 | 0.10 | 0.00 | 0.42 | 6.00 |
| C2 | 0.84 | 0.38 | 0.11 | 1.50 | 0.12 | 0.13 | 0.10 | 0.01 | 1.42 | 1.42 | 0.07 | 0.00 | 0.49 | 6.57 |
| C3 | 1.04 | 0.35 | 0.05 | 1.75 | 0.06 | 0.06 | 0.10 | 0.01 | 1.15 | 1.15 | 0.10 | 0.00 | 0.41 | 6.24 |
| C4 | 1.00 | 0.38 | 0.05 | 1.72 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 1.10 | 1.10 | 0.10 | 0.00 | 0.41 | 6.14 |
| C5 | 1.34 | 0.37 | 0.06 | 2.21 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.42 | 0.42 | 0.14 | 0.00 | 0.31 | 5.46 |
| C6 | 1.42 | 0.40 | 0.06 | 2.32 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.01 | 0.30 | 0.30 | 0.17 | 0.00 | 0.26 | 5.39 |
| C7 | 1.52 | 0.34 | 0.06 | 2.50 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.18 | 0.18 | 0.20 | 0.00 | 0.24 | 5.35 |
| C8 | 1.57 | 0.29 | 0.04 | 2.57 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.13 | 0.13 | 0.20 | 0.00 | 0.25 | 5.32 |
| C9 | 1.57 | 0.29 | 0.03 | 2.57 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.13 | 0.13 | 0.21 | 0.00 | 0.26 | 5.33 |
| C10 | 1.57 | 0.29 | 0.03 | 2.55 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.14 | 0.10 | 0.21 | 0.00 | 0.26 | 5.30 |
| C11 | 1.57 | 0.29 | 0.03 | 2.57 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.13 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.25 | 5.36 |
| C13 | 1.58 | 0.29 | 0.03 | 2.58 | 0.02 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.12 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.24 | 5.36 |
| C14 | 1.57 | 0.31 | 0.04 | 2.79 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.01 | 0.19 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.24 | 5.63 |
| C15 | 1.58 | 0.28 | 0.03 | 2.59 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.14 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.24 | 5.34 |
| C16 | 1.56 | 0.33 | 0.04 | 2.56 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.19 | 0.14 | 0.21 | 0.00 | 0.23 | 5.36 |
| C17 | 1.53 | 0.34 | 0.05 | 2.51 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.01 | 0.20 | 0.15 | 0.19 | 0.00 | 0.23 | 5.32 |
| C17 | 1.47 | 0.36 | 0.08 | 2.41 | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.25 | 0.14 | 0.19 | 0.00 | 0.26 | 5.27 |
| C18 | 1.47 | 0.37 | 0.08 | 2.44 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.01 | 0.18 | 0.13 | 0.19 | 0.00 | 0.26 | 5.24 |
| Total | 25.24 | 6.09 | 0.92 | 41.86 | 0.69 | 0.74 | 1.42 | 0.10 | 7.37 | 7.14 | 3.14 | 0.05 | 5.24 | 100.00 |

Tableau. 25- Valeurs propres et inertie calculées pour les données du minerai T3

| | Valeur propre | Inertie % | Cumulé % | Chi-Deux |
|---|---------------|-----------|----------|----------|
| 1 | 0.17 | 98.01 | 98.01 | 324.53 |
| 2 | 0.00 | 1.11 | 99.12 | 3.66 |

Tableau 26- Cordonnées des variables colonnes pour le minerai T3

| Colonne | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | SO ₃ | F | Cl | PAF |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| x | 0.23 | -0.01 | -0.18 | 0.22 | -0.62 | -0.64 | -0.03 | 0.07 | -0.91 | -0.96 | 0.32 | -0.08 | -0.19 |
| y | -0.01 | 0.09 | 0.31 | -0.01 | 0.11 | 0.09 | -0.09 | -0.04 | 0 | -0.05 | -0.02 | 0.08 | 0.01 |

Tableau 27- Cordonnées des lignes pour le minerai T3

| Ligne | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C13 | C14 | C15 | C16 | C17 | C17 | C18 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| X | -0.58 | -0.88 | -0.65 | -0.65 | -0.05 | 0.09 | 0.24 | 0.3 | 0.29 | 0.3 | 0.28 | 0.29 | 0.26 | 0.28 | 0.26 | 0.24 | 0.21 | 0.25 |
| Y | 0.03 | 0.03 | -0.07 | -0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | -0.03 | -0.04 | -0.03 | -0.04 | -0.05 | -0.02 | -0.04 | 0 | 0.03 | 0.08 | 0.09 |

D'après la représentation graphique des variables lignes et des variables colonnes de l'AFC, on note que (Fig. 43) :

- SiO₂ et SO₃ sont fortement liés à la classe C2 (0,04-0,05 mm). Il s'agit de la fraction de l'exogangue la plus siliceuse avec une teneur en SiO₂ de 27%;
- Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont liés aux classes C1 (<0,04 mm), C3 et C4 (0,05-0,08 mm);
- PAF, Cl, CO₂, MgO, K₂O et Na₂O sont liés aux classes C5 et C6 (0,08-0,125 mm) c'est la fraction qui présente la teneur la plus élevée en CO₂ (7,60%);
- P₂O₅, CaO et F sont liés aux classes allant de C7 jusqu'au C18 (0,125- 4 mm). La matière phosphatée se concentre donc dans cette tranche granulométrique avec des teneurs supérieures à 28%.

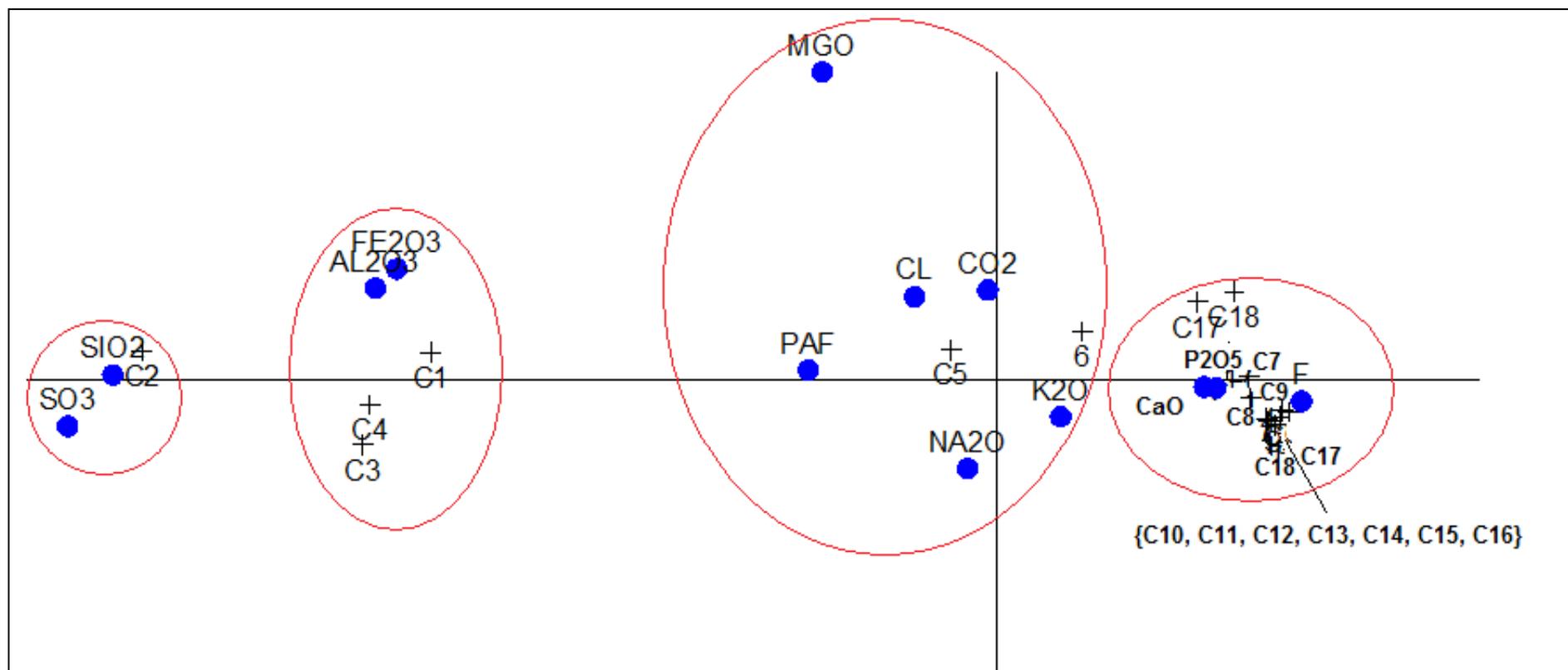


Fig. 43 – Graphe de l’AFC montrant le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T3 du gisement de Kef Essennoun

D. Minerai T4

Les fréquences des variables lignes et des variables colonnes ont été calculées (Tableau. 28). Le calcul de l'inertie montre que la valeur cumulée de l'inertie pour les deux premières dimensions (X et Y) est inférieure à 90%, ce qui diminue la qualité de la représentation. L'interprétation du graphe de l'AFC (Fig. 44) est faite en tenant compte aussi des fréquences observées (Tableau. 28) :

- Les éléments chimiques P_2O_5 , F, SO_3 , Na_2O , CaO et Cd sont liés aux classes granulométriques C5 et C6 (0,5-2 mm);
- As est lié beaucoup plus aux classes C4 et C5 (+0,25-1 mm) ;
- Cl est lié beaucoup plus à la classe fine C1 ;
- Les éléments CO_2 , Mn et MgO sont liés aux classes C3, C7 et C8, qui représentent l'exogangue carbonatée avec des teneurs en CO_2 supérieures à 28%;
- Fe_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Cu et Zn sont liés à la classe C1 qui représente la fraction la plus fine (<0,05 mm) et argileuse où la teneur en SiO_2 est de 26,10%. Cu apparait lié aux oxydes de fer dans cette exogangue argileuse.

Tableau 28 - Fréquences observées pour le minerai T4 (en %)

| | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl x10 ⁻³ | Cdx10 ⁻³ | Zn x10 ⁻³ | Cu x10 ⁻³ | Asx10 ⁻³ | Mnx10 ⁻³ | Total |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------|
| C1 | 1.61 | 2.79 | 1.09 | 3.46 | 3.42 | 0.13 | 0.02 | 0.39 | 0.03 | 0.21 | 7.16 | 0.29 | 3.98 | 2.91 | 0.12 | 1.54 | 13.17 |
| C2 | 1.23 | 2.61 | 1.86 | 2.66 | 2.19 | 0.09 | 0.01 | 0.31 | 0.00 | 0.02 | 1.18 | 0.16 | 1.36 | 0.71 | 0.13 | 1.79 | 10.98 |
| C3 | 1.83 | 3.69 | 1.39 | 3.94 | 0.60 | 0.01 | 0.01 | 0.43 | 0.00 | 0.14 | 2.99 | 0.13 | 1.40 | 0.48 | 0.16 | 1.57 | 12.05 |
| C4 | 1.81 | 2.17 | 1.28 | 3.88 | 0.50 | 0.13 | 0.01 | 0.44 | 0.00 | 0.29 | 2.55 | 0.16 | 1.72 | 0.38 | 0.20 | 1.15 | 10.52 |
| C5 | 2.74 | 2.47 | 0.85 | 5.89 | 0.68 | 0.18 | 0.01 | 0.68 | 0.00 | 0.20 | 3.38 | 0.31 | 1.48 | 0.27 | 0.18 | 1.39 | 13.72 |
| C6 | 2.25 | 3.69 | 1.09 | 4.84 | 0.79 | 0.16 | 0.01 | 0.56 | 0.00 | 0.13 | 2.62 | 0.33 | 1.18 | 0.17 | 0.16 | 1.61 | 13.53 |
| C7 | 1.75 | 3.74 | 1.35 | 3.77 | 0.51 | 0.13 | 0.01 | 0.44 | 0.00 | 0.15 | 3.78 | 0.29 | 1.14 | 0.12 | 0.17 | 1.68 | 11.86 |
| C8 | 1.45 | 3.85 | 1.58 | 6.42 | 0.47 | 0.10 | 0.01 | 0.17 | 0.00 | 0.10 | 3.93 | 0.21 | 1.05 | 0.09 | 0.14 | 1.82 | 14.18 |
| Total | 14.68 | 25.02 | 10.48 | 34.86 | 9.15 | 0.93 | 0.09 | 3.43 | 0.05 | 1.25 | 27.59 | 1.87 | 13.30 | 5.13 | 1.26 | 12.56 | 100.00 |

Tableau. 29- Valeurs propres et inertie calculées pour les données du minerai T4

| | Valeur propre | Inertie % | Cumulé % | Chi-Deux |
|---|---------------|-----------|----------|----------|
| 1 | 0.084 | 70.31 | 70.31 | 64.3 |
| 2 | 0.019 | 15.70 | 86.01 | 14.4 |

Tableau 30- Coordonnées des variables colonnes pour le minerai T4

| Colonne | P ₂ O ₅ | CO ₂ | MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | F | Cl | Cd | Zn | Cu | As | Mn |
|---------|-------------------------------|-----------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| X | -0.1 | -0.06 | 0.07 | -0.16 | 0.88 | -0.02 | 0.27 | -0.06 | 1.22 | -0.09 | 0.19 | 0.01 | 0.42 | 1.18 | -0.1 | 0.05 |
| Y | -0.15 | 0.15 | 0.22 | -0.05 | -0.07 | -0.26 | -0.2 | -0.21 | -0.5 | -0.32 | -0.13 | -0.14 | -0.19 | -0.33 | -0.03 | 0.12 |

Tableau 31 – Coordonnées des variables lignes pour le minerai Type 4

| ligne | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X | 0.58 | 0.42 | -0.13 | -0.15 | -0.19 | -0.13 | -0.14 | -0.22 |
| Y | -0.11 | 0.16 | 0.12 | -0.09 | -0.25 | -0.03 | 0.11 | 0.12 |

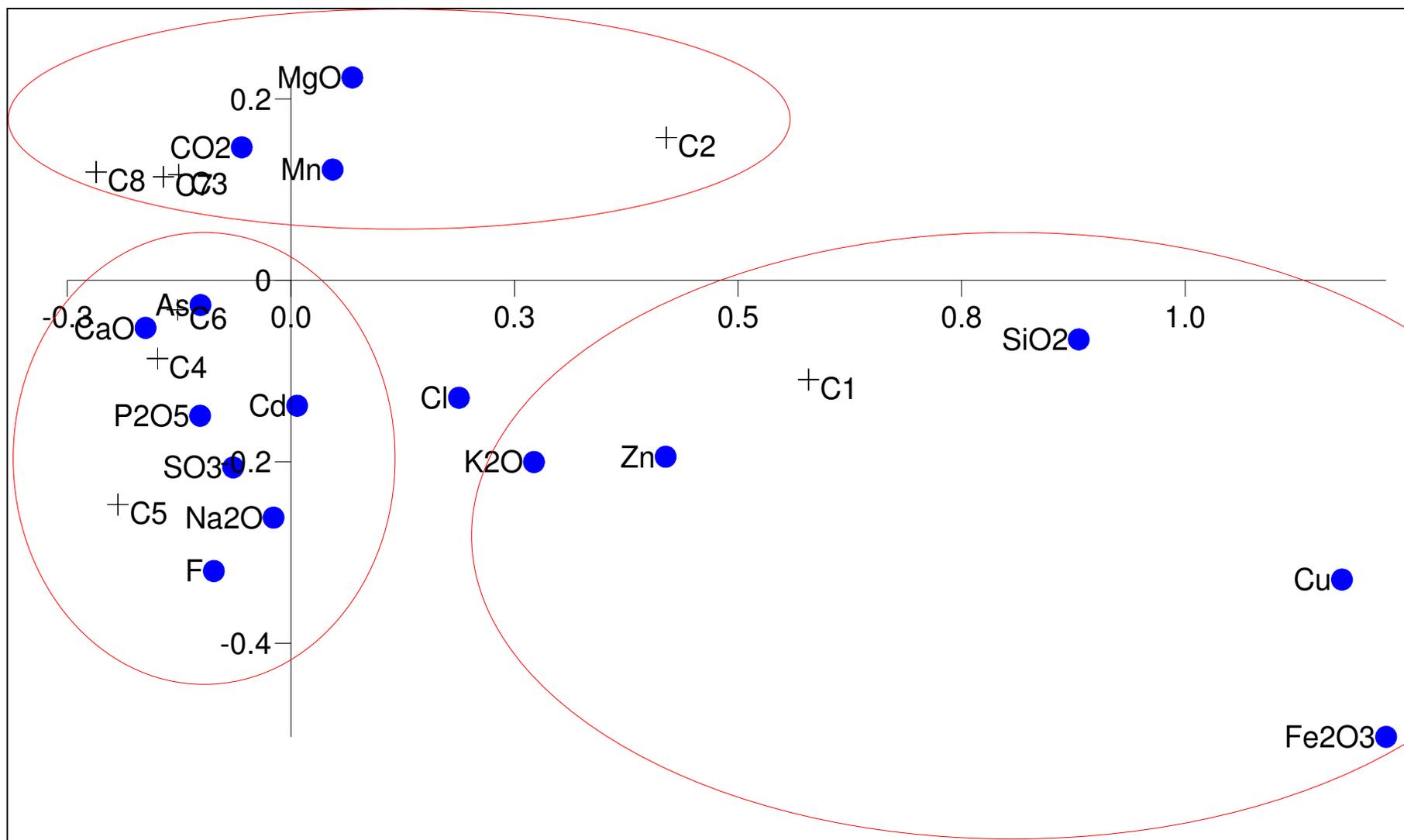


Fig. 44 - Graphe de l'AFC montrant le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T4 du gisement de Kef Essennoun

D'après les analyses chimiques et les résultats de l'AFC, la classe C1 montre un mélange entre la fraction carbonatée et la fraction argileuse.

VI.3.2.3. Conclusion

L'étude des éléments en traces Cd, Zn, Cu, As et Mn dans les trois types de minerais T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun par analyse chimique, granulométrique et analyse factorielle des correspondances a permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- **Cadmium** : Il montre une affinité à la fraction moyenne (+0,5-1 mm) dans le minerai T1. Dans le minerai T2, il montre une affinité à la fraction +1-4 mm qui montre des teneurs en P₂O₅ qui varient de 17 à 21,20% et des teneurs élevées en MgO (supérieures à 5,85%). Dans le minerai T4, il est lié à la fraction +0,5-2 mm avec des teneurs en P₂O₅ qui varient de 17,20 à 20,90% qui sont proches aux celles de la fraction +1-4 mm du minerai T2;
- **Cuivre et zinc** : Ces deux éléments sont liés à la fraction fine et argileuse de l'exogangue (<0,05 mm) dans les trois types de minerais T1, T2 et T4 ;
- **Arsenic** : Il ne montre pas une concentration préférentielle dans les minerais T1 et T2. Alors que dans le minerai T4, il se concentre dans la classe granulométrique +0,25-1 mm ;
- **Manganèse** : Mn est lié, dans les trois types de minerais, à l'exogangue carbonatée.

Chapitre VI : Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

Tableau. 32 – Synthèse de résultats de l’AFC pour les quatre types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun- Dj. Onk : Répartition des éléments en trace dans les classes granulométriques (C1, ..., C18) des quatre types de minerais

| Matière prédominante | | Minerai T1 | | | Minerai T2 | | | Minerai T3 | | | Minerai T4 | | |
|----------------------|------------|---|---|------------------|---|---|------------|--|-------------------|----------------|---|-------------------|----------------------|
| | | Association chimique | | Classe | Association chimique | | Classe | Association chimique | | Classe | Association chimique | | Classe |
| | | Eléments majeurs | Eléments en trace | | Eléments majeurs | Eléments en trace | | Eléments majeurs | Eléments en trace | | Eléments majeurs | Eléments en trace | |
| Exogangue | argileuse | SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O | Zn, Cu | C1 | SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ | Zn, Cu | C1 | Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , SO ₃ | | C1, C2, C3, C4 | SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O | Cl, Cu, Zn | C1 |
| | Carbonatée | CO ₂ , MgO | Mn | C2 | MgO, CO ₂ | Mn | C1 | CO ₂ , MgO, Na ₂ O, K ₂ O, PAF | Cl | C5 C6 | CO ₂ , MgO | Mn | C2 C3 C7 C8 |
| Matière phosphatée | | P ₂ O ₅ , CaO, F, SO ₃ , Na ₂ O | Cd, Cl | C3, C4 C5, C6 | P ₂ O ₅ , CaO, F, SO ₃ , Na ₂ O | Cl | C3, C4, C5 | P ₂ O ₅ , CaO, F | | De C7 à C18 | P ₂ O ₅ , CaO, F, SO ₃ , Na ₂ O | Cd | C5 C6 |
| Association commune | | | As ne montre pas une concentration préférentielle | | | Cd | C6, C7, C8 | | | | As | | C4 C5 |
| | | | | | | As ne montre pas une concentration préférentielle | | | | | | | |

Classe : classe granulométrique : C1,....., C18 (voir page 103)

VI. 4. Matière organique

L'existence de la matière organique (MO) dans les sédiments phosphatés a été signalée par plusieurs auteurs (Benalioulhaj et Trichet, 1990; Belayouni et al., 1990; Purnachandra et al., 2002; Piper et al., 2007; Ben Hassen, 2008). L'étude de leur degré d'oxydation permet de se renseigner sur les conditions de diagenèse.

La décomposition de la MO donne des composées appelées substances humiques (SH) qui sont définies par Aiken (1985) comme « des composés organiques biogéniques, hétérogènes ayant un poids moléculaire très élevé ». Ce sont des macromolécules complexes formées essentiellement du carbone, d'oxygène ; d'hydrogène, et moins important de soufres et de phosphore et qui s'associe avec des cations.

L'étude de la MO liée à la matière phosphatée nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la résonance magnétique nucléaire (RMN). La composition géochimique de la MO a été étudiée par la microsonde électronique couplée au système EDXA alors que l'étude pétrographique a été faite par le MEB.

VI. 4.1. Observations de la MO au MEB

L'observation au MEB, sous le mode ER (électron rétrodiffusé), des lames polies taillées dans des phospharénites riches de la série de Dj. Onk met bien en évidence la pétrographie de la MO liée aux phosphates de ce gisement. Nous avons pu examiner, d'une part, la structure interne de certains grains phosphatés et d'autre part, la morphologie de la MO.

La MO se présente sous forme de plages dans l'exogangue et sous forme d'une endogangue dans les grains de phosphate (Fig. 45). Cette MO se trouve associée aussi à des grains de silice dans l'exogangue (Fig. 46).

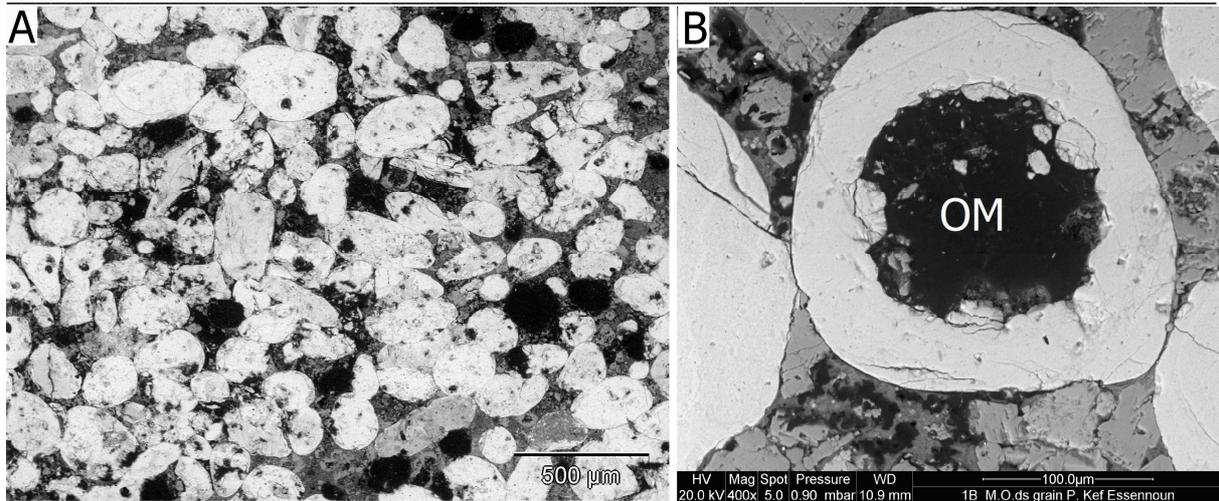


Fig. 45 – Observation au MEB en mode ER de la MO dans le minerai de phosphate du gisement de Kef Essennoun (en couleur noir) : A- MO dans l'exogangue, B- MO dans un grain de phosphate

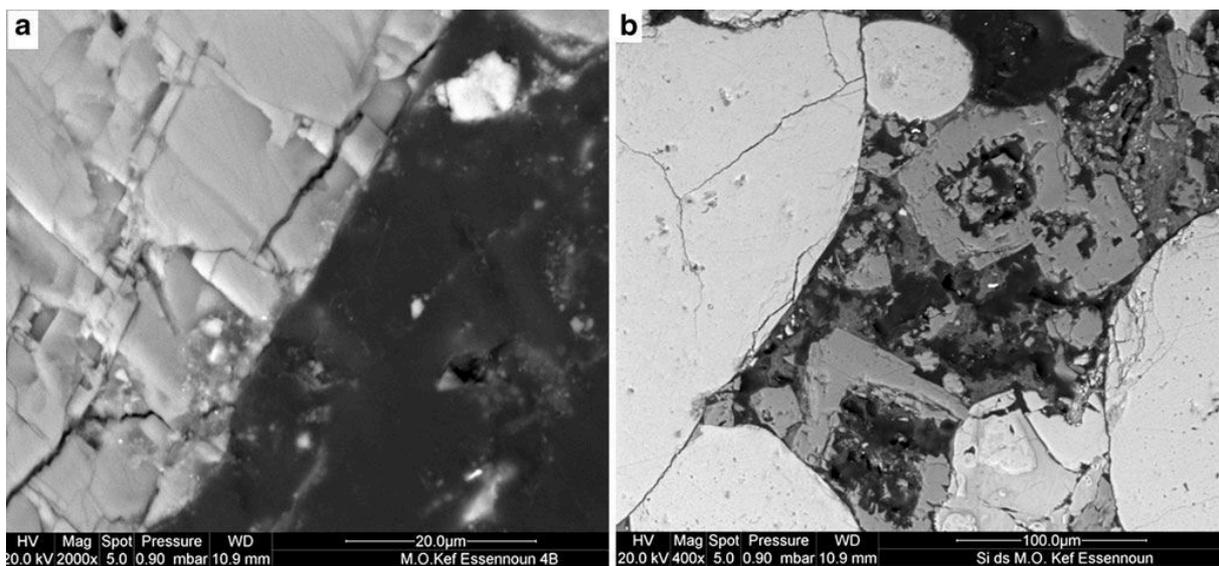


Fig. 46 – Observation au MEB en mode ER de la MO dans le minerai de phosphate du gisement de Kef Essennoun (en couleur noir) : a- MO associée à la dolomite, b- M O associée à la silice

VI.4.2. Analyse par spectroscopie IRTF

L'attribution des bandes spectrales aux différents groupements ou fonctions chimiques repose sur une synthèse bibliographique des travaux des auteurs mentionnés dans le tableau 3. Dans l'ensemble des spectres obtenus. Deux grandes familles de fonctions ont été distinguées :

- La famille des groupements aliphatiques ;
- La famille des fonctions oxygénées.

A ces bandes fondamentales viennent s'ajouter d'autres bandes propres à certaines fonctions présentes dans certains échantillons, fournissant une "empreinte digitale" de ceux-ci.

Les quatre spectres IR (Fig. 47) présentent une bande intense située vers 3400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations OH des groupements phénol, alcool et carboxyle (Painter et al., 1980). La bande OH des H liés à des acides carboxyliques, à 2500 cm^{-1} , s'observe également (Landais et al., 1984 ; 1993). La présence de fonction carboxyle est confirmée par l'adsorption à 1722 cm^{-1} , correspond bien à l'élongation de la liaison C=O du groupement COO⁻. La famille aliphatique est caractérisée par la bande d'absorption de vibration de la liaison C-H dans le domaine $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (Benkhedda et al., 1992), alors que le groupement CH₃ est observé proche de pics 2920 et 2850 cm^{-1} . Une deuxième bande témoignant la présence de la famille aliphatique est située entre 1390 et 1375 cm^{-1} .

Trois bandes liées aux vibrations de l'ion PO₄³⁻ ont été aussi identifiées : la première dans la région $2200\text{-}1900$ sous forme de pic à $2002,24\text{ cm}^{-1}$ en spectre 1 ; $1997,40\text{ cm}^{-1}$ en spectre 2 et proche de 1996 cm^{-1} en spectres 3 et 4. La deuxième bande dans la région $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ où les pics majeurs sont respectivement à $1053,24\text{ cm}^{-1}$ pour le spectre 1, proche de 1071 cm^{-1} pour les spectres 2 et 3 et à $1101,89\text{ cm}^{-1}$ pour le spectre 4. La troisième bande est située entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ avec des pics à 580 , $596,10$ et à $471,94\text{ cm}^{-1}$.

CHAPITRE VI : Caractérisation géochimique des éléments en trace dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

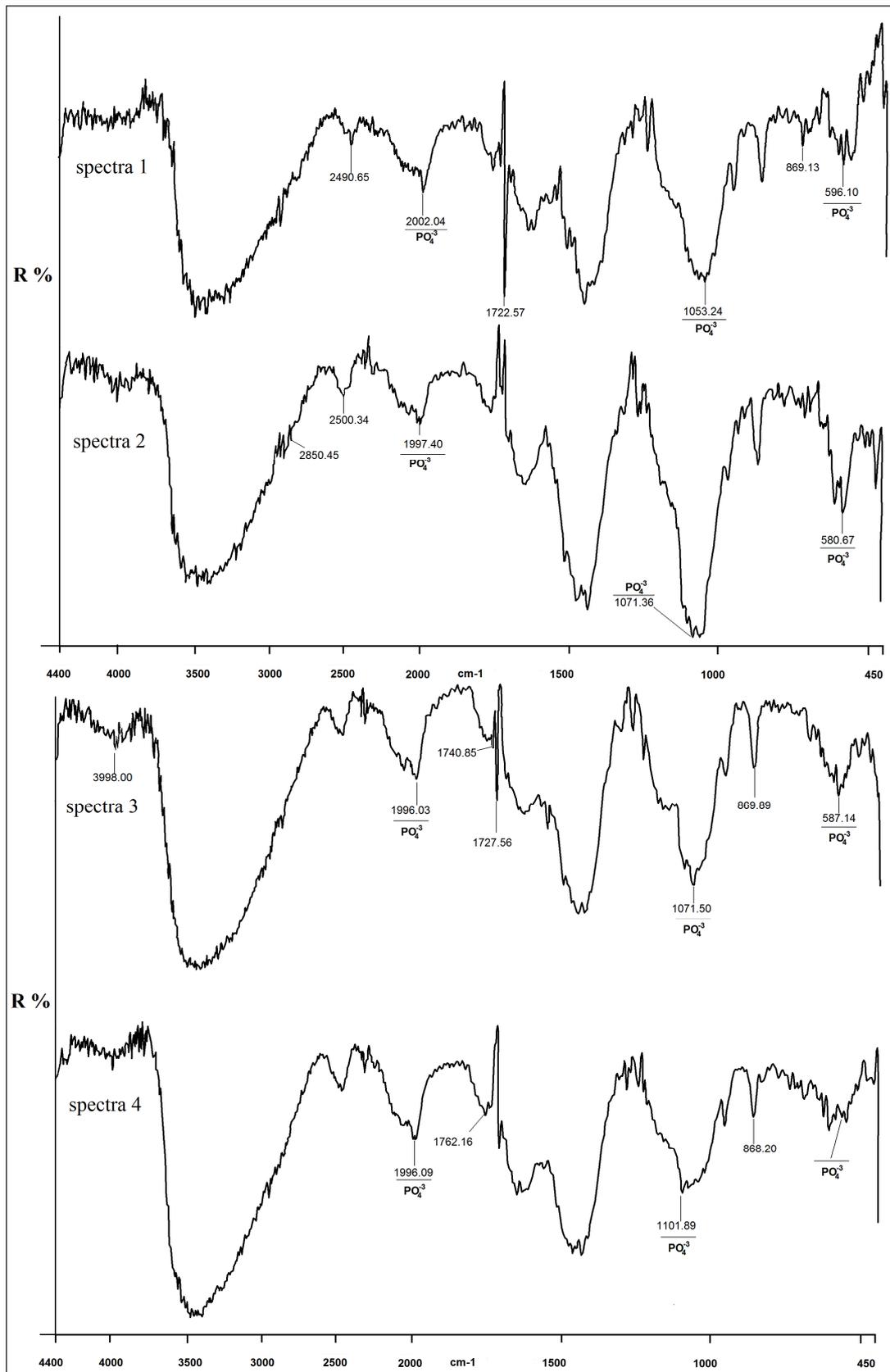


Fig. 47 - Spectres d'absorption IR des échantillons de phosphate - couche productive 'T' du gisement de Kef-Essennoun

VI.4.3. RMN ¹H en solution

Deux échantillons qui sont des grains de phosphates (pellets) ont été analysés en RMN ¹H en solution. La RMN en solution nécessitant une solubilisation complète des composés à analyser, par le choix du solvant approprié. Deux types de solvants ont été utilisés : le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le C5D5N (la pyridine).

Les enregistrements obtenus, en RMN ¹H en solution, à partir des deux échantillons, sont présentés dans les figures 47 et 48. Selon le type de solvant utilisé, on distingue :

- **Pour le DMSO (Fig. 48):**

- ✓ la présence de deux pics majeurs, respectivement à 2,490 et à 3,344 ppm. Le premier correspond aux protons du diméthylsulfoxyde (DMSO), utilisé ici comme solvant. Le second pic est associé à l'eau restant intimement liée à la matière organique.
- ✓ le domaine, situé entre 1,8 et 3,0 ppm est, souvent, le siège de nombreux petits pics. Nous y distinguons les pics suivants : 2,480 ppm, 2,485 ppm, 2,490 ppm, 2,494 ppm, 2,499 ppm. Ces pics sont habituellement attribués aux protons des groupements -CH₂ et -CH₃ des chaînes aliphatiques (Dereppe et al., 1980; Hatcher et al., 1980; Gillam et Wilson, 1985; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006).
- ✓ un deuxième domaine du spectre, situé entre 3 et 6 ppm, ne montre, – et occasionnellement –, qu'un seul pic à 3,332. Cette région enregistre la résonance des protons des alcools et des éthers ainsi que des protons associés aux carbones liés à des hétéroatomes (O, N), en particulier dans les glucides et les acides aminés (Dereppe et al., 1980; Hatcher et al., 1980a; Kim et al., 2006).

- **Pour la pyridine :** (Fig. 49)

Nous distinguons la présence des quatre pics majeurs, respectivement un pic à 5,011 qui correspond à l'eau liée à la matière organique et les pics 7,190 ppm, 7,555 ppm et 8,712 ppm, ces trois pics correspondent aux protons du solvant C5D5N (la pyridine).

En plus de ces pics propres au solvant et à H₂O, les pics suivants ont été enregistrés :

- ✓ le domaine situé entre 0 et 1,8 ppm, correspondant aux protons aliphatiques des groupes méthyles et méthylènes (Hatcher, 1980 ; Gillam et Wilson, 1985; Tao et al., 1999; Kim et Yu, 2005; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006). Ce domaine est celui où s'individualisent deux pics, situés respectivement à 0,856 ppm, et 1,265 ppm. Ces pics correspondent respectivement aux protons des groupes méthyles et méthylènes des chaînes aliphatiques (Hatcher, 1980; Ruggiero et al., 1980; Dai et al., 2006).
- ✓ Un deuxième domaine, situé entre 1,8 et 3,0 ppm où nous distinguons un seul pic à 2,076 ppm, résonne les protons des fonctions esters CH₃-CO-. (Dereppe et al., 1980; Hatcher et al., 1980; Gillam et Wilson, 1985; Dai et al., 2006; Kim et al., 2006).

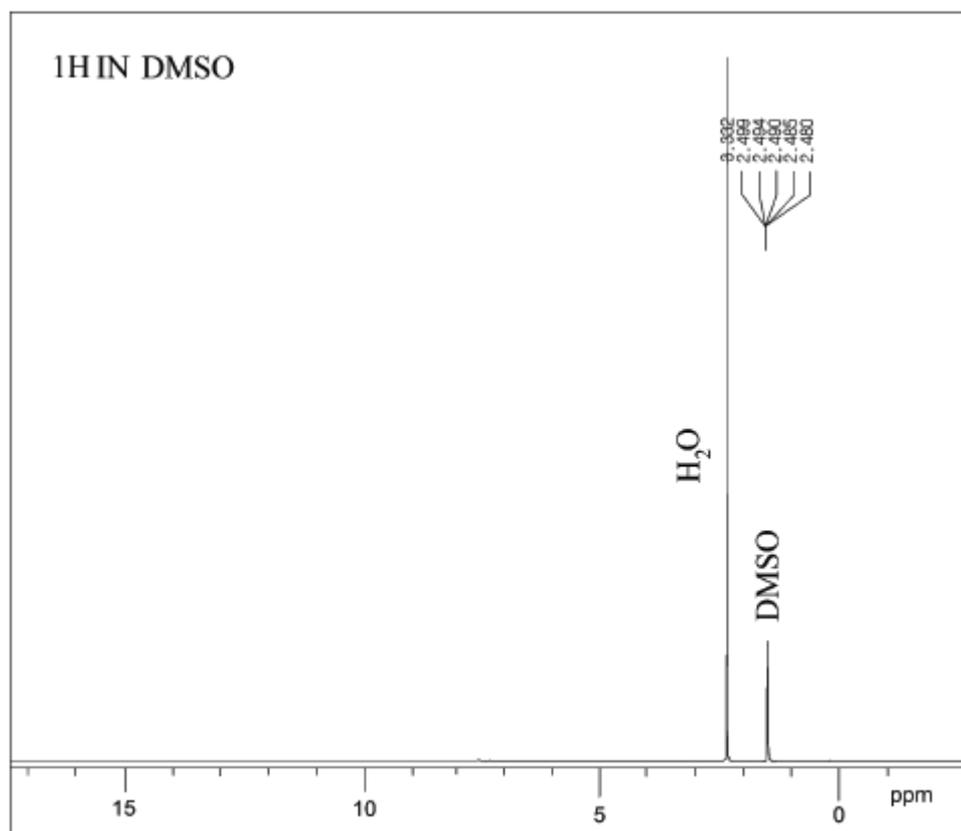


Fig. 48 - Spectre de RMN ¹H d'un échantillon de la couche productive 'I' du gisement de Kef-Essennoun dans le DMSO

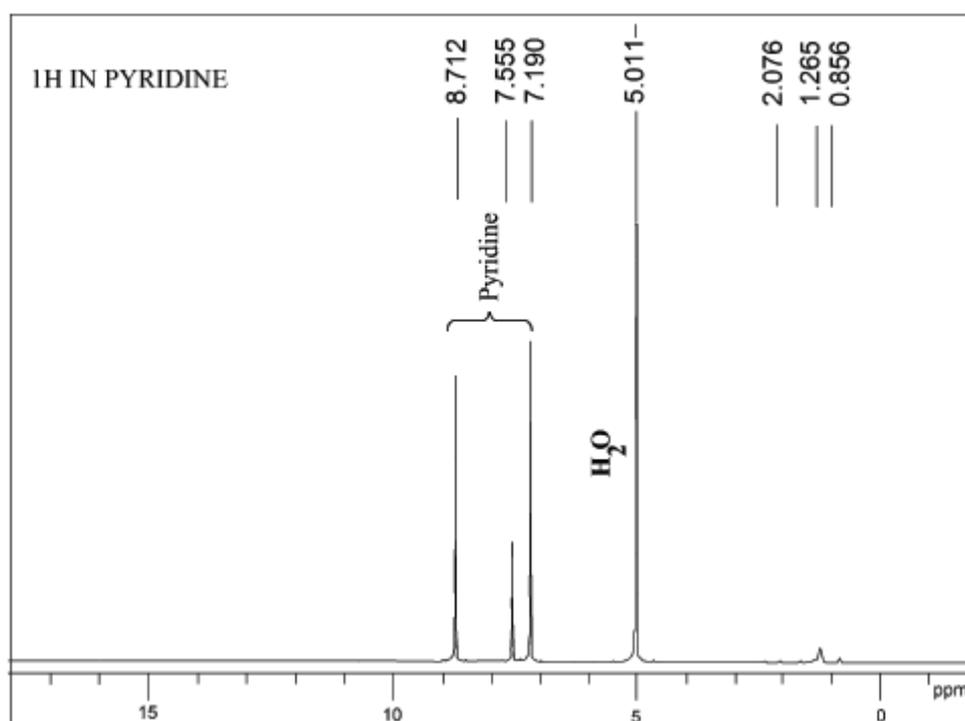


Fig. 49 - Spectre de RMN ¹H d'un échantillon de la couche productive 'I' du gisement de Kef-Essennoun dans la pyridine

- **Interprétations des spectres**

Les deux spectres montrent :

- ✓ Pour le DMSO : l'existence des fonctions des $-CH_2$ et $-CH_3$ des carbones _ des cycles aromatiques et des groupes proches des carboxyles et carbonyles, ainsi que des alcools et des éthers ainsi que des protons associés aux carbones liés à des hétéroatomes (O, N), en particulier dans les glucides et les acides aminés ;
- ✓ Pour la pyridine : l'existence des groupes méthyles et méthylènes des chaînes aliphatiques et des fonctions esters CH_3-CO .

D'après les résultats de l'IRTF et de RMN, on conclut que la MO est de nature humique. Sa conservation sous forme humique est justifiée par les conditions de diagenèse de la matière phosphatée, qui se déroulent sous des faibles températures (inférieur à $70^\circ C$).

VI.4.4. Lien entre la nature de l'exogangue et le degré d'oxydation de la MO

La composition chimique de la matière organique a été analysée par la microsonde électronique couplée au système EDXA, dont 16 spectres ont été réalisés ; neuf (09) spectres pour la MO dans les pellets et sept (07) spectres pour la MO dans l'exogangue (Tableau. 32).

Les analyses spectrales donnent les teneurs totales des éléments chimiques ; le carbone total (C) englobe le carbone organique (C-org.) et le carbone minéral (C-min.). De même, l'oxygène total (O) comprend l'oxygène minéral (O-min.) et l'oxygène organique (O-org.).

Afin de déterminer le rapport O/C organique (O/C org.), les teneurs en O-org. et C-org. ont été calculées pour chaque spectre.

VI.4.4.1. Méthode de calcul de la teneur en carbone organique

Les spectres d'analyse de la MO (Tableau. 32) dans les pellets (spectre 1 à 9) montrent que le rapport Ca/P varie de 1,66 à 1,89 qui est supérieur à celui d'un fluorapatite standard (1,67), ce qui indique la substitution de PO_4^{3-} par d'autres anions comme SiO_4^{3-} , CO_3^{2-} et

SO_4^{3-} , et Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} dans la formule de la francolite. Ces substitutions ont été prises en considération. Le rapport $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ est d'environ 0,3 (Slansky, 1980) dans le réseau d'apatite.

L'O-min. est lié à la matière phosphatée en formant la francolite, à la silice sous forme de silicate (SiO_2), et à Al et Mo sous forme d'oxyde (Al_2O_3 , MoO_2). Le C-min. est le carbone lié à l'anion de CO_3^{2-} .

Dans la matrice, qui est de nature carbonatée (dolomite : $((\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2)$ ou carbonatée siliceuse, l'élément Al est considéré sous forme d'oxyde (Al_2O_3), P sous forme d'anion (PO_4^{3-}) et Si sous forme de silicate (SiO_2).

La procédure de calcul suivie est la suivante :

- Pour la matière phosphatée (pellets) :
 - O-min. = $2,4(\text{Ca}+\text{Mg}) + 2\text{Si} + 1,5\text{Al} + 2\text{Mo}$
 - C-min. = $0,3\text{P}$
- Pour la matrice:
 - O-min. = $3(\text{Ca}+\text{Mg}) + 2\text{Si} + 1,5\text{Al} + 4\text{P}$
 - C-min. = $\text{Ca}+\text{Mg}$
- Pour la matière phosphatée et la matrice:
 - O-org. = $\text{O} - \text{O-min.}$
 - C-org. = $\text{C} - \text{C-min.}$
 - Donc : $\text{O/C org.} = \text{O-org./C-org.}$

VI.4.4.2. Résultats obtenus

Les résultats d'analyse des spectres 10 à 16 (Tableau. 33) montrent l'existence de deux types de gangue ; une gangue carbonatée correspond aux spectres 10, 12, 14, et 15, et une gangue carbonatée siliceuse correspond aux spectres 11, 13 et 16.

CHAPITRE VI : Caractérisation géochimique des éléments en trace dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

Le rapport O/C org. varie de 0,23 à 0,67 dans les pellets. Il varie de 0,39 à 1,08 dans la gangue carbonatée siliceuse avec une moyenne de 0,72, et plus fort dans l'exogangue carbonatée avec une moyenne de 1,34.

L'étude de corrélation entre le rapport O/C org. et les teneurs en P et en Ca des pellets d'une part, et le rapport O/C org. et les teneurs en Ca et en Si de l'exogangue d'autre part, montre que :

- le rapport O/C org. augmente avec les teneurs en P (Fig. 49) et en Ca (Fig. 50) de la matière phosphatée dans les pellets et avec la teneur en Ca de l'exogangue (Fig. 51) ;
- le rapport O/C org. diminue avec les teneurs en Si de l'exogangue (Fig. 52).

Ces résultats indiquent que l'oxydation de la MO augmente avec le degré de phosphatisation des pellets et beaucoup plus avec le degré de carbonatation de l'exogangue carbonatée ; elle diminue avec le taux de silicification dans l'exogangue.

L'oxydation est plus importante dans l'exogangue qu'à l'intérieure des pellets, mais beaucoup plus dans l'exogangue carbonatée. Ce qui signifie que les pellets et l'exogangue carbonatée siliceuse constituent un environnement conservateur fermé. Le rapport O/C org. des pellets est proche à celui de la MO (acide fulvique) d'origine marine (Debyser et Gadel, 1977). Ses valeurs sont proches à celles qui ont été enregistrées au gisement de Ras-Draâ du bassin phosphaté de Gafsa-Metlaoui en Tunisie (Ben Hassen, 2008) et supérieures à celles enregistrées dans le bassin phosphaté d'Oulad Abdoun et les schistes pétroliers du bassin de Timahdit en Maroc (Benalioulhaj, 1989).

CHAPITRE VI : Caractérisation géochimique des éléments en trace dans les minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun

Tableau. 33 — Analyse élémentaire de la MO des phosphates du gisement de Kef Essennoun sur une lame polie par microsonde électronique couplée au système EDXA (en % atome)

| Spectre | MO dans les pellets | | | | | | | | | MO dans l'exogangue | | | | | | |
|-----------------|---------------------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| | SP1 | SP2 | SP3 | SP4 | SP5 | SP6 | SP7 | SP8 | SP9 | SP10 | SP11 | SP12 | SP13 | SP14 | SP15 | SP16 |
| C | 46.21 | 30.29 | 34.83 | 45.34 | 43.68 | 66.63 | 68.78 | 41.84 | 30.68 | 29.31 | 37.68 | 27.83 | 59.49 | 42.61 | 38.39 | 45.05 |
| O | 38.13 | 48.42 | 45.35 | 37.63 | 38.91 | 26.2 | 24.82 | 41.34 | 47.51 | 58.26 | 50.71 | 59.4 | 34.46 | 55.8 | 59.85 | 52.68 |
| Na | 0.48 | 0.99 | 0.75 | 0.59 | 0.85 | 0.25 | 0.21 | 0.47 | 0.74 | - | - | - | 0.08 | 0.55 | 0.66 | 0.33 |
| Mg | 0.56 | - | 0.34 | 0.26 | 0.27 | 0.11 | 0.16 | 0.26 | 0.42 | 6.48 | 3.73 | 7.07 | 0.26 | - | - | 0.28 |
| Al | 0.32 | - | - | 0.13 | 0.1 | 0.15 | 0.11 | 0.12 | 0.17 | 0.58 | 0.71 | - | 0.61 | - | - | - |
| Si | 1.3 | 0.44 | 0.43 | 0.4 | 0.34 | 0.31 | 0.4 | 0.44 | 0.59 | 0.21 | 4 | 0.2 | 4.55 | 0.2 | 0.14 | 1.56 |
| P | 4.27 | 7.03 | 6.45 | 4.92 | 5.76 | 2.12 | 1.79 | 5.11 | 6.92 | - | - | - | 0.04 | 0.66 | 0.66 | 0.06 |
| S | 0.44 | 0.83 | 0.72 | - | - | - | - | - | 0.53 | - | - | - | - | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| Cl | 0.16 | - | - | 0.1 | 0.14 | 0.43 | 0.35 | 0.05 | - | - | - | - | 0.29 | - | - | - |
| Ca | 8.06 | 11.99 | 11.14 | 9.32 | 9.57 | 3.79 | 3.22 | 9.52 | 12.22 | 5.15 | 3.17 | 5.49 | 0.22 | 0.13 | 0.24 | 0.03 |
| Zr | - | - | - | 0.39 | 0.06 | - | - | 0.3 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mo | - | - | - | 0.63 | - | - | 0.15 | 0.47 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Te | - | - | - | 0.3 | 0.34 | - | - | - | 0.21 | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe | 0.07 | - | - | - | - | - | - | 0.07 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 100 | 99.99 | 100.01 | 100.01 | 100.02 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 100 | 99.99 | 100 | 100.00 | 99.99 | 100.00 |
| Ca/P | 1.89 | 1.71 | 1.73 | 1.89 | 1.66 | 1.79 | 1.8 | 1.86 | 1.77 | - | - | - | 5.50 | 0.20 | 0.36 | 0.50 |
| O-min | 23.77 | 29.66 | 28.41 | 25.25 | 24.45 | 10.21 | 9.38 | 25.47 | 31.77 | 36.18 | 29.77 | 38.08 | 11.62 | 3.43 | 3.64 | 4.29 |
| O-org. | 14.36 | 18.76 | 16.94 | 12.38 | 14.46 | 16.00 | 15.44 | 15.87 | 15.74 | 33.71 | 16.95 | 33.68 | 18.92 | 51.97 | 55.87 | 46.79 |
| C-min | 1.28 | 2.11 | 1.94 | 1.48 | 1.73 | 0.64 | 0.54 | 1.53 | 2.08 | 11.63 | 6.90 | 12.56 | 0.48 | 0.13 | 0.24 | 0.31 |
| C-org. | 44.93 | 28.18 | 32.90 | 43.86 | 41.95 | 65.99 | 68.24 | 40.31 | 28.60 | 17.68 | 30.78 | 15.27 | 59.01 | 42.48 | 38.15 | 44.74 |
| O/C org. | 0.32 | 0.67 | 0.51 | 0.28 | 0.34 | 0.24 | 0.23 | 0.39 | 0.55 | 1.25 | 0.68 | 1.40 | 0.39 | 1.23 | 1.47 | 1.08 |

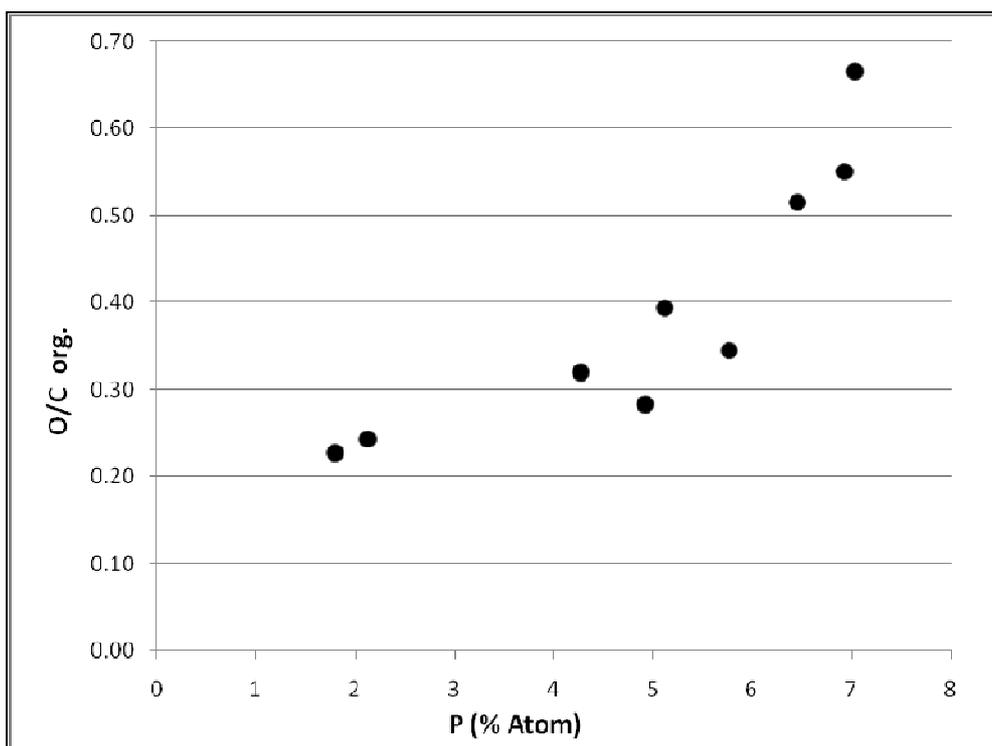


Fig. 50 - Corrélation du rapport O/C org. avec les teneurs en P des pellets

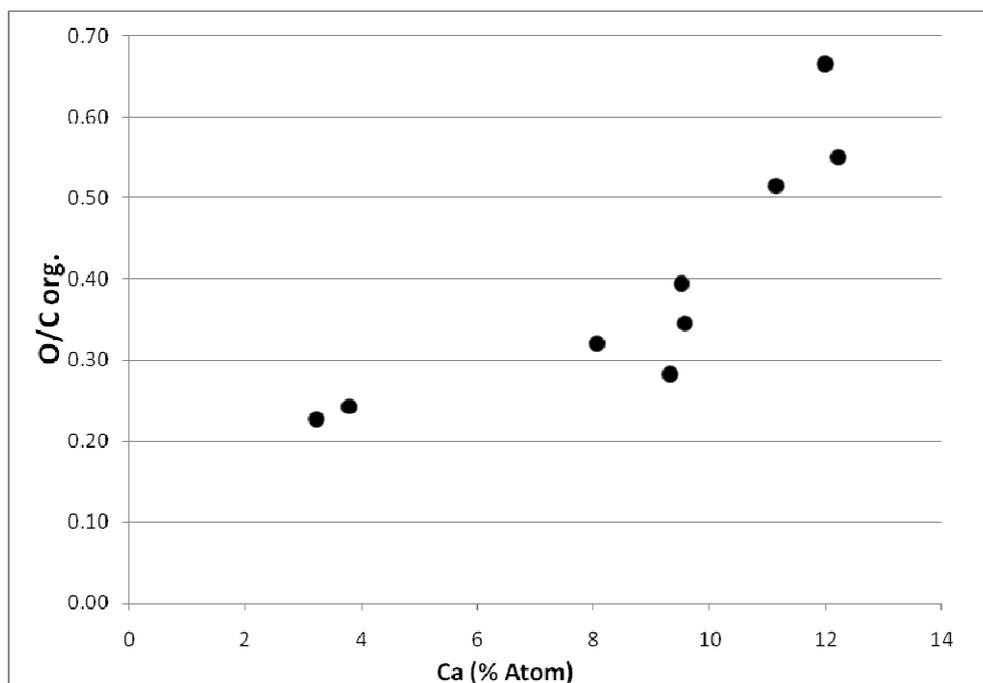


Fig. 51 - Corrélation du rapport O/C org. avec les teneurs en Ca des pellets

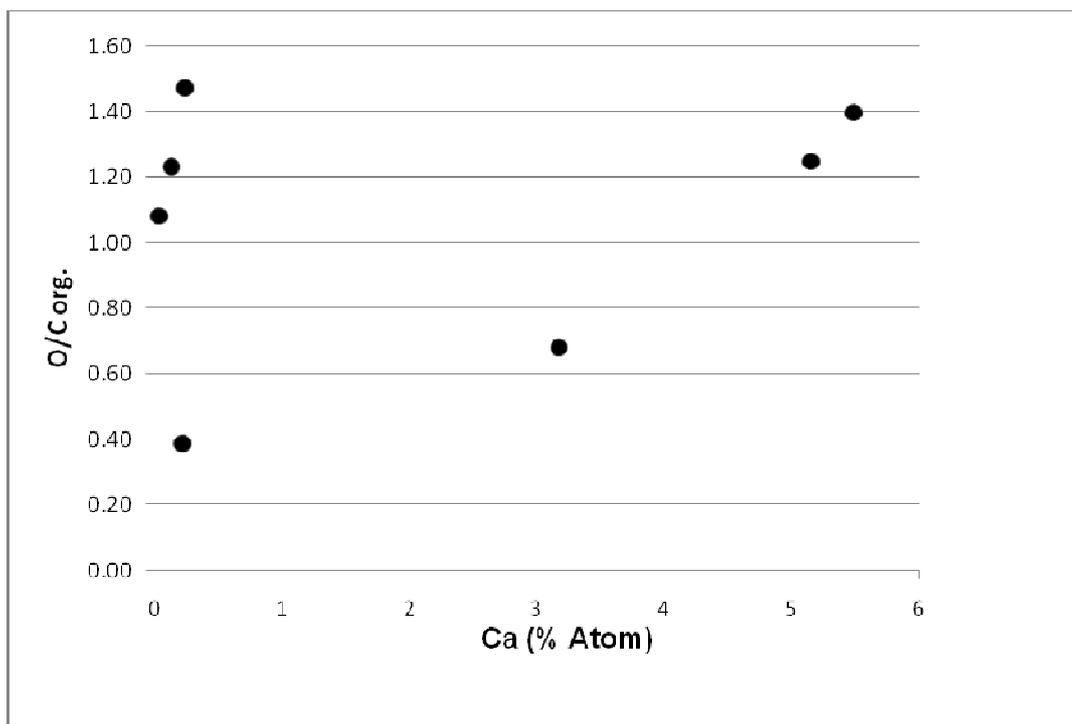


Fig. 52 - Corrélation du rapport O/C org. avec les teneurs en Ca de l'exogangue carbonatée

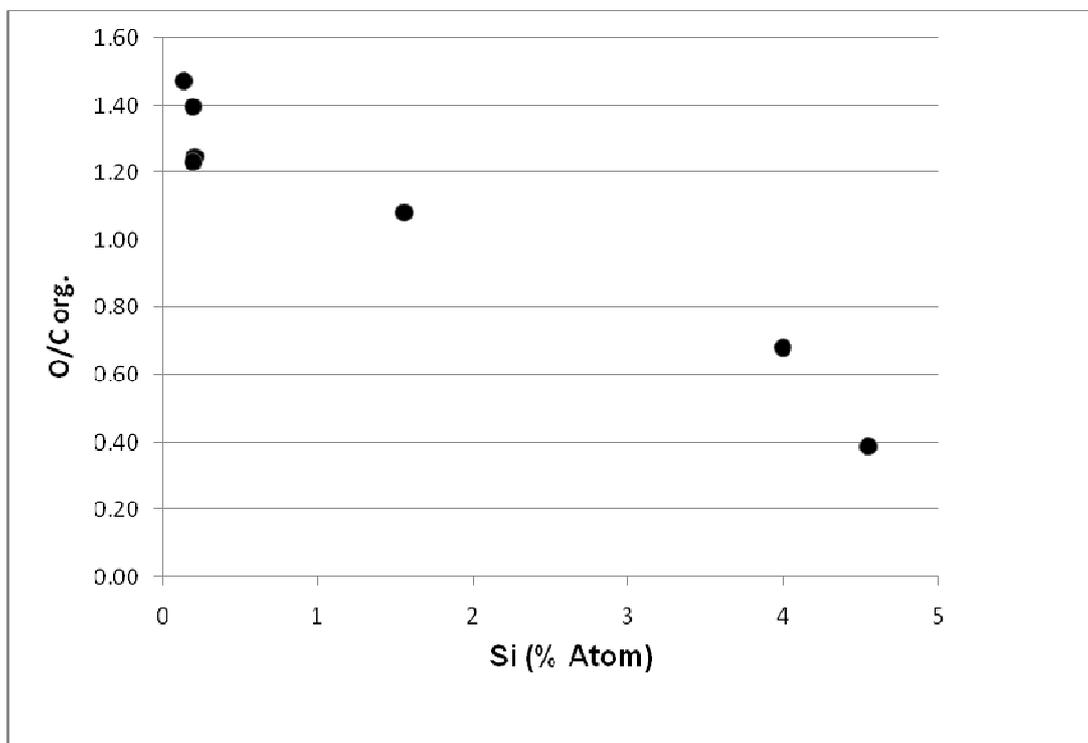


Fig. 53- Corrélation du rapport O/C org. avec les teneurs en Si de l'exogangue

L'oxydation à l'intérieure des pellets n'a pas indiqué une différence significative entre les phosphates de Dj. Onk et les phosphates tunisien, car la MO à l'intérieure des pellets est conservée et n'est pas exposée aux modifications des conditions de milieu.

À l'échelle des pores, où les fluides interstitiels se manifestent, la solubilité des carbonates et de la silice est fortement affectée par le pH. La solubilité de la silice augmente avec l'augmentation de pH, alors que celle des carbonates diminue (Selley, 2000). Pour ceci, l'oxydation sera importante dans un environnement alcalin que dans un environnement acide, parce que quand l'environnement est acide (précipitation de silice), il est enrichi en protons. L'oxygène a plus haute affinité de s'associer avec les protons que d'oxyder la MO. La MO, dans l'exogangue du minerai de Kef Essennoun, est plus oxydée que celle qui se trouve dans l'exogangue des minerais du gisement de Ras-Draâ. Cela est expliqué par le paléo-environnement des deux gisements. Le gisement de Kef Essennoun a évolué sous un petit profond d'eau de mer, avec une exogangue carbonatée et argileuse, ce qui indique un environnement oxiq, alors que le gisement de Ras-Draâ a été formé dans une grande dépression semi-fermée où les communications avec la mer ouverte sont moins directes et qui ont été interrompues. La dynamique de courants dans cette dépression a encouragé le développement des conditions oxiqes à anoxiqes (Sassi, 1974).

VI.4.5. Conclusion

L'oxydation de la MO liée aux phosphates du gisement de Kef Essennoun est relativement faible dans les pellets et l'exogangue siliceuse. Elle est fortement oxydée dans la matrice carbonatée, ce qui suggère que les pellets et la matrice siliceuse présentent un environnement fermé. Le degré d'oxydation montre une corrélation positive avec les teneurs en Ca et en P des pellets et les teneurs en Ca de l'exogangue. Il montre une corrélation négative avec les teneurs en Si de l'exogangue.

La MO a montré la présence de deux groupes chimiques majeurs : aliphatique et oxygénée. La forte présence du groupe aliphatique révèle que la MO n'a pas été développée au huile, mais restée conservée sous forme humique. L'évolution de la MO et sa conservation sous forme humique sont contrôlées par un ensemble de processus biogéochimiques qui déroulent dans des basses températures, aux alentours de 50°C à 60°C, menées à la formation des composés humiques (Ben Hassen, 2008).

CHAPITRE VII : VALORISATION DES MINERAIS DE PHOSPHATE DU GISEMENT DE KEF ESSENNOUN

VII.1. Généralités sur les méthodes d'enrichissement des phosphates

Le but de traitement des minerais phosphatés est de les enrichir en P_2O_5 et d'éliminer la gangue et certains éléments nuisibles tels que les métaux lourds et la matière organique. La technologie de base pour le traitement de ces minerais est constituée de deux étapes : La libération et la séparation. La libération est habituellement effectuée par réduction de la taille des minerais par attrition pour obtenir des particules libres de l'exogangue. Afin de les séparer, l'une des méthodes suivantes est utilisée : calcination (Blazy et Bouhaouss, 2005 ; Henin et Lectard, 1983 ; Henin et Pinoncely, 1986), flottation (Al-Fariss et al., 1991 ; Abouzeid, 2008) et lavage avec des acides dilués (Gharabaghi et al., 2010). Le choix d'un schéma de traitement repose sur le type de minerai et le degré d'enrichissement projeté, ainsi que l'élimination de certains éléments nuisibles ou toxiques.

VII.1.1. Enrichissement par classement granulométrique

Cette technique est basée sur la différence de friabilité entre la matière phosphatée et la gangue à laquelle est associée (gangue carbonatée, siliceuse). Dans la plus part des cas, la matière phosphatée est friable alors que la gangue est dure. Par broyage et criblage, la fraction fine sera riche en matière phosphatée, cependant un taux élevé riche en P_2O_5 sera perdu dans la fraction grossière. Le dépoussiérage doit être appliqué pour éliminer la fraction plus fine riche en argile (Abouzeid, 2008).

VII.1.2. Enrichissement par attrition et déschlammage

Cette technique peut utilisée lorsque:

- La gangue est constituée essentiellement des grains grossiers siliceux. La matière phosphatée est séparée par criblage humide.
- La gangue est constituée essentiellement des argiles. Les argiles sont caractérisées par leur taille fine et leur faible liaison aux pellets phosphatés. Elles pourraient être enlevées par attrition dans l'eau et le déschlammage par les hydrocyclones, ou par un atelier de dépoussiérage.

Les hydrocyclones ont pour but l'élimination des argiles et des particules fines. L'hydrocyclone est alimenté tangentiellement. Les particules les plus denses et plus lourdes suivent, dans leur mouvement en spirale, la paroi du cyclone et qui seront déchargées par la base de sous-verse dont l'ouverture est réglable. Les particules fines se déplacent sur les spirales de rayons plus petits qui sont entraînées par le courant du liquide en haut vers l'orifice de sur-verse : débordement. La sur-verse des hydrocyclones se dirige vers les épaisseurs où se fait la récupération de l'eau et la décantation de la boue. La sous-verse (phosphate) se dirige vers les essoreuses où se fait l'égouttage du produit (diminution de l'humidité).

Le principe d'un atelier de dépoussiérage pour l'enrichissement du produit issu de la préparation mécanique est le traitement par voie physico-mécanique notamment :

- Séchage: dans des fours à lits fluidisés pour ramener l'humidité de 9% à 1%;
- Broyage à impact: pour libérer la matière apatitique;
- Sélection pneumatique pour éliminer les fines pauvres en TPL;
- Criblage par cribles à résonance pour éliminer la fraction grossière pauvre en TPL.

VII.1.3. Séparation par gravité

Cette technique est utilisée pour des minerais riches et friables où le taux de l'exogangue sableux est généralement faible, avec des grains grossiers. Une étape de lavage et de déschlammage doit être réalisée avant d'effectuer la séparation gravimétrique. Dans le

cas général, cette méthode d'enrichissement est effectuée conjointement avec l'enrichissement par flottation.

VII.1.4. Enrichissement par flottation

Plus de 60% des phosphates produits dans le monde sont traités par flottation qui peut être appliquée à des minerais siliceux ou à des minerais carbonatés.

VII.1.4.1. Minerais à exogangue siliceuse

La flottation joue un rôle prédominant pour le traitement des minerais silicatés, parce que c'est la méthode la plus économique pour séparer le sable et d'autres impuretés contenues dans le minerai (Ciccu et al., 1972 ; Al-Fariss et al., 1992 ; Hammoud et al., 1977. Abouzeid et al., 1996 ; Abouzeid, 2008 ; Gu, 2002). Deux modes de flottation peuvent être utilisés : la flottation ionique et la flottation de précipité. Pour la flottation ionique, un ion tensioactif (collecteur) sera introduit dans la solution pour former avec l'ion à flotter un complexe soluble ou sous forme de précipité. Ensuite, en faisant passer à travers la solution un flux de bulles de gaz ascendantes (air, azote...), le composé « ion à flotter-collecteur », qui est hydrophobe, s'adsorbe sur les bulles et remonte à la surface où il est recueilli dans les mousses sous forme solide. Dans la flottation de précipité, l'ion à séparer est d'abord précipité par un agent de précipitation inorganique ou organique non tensioactif. Le précipité obtenu est hydrophile et la flottation se fait alors en ajoutant, dans la solution, un collecteur. Celui-ci va s'adsorber à la surface du précipité pour le rendre hydrophobe et l'ensemble « précipité-collecteur » se fixe à la surface des bulles ascendantes qui traversent la solution pour être entraînées dans les mousses.

Typiquement, le minerai doit subir une phase de préparation avant d'entrer dans la chaîne de flottation. Il doit être lavé et déschlämmé (au moins à 38 µm). La fraction déschlämmée doit être criblée et séparée en deux fractions : une fraction fine (+38-212 µm) et

une fraction grossière (+212 μm). La fraction fine du minerai déjà lavée, est traitée habituellement dans des circuits séparés (Fig. 54). Deux étapes de flottation sont utilisées dans ces circuits où l'alimentation est soumise généralement à une flottation acide (les acides gras et le fuel-oil sont utilisés comme des collecteurs) pour séparer les phosphates de la plupart du sable. Le concentré est "brossé" par l'acide sulfurique pour enlever les acides gras et le fuel-oil. Le produit brossé est soumis à une flottation de nettoyage où les acides aminés sont utilisés comme des collecteurs pour flotter le sable. Cette étape de flottation est sensible aux impuretés dans l'eau, l'eau fraîche doit être utilisée au lieu d'eau recyclée; le circuit des acides gras utilise l'eau recyclée des bassins de décantations des argiles.

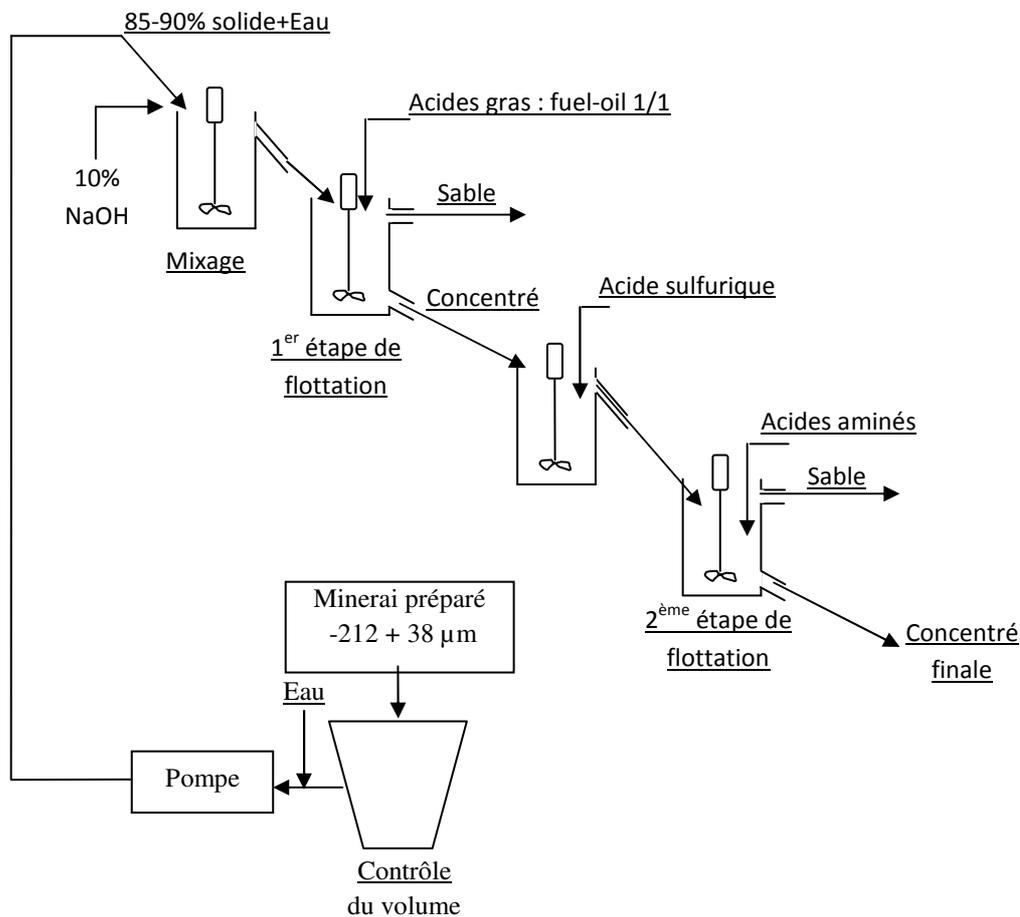


Fig. 54 - Schéma proposé pour l'enrichissement d'un minerai argilo-siliceux par flottation

La flottation de la fraction fine des phosphates présente très peu de difficultés et la récupération dépassant 90%. Elle est généralement atteinte en utilisant des cellules mécaniques conventionnelles. De l'autre côté, la récupération de la fraction grossière du phosphate est plus difficile et la flottation elle-même donne seulement des récupérations de 60% ou même moins. Dans le passé, les broyeurs à marteaux ont été utilisés pour la réduction de la dimension de la fraction grossière. Cependant, à cause du coût élevé de l'entretien et la perte de phosphates comme des fines, l'usage de ces broyeurs a été abandonné. Cependant, l'industrie a pris d'autres approches pour éviter le problème de basse flottabilité des particules grossières. Par exemple, l'usage d'appareils gravitationnels tel que les spirales, tables, laveurs à haute pression d'eau et convoyeurs à bande ont été modifié pour exécuter une " flottation de précipité " de la pulpe obtenue. Bien qu'un degré variable de succès soit obtenu avec ces méthodes qui doit être augmenté normalement par flottation de purification. De plus, quelques-uns de ces chaines exigent un entretien excessif; avec une capacité basse ou avec des hauts coûts de fonctionnement. Donc la performance est moins satisfaisante, et dans certains cas d'usage, elle est irrégulière.

Les basses flottabilités des particules grossières pourraient être dû au poids supplémentaire par unité de surface qui doit être soulevée à la surface (habituellement sous les conditions très turbulentes) et alors à transférer et a maintenir dans la couche de l'écume. Les facteurs tels que la densité du solide, la turbulence, la stabilité et la hauteur de la couche de l'écume, la ténacité de l'attachement de la particule-bulle, la profondeur de la colonne de l'eau, la viscosité de la couche de l'écume, et d'autres variables qui peuvent influencer ces facteurs indirectement et déterminent la flottabilité de particules grossières.

La différence dans la consommation des réactifs peut être attribuée à la fraction fine dans l'alimentation de la chaine de flottation depuis que le déschlammage est fait à 38 μm .

VII.1.4.2. Minerais à exogangue carbonatée

L'enrichissement des minerais phosphatés à exogangue carbonatée contenant la calcite et la dolomite par le processus de flottation est délicat à cause des ressemblances des propriétés physiques de l'apatite et des carbonates comme la densité, la taille et la forme des particules ainsi que le ressemblance des propriétés physico-chimiques des surfaces (Zhong et al, 1991 ; Elgillani et Abouzeid, 1993). Cette méthode implique une flottation inverse, qui emporte les minéraux carbonatés dans l'écume, en utilisant des collecteurs savonniers, pendant que les minéraux de l'apatite sont déprimés par un déprimeur dont le minerai concentré du phosphate soit récupéré en sous verse.

Plusieurs réactifs sont utilisés dans la flottation des minerais carbonatés (Zhong et al, 1991, Elgillani et Abouzeid, 1993 ; Abdel-Khalek, 2000) comme l'acide fluosilicique, les borates de sodium, l'acide lactique, biphosphate de sodium, l'acide phosphorique, l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), dihydrogène de phosphate de potassium (KH_2PO_4), l'acide sulfurique et l'acide ascorbique pour déprimer les minéraux phosphatés.

Dans un système de flottation constitué de l'apatite/carbonates/eau, les ions Ca^{+2} et HPO_4^{-2} seront formés. Les ions libres Ca^{2+} favorisent la formation de $CaHPO_4$ (Sumasundaran et Zhang, 1999). La flottation sélective des carbonates à partir des phosphates dans un média (environnement) acide peut être augmentée par la minimisation des ions libres de Ca^{2+} et l'augmentation des ions de HPO_4^{-2} dans le système (Abdel-Khalek, 2000). Quand le pH de la pulpe est conservé constant, l'ajout des sels (ou des acides) phosphatés augmente la concentration de $CaHPO_4$. Les ions de calcium libre provenant des minéraux carbonatés font précipiter une partie des ions phosphatés ajoutés dans le système, ce qui va diminuer la concentration de $CaHPO_4$ (Elgillani et Abouzeid, 1993, Elgillani, 1992). Abouzeid et al. (2009) ont montré que l'ajout de l'acide oxalique fait précipiter la plus grande partie du calcium dissout à partir des minéraux carbonatés. Le taux de précipitation dépend de la

concentration des ions d'oxalates et de calcium en même temps. La précipitation du calcium dissout par les ions d'oxalate, laisse la plus grande partie de phosphate ajouté (HPO_4^{-2}) disponible pour réagir avec l'apatite, ce qui donne une meilleure dépression de phosphate.

L'efficacité de flottation est affectée aussi par la taille des grains. Wilson et Ellis (1984) ont montré que la flottation d'un minerai carbonaté peut être efficace seulement si les grains phosphatés peuvent être largement libérés de la gangue dans une dimension relativement grossière. Dans le cas des minerais compacts, la libération est seulement complète si elle est accomplie avec un broyage extrêmement fin. Cependant, le produit partiellement libéré doit être utilisé en flottation pour éviter une perte due à la sélectivité résultant de broyage fin. Sous de telles conditions, les hautes concentrations ne seront pas atteintes. Ce type de minerais, broyer et cribler peut être enrichi seulement s'il y a une friabilité différentielle entre phosphates et carbonates. Cependant, la récupération dans ce cas peut être basse. Hignett et al. (1977) ont signalé pour que la flottation soit avantageuse, il faut l'appliquer pour des minerais qui contiennent des minéraux carbonatés bien cristallisés. Quand le minerai contient des carbonates tendres, les résultats de la flottation seront moins satisfaisants. C'est le cas pour les minerais de Dj. Onk où les cristaux des carbonates sont assez petits. Dans un tel cas, les phosphates ne seront libérés par broyage qu'à une réduction trop fine pour la flottation.

Des recherches étudiées les détails du mécanisme d'interaction entre les ions dans la phase liquide et les surfaces solides impliquent de difficultés dues à la présence d'impuretés. Un faible taux des impuretés dans le minerai a un effet marqué sur les propriétés de la surface de la calcite et l'apatite et aussi sur les réactions ioniques dans la phase liquide.

Le modèle thermodynamique, pour la flottation d'un minerai carbonaté dans un milieu acide, mis au point par Elgillani et Abouzeid (1993) montre que :

- l'intervalle du pH de 5,5–6 est le plus convenable dans lequel les carbonates peuvent être flottés à partir des minerais carbonatés ;
- La dépression de l'apatite est probablement en rapport avec son instabilité dans le milieu acide ;
- La concentration du complexe calcium/phosphate augmente avec la diminution du pH.
- L'effet nuisible de Ca^{++} , dérivé des carbonates, sur la flottation de minéraux de l'apatite est principalement dû à son effet sur la stabilisation d'apatites.
- L'addition de sulfate ou ions de l'oxalate peut aider à diminuer le Ca^{++} dans le système carbonate/apatite en se précipitant sous forme de sels du calcium ;
- L'addition des sels solubles de phosphate diminue la stabilité de l'apatite, et le maintenu déprimé ;
- Dans le cas de l'utilisation des solutions de, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_4 , KH_2PO_4 , la priorité de minéraux du phosphate déprimants a suivi l'ordre: $\text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$.

Un minerai carbonaté peut être traité par un schéma comprenant les étapes de broyage et de déschlammage avec deux circuits de flottation, un circuit pour la fraction fine (+30-150 μm) et un circuit pour la fraction grossière (+0,15 mm -2 mm).

VII.1.5. Digestion par des acides organiques

L'idée de traitement des minerais phosphatés par lessivage acide est basée sur le fait que la réactivité des minéraux présentent dans les phosphates n'est pas la même. Certains minéraux réagissent plus rapidement que d'autres. Ce phénomène peut être utilisé pour la sélection et la dissolution des minéraux carbonatés de l'exogangue (Malash, 2005).

L'utilisation d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) provoque la dissolution des carbonates ainsi que l'apatite (Ashraf, 2010). Les minéraux carbonatés peuvent être éliminés en lessivant les minerais phosphatés carbonatés par des acides organiques dilués tels que l'acide acétique, l'acide formique et l'acide citrique

(Abu-Eishah, 1991). Des restrictions doivent être prises en considération lors du choix de l'acide organique:

- L'acide choisi et sa concentration ne devraient pas avoir tendance à attaquer l'apatite ou le dissoudre en solution.
- Les produits lessivés devraient être séparés de l'apatite facilement.
- Le prix de l'acide organique doit être acceptable du point de vue économique du processus.

Sur cette base, l'acide acétique dilué apparaît le plus prometteur lessivant pour ce but (Abu-Eishah, 1991). Les réactions entre l'acide acétique et les carbonates du calcium et du magnésium peuvent être écrites comme suit :



Le dioxyde de carbone est libéré sous forme de gaz alors que l'acétate du calcium ou de magnésium est très soluble et peut être séparé par filtration du reste du phosphate solide.

Le schéma de traitement (Fig. 55) par l'acide formique proposé par Zafer (in Gharabaghi et al., 2010) montre les principales étapes de processus de digestion qui sont :

- Lessivage du minerai phosphaté par l'acide formique (dans le réacteur principal) : les carbonates seront dissouts en solution alors que la matière phosphatée libérée reste sous forme solide;
- Récupération de CO_2 et le stocker dans un réservoir ;
- La filtration du produit (dans le réacteur de filtration) ;
- Lavage de la matière d'apatite récupérée par l'eau sur des cribles permettant le passage des solutions de lavage ;
- Essorage du produit phosphaté et l'obtention du concentré final;

- Le filtrat provenant des solutions de lavage et du réacteur de filtration est dirigé vers le réacteur de récupération. Dans ce réacteur, l'acide sulfurique est ajouté, ce qui permet de récupérer l'acide formique et décanter les carbonates sous forme de sulfates de calcium ou de magnésium selon les deux réactions :

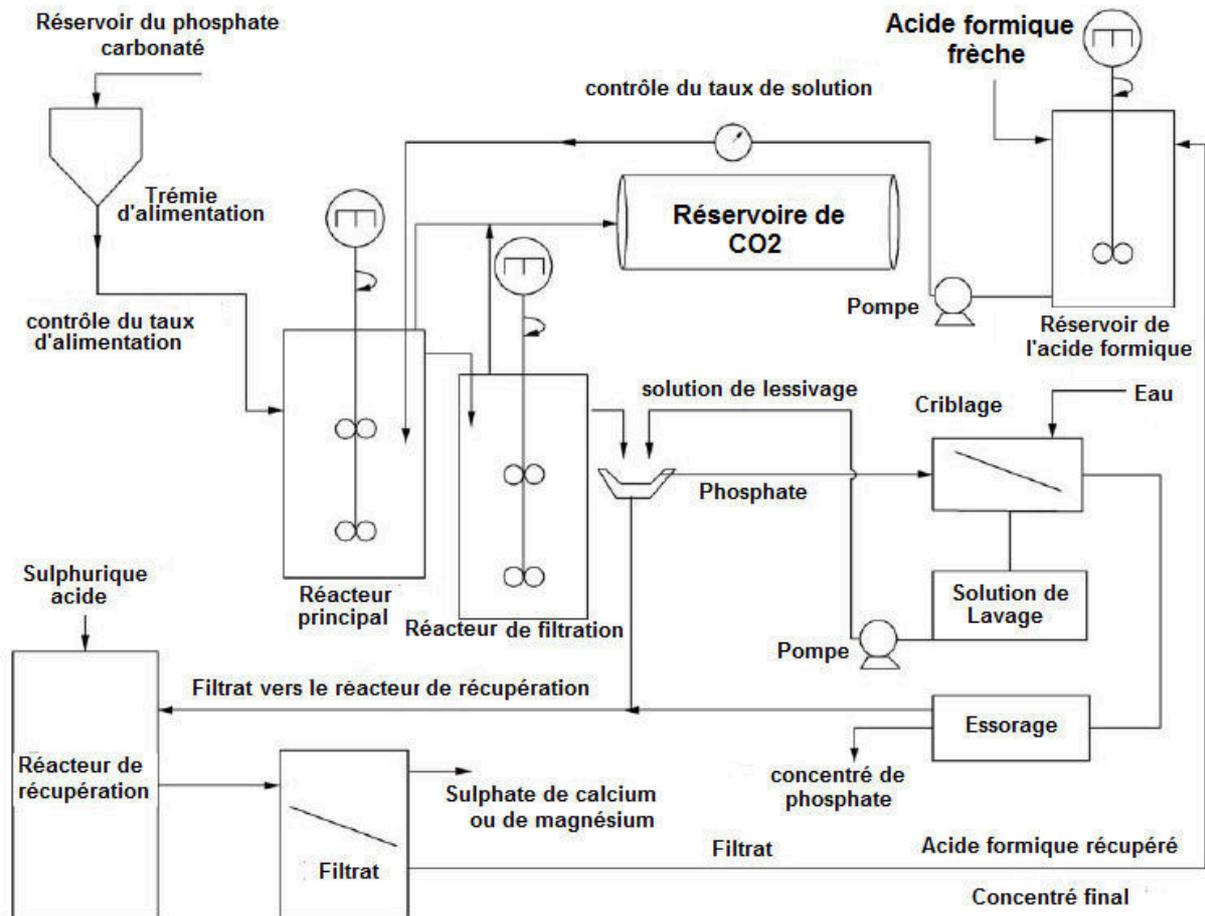


Fig. 55 – Schéma de digestion de minerai carbonaté par l'acide formique proposé par Zafar et al. (In Gharabaghi et al., 2010)

Cette méthode présente les avantages et les inconvénients suivants (Gharabaghi et al., 2010):

* Les avantages

- Très sélectif.

- Les installations de traitement par les acides organiques ont des coûts d'investissement bas ;
- La méthode a peu d'impact sur l'environnement ;
- Le lessivage n'affecte pas les minéraux d'apatite.
- Élimination complète des carbonates de la gangue ;
- les acides organiques peuvent être recyclés.
- La consommation de l'eau est la même que celle de traitement conventionnel ;
- Le produit final présente une bonne qualité et une pureté élevée ;
- Les sels des acides organiques sont solubles dans l'eau et sont facilement filtrés.

* Les inconvénients:

- Aspect économique n'est pas bien étudié ;
- Prix élevé des acides organiques.

VII.1.6. Calcination

La calcination est utilisée pour l'enrichissement des minerais carbonatés ainsi que l'élimination de la matière organique présente dans les phosphates. Le principe de ce processus est le chauffage du minerai à une haute température afin de décomposer le CaCO_3 et MgCO_3 à CaO , MgO et CO_2 gazeux. La dissociation thermique des carbonates est réalisée à des températures allant de 850 à 1000°C (Zafar et al., 1995 ; Abouzeid, 2008). C'est une réaction très endothermique qui exige une grande consommation du combustible.

Le processus de calcination est précédé par certaines étapes de préparation du minerai : broyage, criblage et peut avoir aussi la flottation. Une chaîne de calcination, comme celle qui se trouve au niveau de Dj. Onk, comprend les ateliers suivants :

A. Atelier de débouillage

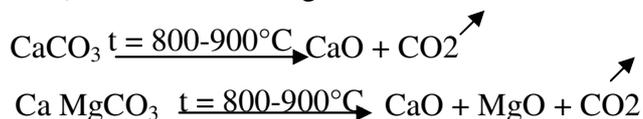
Cet atelier est destiné à réaliser un premier enrichissement, en éliminant les argiles, les silicates et la silice exogène ainsi que certains sels comme le gypse (éléments solubles).

L'opération de désilicification est importante pour la phase suivante qui est la calcination. En effet à haute température, la silice peut réagir avec le CaCO_3 et former un clinker qui est insoluble. Le produit ne peut donc pas être lavé. Pour le minerai T2, le débouillage s'opère par une coupure haute par des grilles courbes (+2 mm) et par une coupure basse par des hydrocyclones (<0,15 mm). Les étapes de débouillage sont :

- **Mise à la pulpe :** C'est le mélange du produit criblé avec de l'eau au niveau de doseurs, puis cette mise en pulpe passe dans les grilles courbes où se fait l'élimination des particules grossières qui sont considérées pauvres en P_2O_5 . Les particules séparées doivent être égouttées. Le passé des grilles courbes est acheminé vers le diviseur où se fait la répartition régulière du minerai (quartage), du diviseur à des packs et puis refoulé par une pompe vers les hydrocyclones.
- **Hydrocyclones :** Les hydrocyclones ont pour but l'élimination des argiles et des particules de diamètre inférieur à 150 μm . La sur-verse des hydrocyclones se dirige vers les épaisseurs où se fait la récupération de l'eau et la décantation de la boue. La sous-verse (concentré de phosphate) se dirige vers lesessoreuses où se fait l'égouttage du produit (diminution de l'humidité).

B. Atelier de calcination

C'est dans cet atelier où il s'effectue la dissociation des carbonates de l'exogangue et de l'endogangue en présence d'une haute température ($t^\circ = 800 - 900^\circ\text{C}$) (Baudit, 1988) selon la formule générale suivante:



Un four de calcination se divise en 03 compartiments :

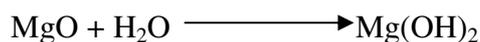
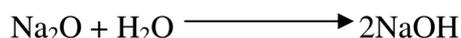
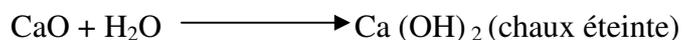
- 1 - Préchauffage à température de 260 – 300°C;
- 2 - Calcination à température de 800 - 900°C;

3 - Refroidissement.

A la sortie, le produit ressort à 300 - 400°C, il est immédiatement éteint à l'eau. Les fines chaudes recueillies aux cyclones, sont extraites au moyen d'un fluo-sel et tombent dans le réservoir qui reçoit le minerai calciné. La teneur en CO₂ à l'entrée qui est de 7-8% diminue jusqu'à 2-4% à la sortie.

C. Atelier de lavage

L'opération de lavage consiste à éliminer principalement les sels alcalins et les carbonates en présence d'eau; la transformation globale est :



En même temps, une séparation granulométrique s'effectue dans les cyclones hydrauliques pour éliminer les particules pauvres en TPL.

Une phase finale du lavage par des colonnes à plateaux se fait par l'eau fraîche. C'est un lavage à contre-courant, c'est-à-dire le courant de l'eau et celui de phosphate sont opposés. Le phosphate se met en sous-verse par un courant descendant, par contre l'eau de courant ascendant le fait monter en sur-verse et qui contient une petite quantité de chaux se dirige vers l'épaississeur où se fait la décantation, donc le but de cyclonage est l'élimination de la chaux et des matières nuisibles et la récupération de l'eau. La sous-verse se dirige vers l'essoreuse.

D. Atelier de séchage

L'humidité résiduelle est éliminée après l'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 et principal.

Le CaO et MgO, formés, sont éliminés comme des hydroxydes par le lavage du produit calciné dans l'eau. Le réactif chimique le plus commun pour rehausser le départ de

calcium et les hydroxydes du magnésium est le chlorure de l'ammonium, NH_4Cl (Ahmed, 1990 ; Gu, 2002).

VII.2. Enrichissement des minerais du gisement de Kef Essennoun

Duchatelle (1975) a montré que, pour le gisement de Djemi Djema, les tranches granulométriques inférieures à 0,08 mm et supérieures à 0,8 mm sont pauvres en P_2O_5 (< 20%) et seule donc la tranche +0,08 mm -0,8mm présente un intérêt économique – produit marchand - et qui est appelée aussi "tranche récupérable".

Pour le gisement de Kef Essennoun, l'étude de la distribution granulométrique a été faite pour les quatre types de minerais.

VII.2.1. Minerai à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1)

VII.2.1.1. Détermination de la fraction récupérable

Un échantillon du minerai T1 a subi une classification granulométrique. Pour chaque classe, la teneur en P_2O_5 et le taux pondéral ont été déterminés (Tableau 34). Il est à remarquer que la classe granulométrique + 2 mm est absente alors que la classe <0,05 mm représente seulement 3,80%. La fraction récupérable ayant des teneurs en P_2O_5 supérieures à 20% a été déterminée. Selon la variation des teneurs en P_2O_5 en fonction de la granulométrie, elle correspond à la classe +0,11 mm (Fig. 56) qui montre une teneur moyenne de 28,91%. Le rendement pondéral de cette classe est de 78% (Fig. 57) qui correspond au taux du rendement en produit marchand pour ce type de minerai.

Tableau. 34 – Taux et teneur en P_2O_5 des classes granulométriques du minerai T1

| Classe (mm) | Poids (g) | Taux (%) | Taux cumulé (%) | P_2O_5 (%) |
|--------------|-----------|----------|-----------------|----------------------------|
| < 0.050 | 33.33 | 3.80 | 3.80 | 11.6 |
| 0.05-0.125 | 100.86 | 11.50 | 15.30 | 15.9 |
| 0.125-0.25 | 298.27 | 34.01 | 49.32 | 29.8 |
| 0.25-0.5 | 340.94 | 38.88 | 88.20 | 29.6 |
| 0.5-1 | 46.60 | 5.31 | 93.51 | 24.2 |
| 1-2 | 56.88 | 6.49 | 100.00 | 24.0 |
| Total | 876.88 | 100.00 | | |

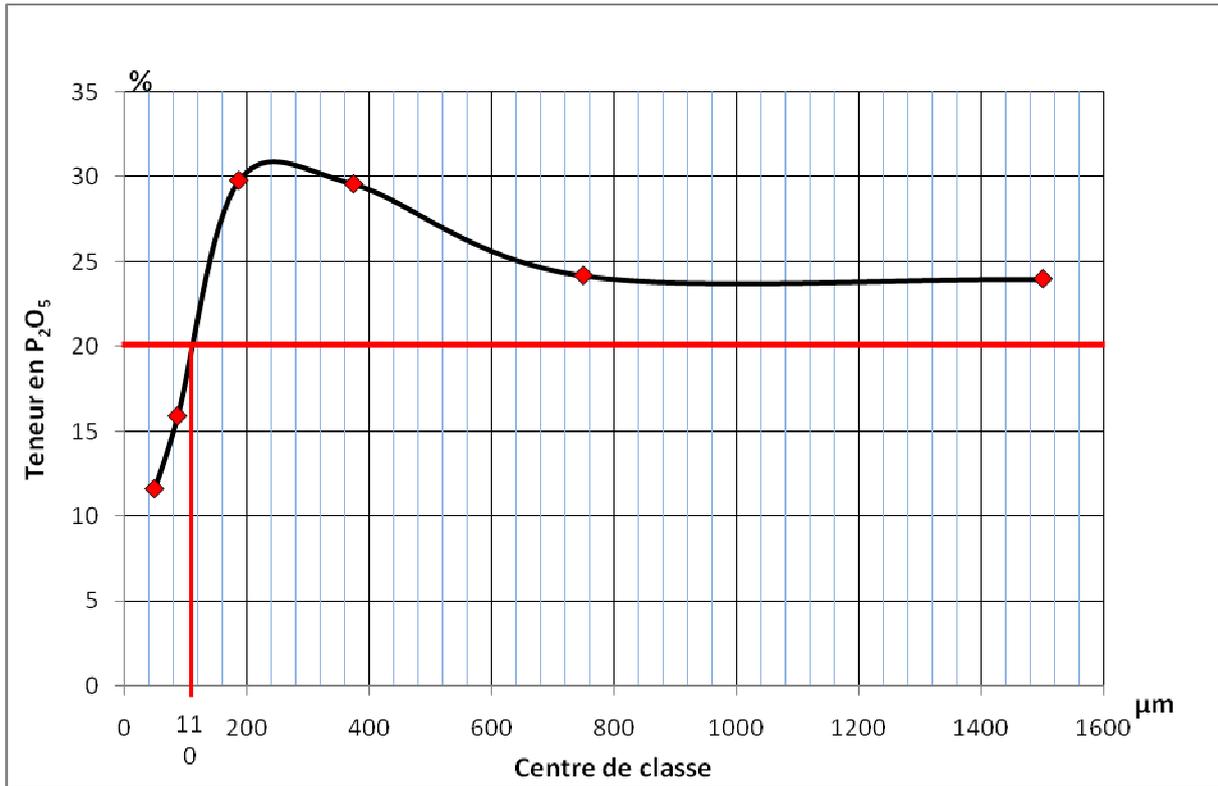


Fig. 56 - Variation des teneurs en P₂O₅ en fonction de la granulométrie du minerai T1

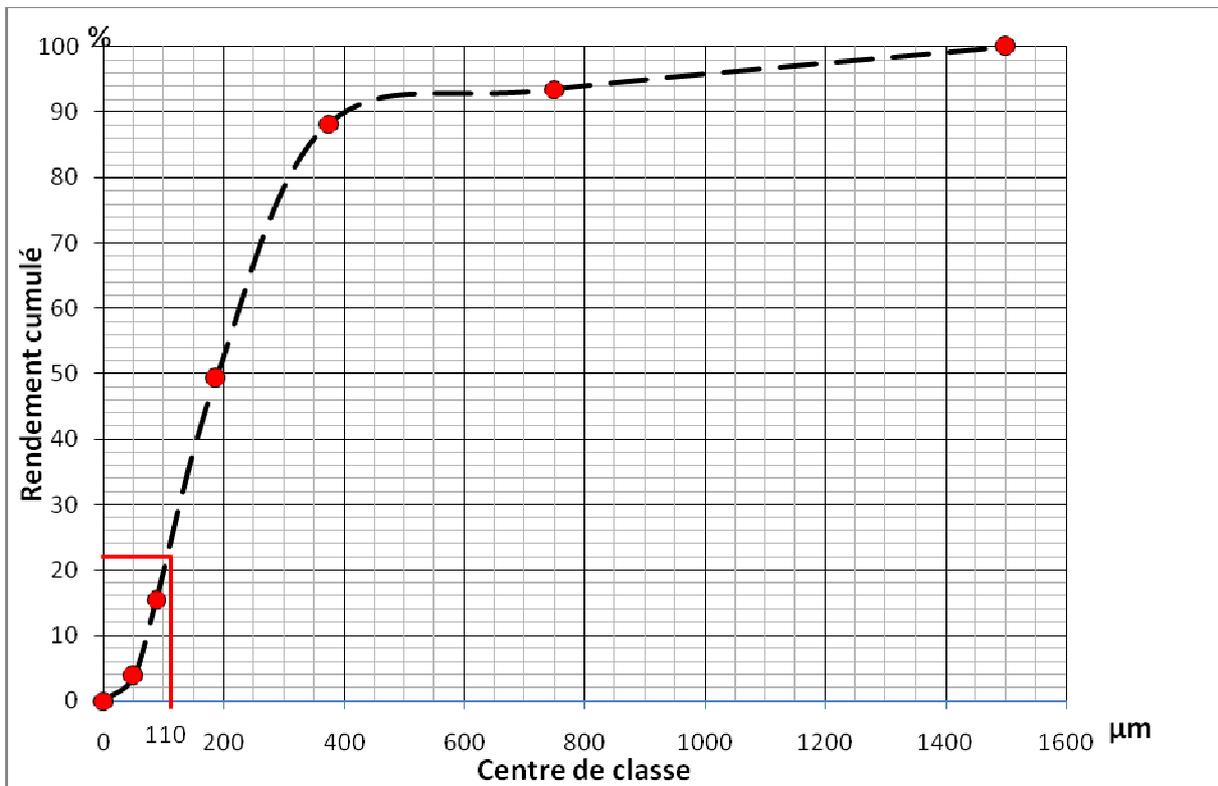


Fig. 57- Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T1

VII.2.1.2. Méthode d'enrichissement

Le minerai T1 est un minerai à exogangue argileuse faiblement carbonatée. Le schéma de traitement convenable à ce type de minerai est l'attrition dans l'eau afin de libérer les grains phosphatés de l'exogangue argileuse suivi par une étape de déschlammage par les hydrocyclones (Fig. 58) ou par un atelier de dépoussiérage (Fig. 59) pour éliminer les argiles et les particules fines (< 0,11 mm) pauvre en TPL.

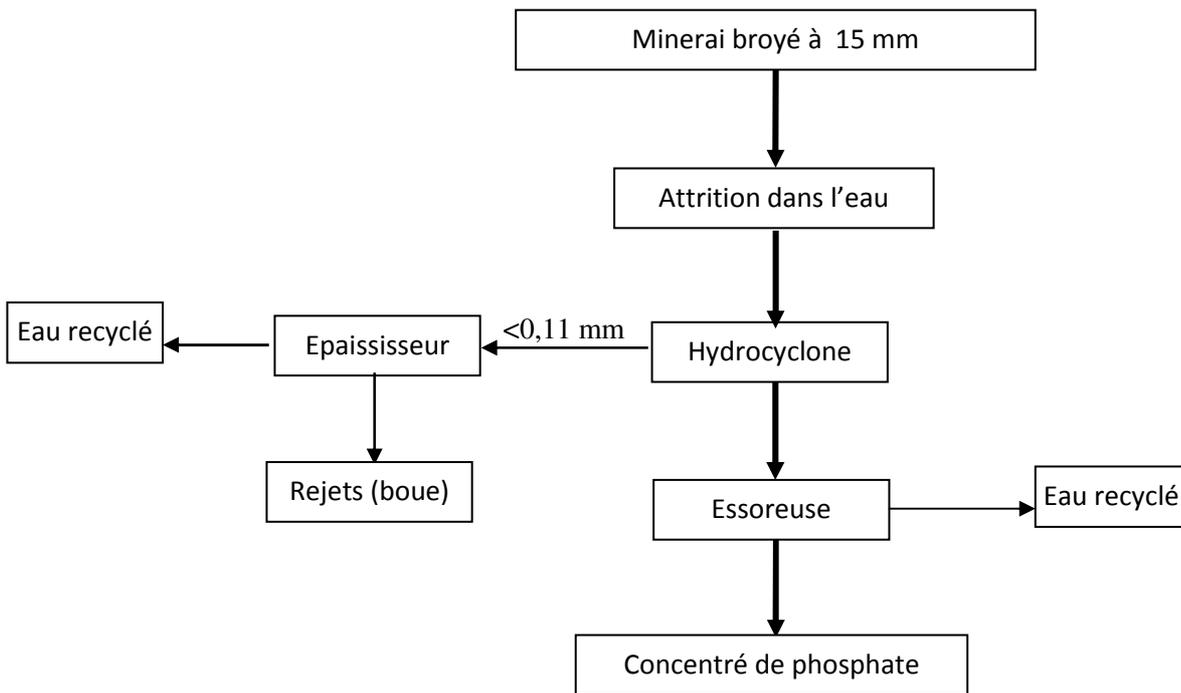


Fig. 58 – Schéma de traitement du minerai T1 par attrition et déschlammage par les hydrocyclones

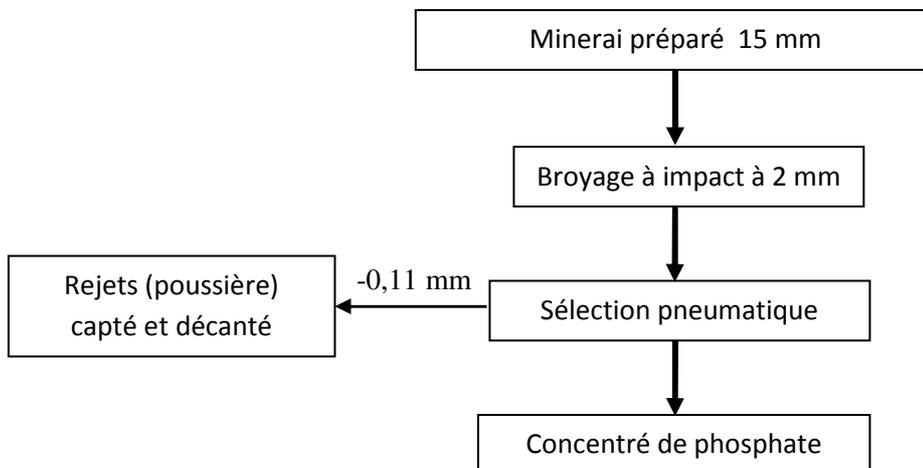


Fig. 59 – Schéma de traitement du minerai T1 par dépoussiérage

Les éléments Zn et Cu se concentrent dans la fraction fine (<0,05 mm) et seront éliminés en grande partie par déschlammage. Cd se concentre dans la fraction grossière du minerai (+1 mm). L'élimination de cet élément peut s'effectuer par des techniques telles que l'extraction liquide-liquide ou la précipitation à partir de l'acide phosphorique (Boussen, 2007).

VII.2.2. Minerai à exogangue carbonatée faiblement argileuse (T2)

VII.2.2.1. Détermination de la fraction récupérable

Un échantillon du minerai T2 a subi une classification granulométrique. Pour chaque classe, la teneur en P₂O₅ et le taux pondéral ont été déterminés (Tableau. 35). La fraction récupérable ayant des teneurs en P₂O₅ supérieures à 20% correspond à la classe +0,150 mm –2 mm dont sa teneur moyenne est de 26,23% (Fig. 60). Le rendement pondéral de cette classe qui correspond au rendement en produit marchand pour ce type de minerai est de 46% (Fig. 61).

Tableau. 35 – Taux et teneur en P₂O₅ des classes granulométriques du minerai T2

| Classe (mm) | Poids (g) | Taux (%) | Taux cumulé (%) | P ₂ O ₅ (%) |
|--------------|-----------|----------|-----------------|-----------------------------------|
| <0.05 | 83.66 | 5.86 | 5.86 | 8.9 |
| <0.05 | 28.88 | 2.02 | 7.89 | 10.0 |
| 0.050-0.125 | 159.41 | 11.17 | 19.06 | 13.3 |
| 0.125-0.25 | 318.83 | 22.35 | 41.4 | 23.7 |
| 0.250-0.5 | 337.71 | 23.67 | 65.07 | 28.6 |
| 0.500-1 | 130.83 | 9.17 | 74.24 | 28.6 |
| 1-2 | 61.18 | 4.29 | 78.53 | 21.2 |
| 2-4 | 84.24 | 5.90 | 84.43 | 19.2 |
| >4 | 222.11 | 15.57 | 100 | 17.0 |
| Total | 1426.85 | 100 | | |

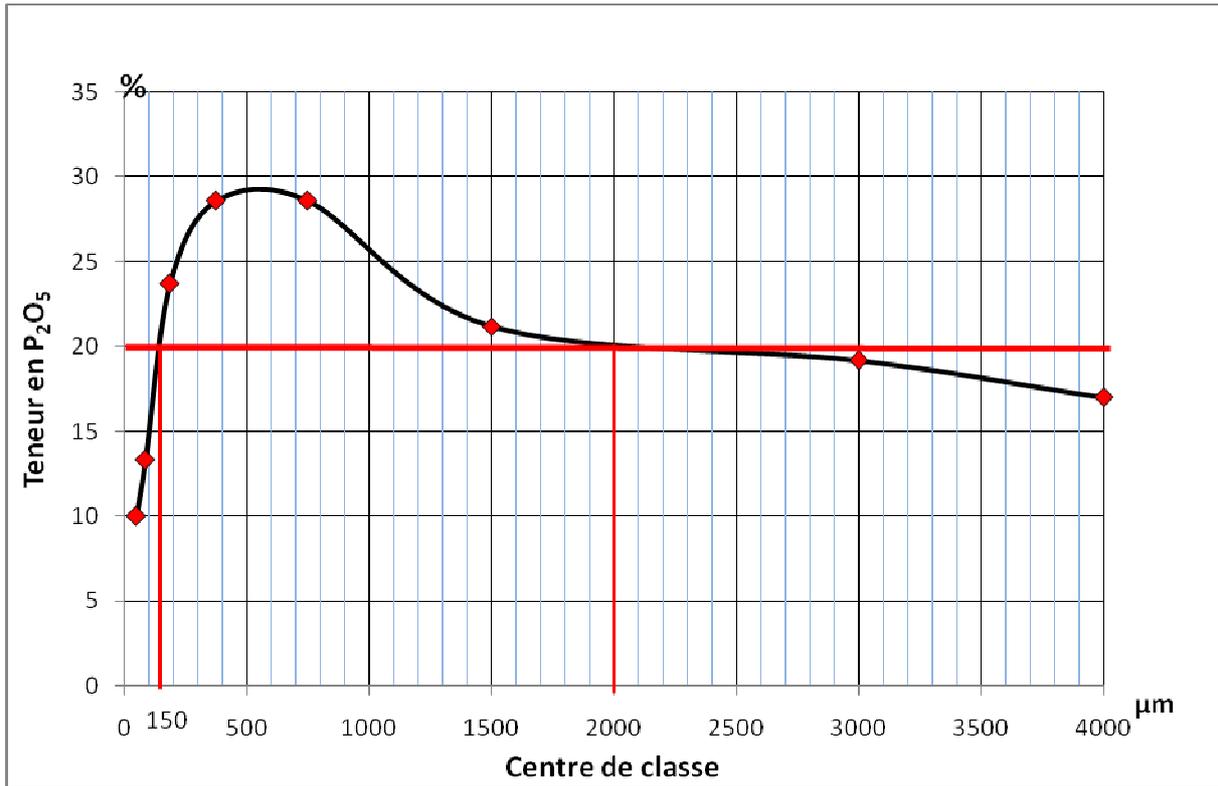


Fig. 60 -Variation des teneurs en P₂O₅ en fonction de la granulométrie du minerai T 2

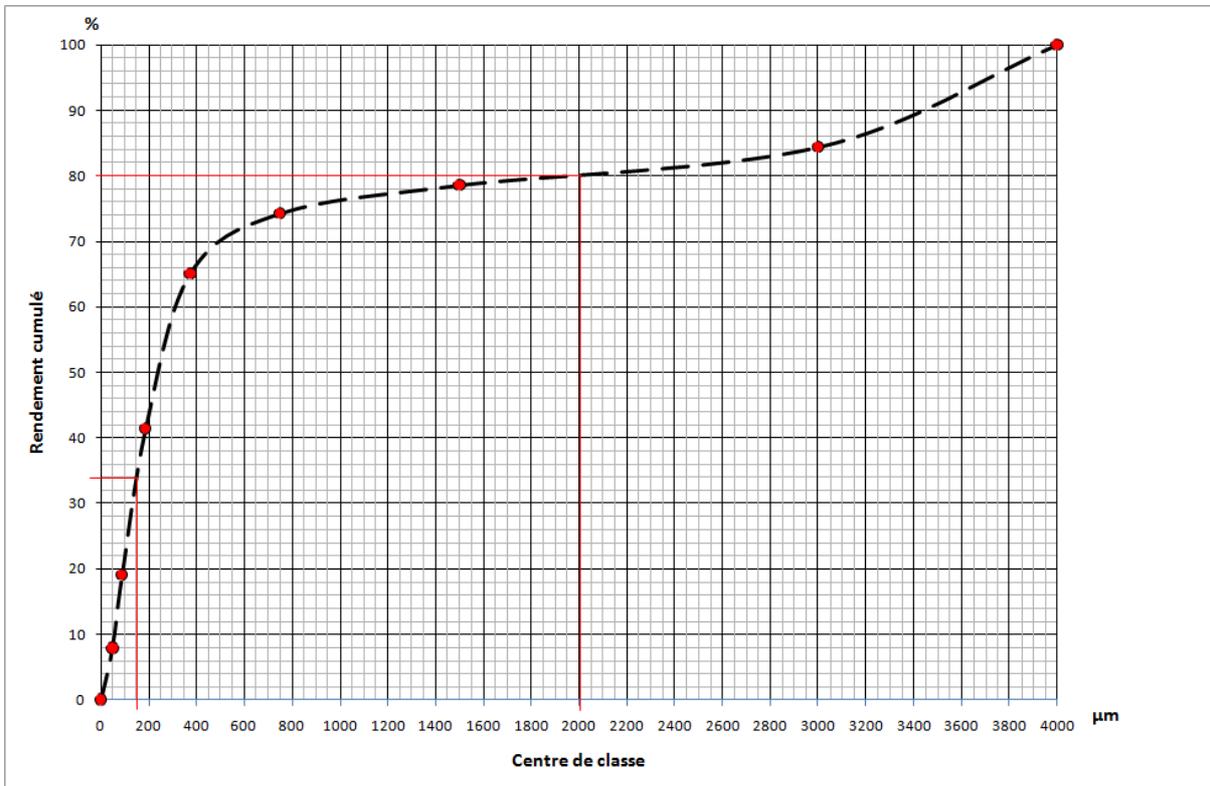


Fig. 61 - Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T 2

VII.2.2.2. Méthode d'enrichissement

La gangue de ce minerai est représentée par la dolomite et la calcite. Les méthodes d'enrichissement habituelles de ce type minerai sont :

- La séparation physique par gravité ;
- Digestion par des acides organiques.
- La calcination qui reste une méthode d'enrichissement couteuse à cause de leur grande consommation de l'énergie. Le minerai doit subir un déschlammage afin d'éliminer la fraction fine (-0,15 mm).
- La méthode d'enrichissement la plus convenable, du point de vue économique, pour ce minerai est le broyage suivi par un criblage pour éliminer la fraction + 2 mm et un lavage afin d'éliminer la fraction -0,15 mm (Fig. 62). La calcination peut être appliquée seulement pour obtenir d'un concentré de phosphate plus riche en TPL ;
- La flottation en 2 ou 3 étapes (Fig. 63) ;

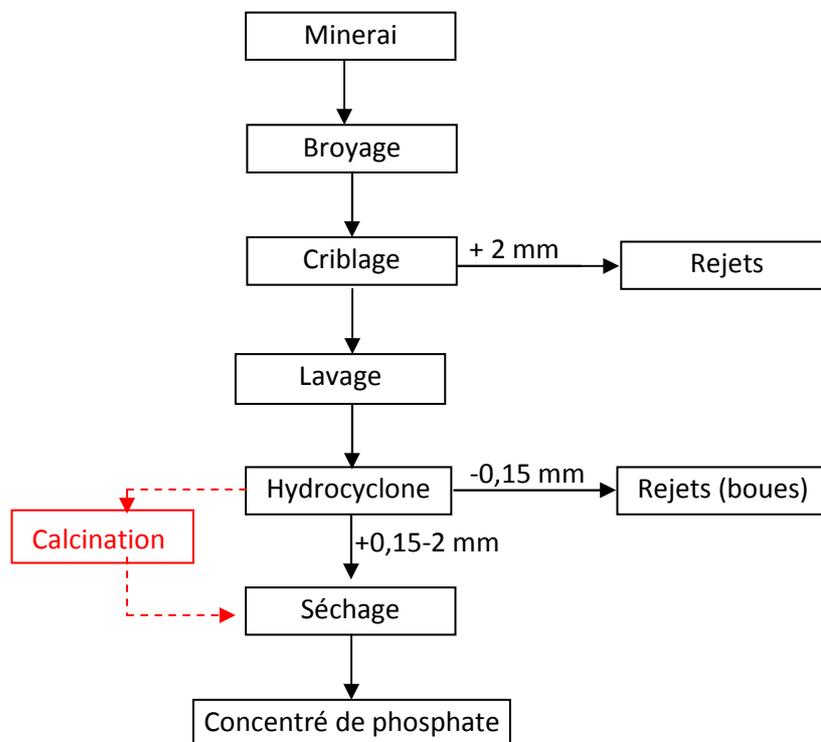


Fig. 62 – Schéma de traitement du minerai carbonaté T2 par procédé de calcination

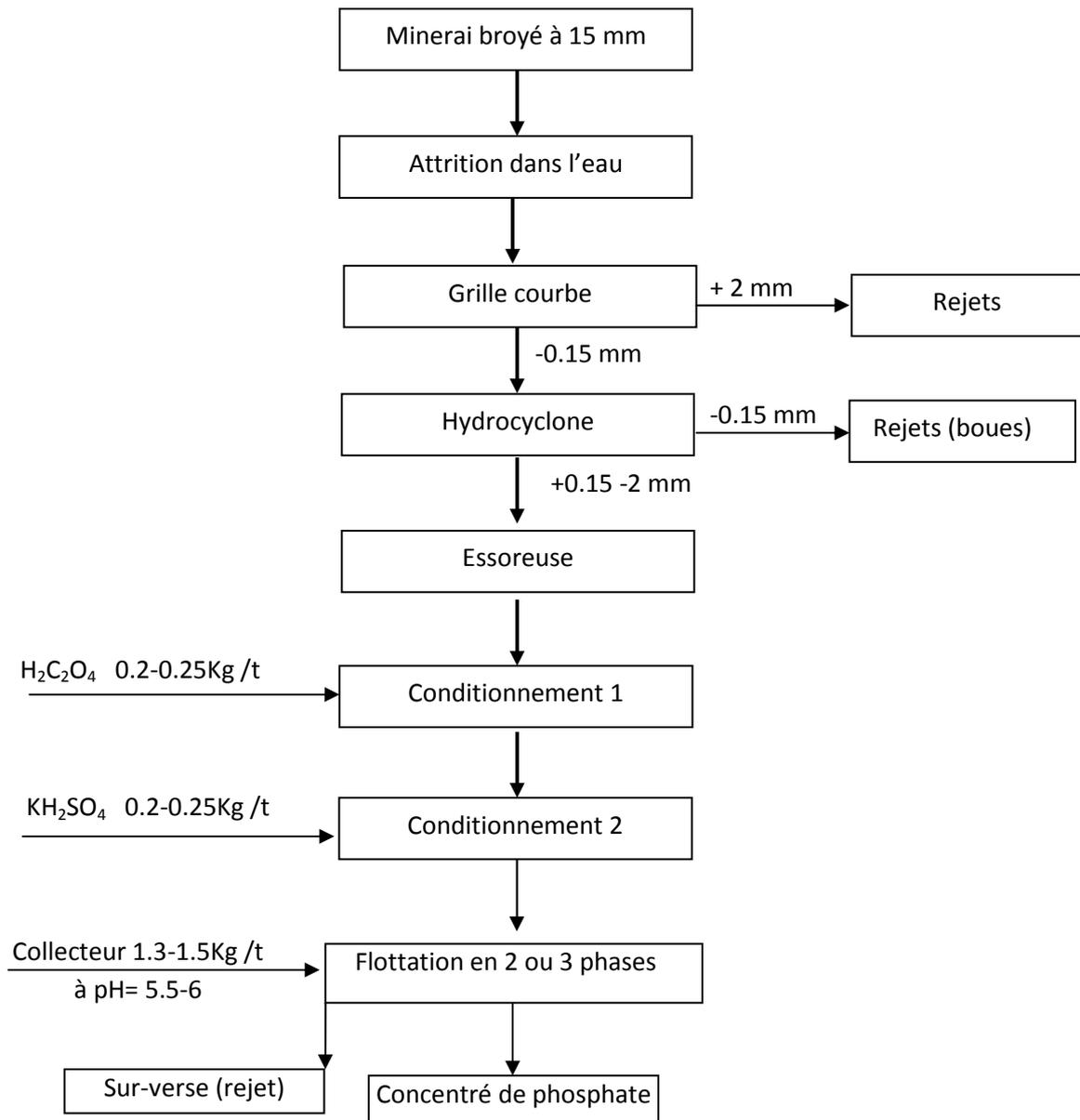


Fig. 63 - Schéma proposé pour l'enrichissement du minerai carbonaté T2 du gisement de Kef Essennoun par flottation

Les éléments Zn et Cu se concentrent, comme pour le minerai T1, dans la fraction fine (<0,05 mm) et seront éliminés en grande partie par déschlammage. Cd se concentre aussi dans la fraction grossière du minerai (+1 mm). La plus grande partie du Cd est liée à l'exogangue dans cette fraction grossière et il ne reste que des faibles quantités liées à la matière phosphatée. L'élimination de cette exogangue permet donc d'éliminer la plus grande partie du Cd.

VII.2.3. Minerai à exogangue argilo-siliceuse (T3)

VII.2.3.1. Détermination de la fraction récupérable

Un échantillon du minerai T3 a subi un classement granulométrique. Pour chaque classe, la teneur en P_2O_5 et le taux pondéral ont été déterminés (Tableau. 36). La fraction récupérable ayant des teneurs en P_2O_5 supérieures à 20% correspond à toute la classe +0,075 mm dont sa teneur moyenne est de 29,79% (Fig. 64). Le rendement pondéral de cette classe qui correspond au rendement en produit marchand pour ce type de minerai est de 98% (Fig. 65).

Tableau. 36 – Taux et teneur en P_2O_5 des classes granulométriques du minerai T3.

| Classe (mm) | Poids (g) | Taux (%) | Taux cumulé (%) | P_2O_5 (%) |
|--------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|
| <0.04 | 22.6 | 0.57 | 0.57 | 19.5 |
| 0.04-0.05 | 12.2 | 0.31 | 0.87 | 16.0 |
| 0.05-0.063 | 24.0 | 0.60 | 1.47 | 19.9 |
| 0.063-0.08 | 25.1 | 0.63 | 2.10 | 19.0 |
| 0.08-0.10 | 39.5 | 0.99 | 3.09 | 25.5 |
| 0.1-0.125 | 23.6 | 0.59 | 3.68 | 27.0 |
| 0.125-0.16 | 73.0 | 1.83 | 5.51 | 29.0 |
| 0.16-0.20 | 108.8 | 2.73 | 8.24 | 30.0 |
| 0.20-0.25 | 234.8 | 5.89 | 14.13 | 30.0 |
| 0.250-0.315 | 245.3 | 6.15 | 20.28 | 30.0 |
| 0.315-0.4 | 296.1 | 7.42 | 27.70 | 30.0 |
| 0.4-0.5 | 259.4 | 6.50 | 34.20 | 30.2 |
| 0.5-0.63 | 1632.8 | 40.93 | 75.13 | 30.0 |
| 0.63-0.8 | 508.2 | 12.74 | 87.87 | 30.1 |
| 0.8-1 | 135.6 | 3.40 | 91.27 | 29.8 |
| 1-2 | 124.2 | 3.11 | 94.38 | 29.1 |
| 2-4 | 188.8 | 4.73 | 99.11 | 28.0 |
| >4 | 35.4 | 0.89 | 100.00 | 28.1 |
| Total | 3989.4 | 100.00 | | |

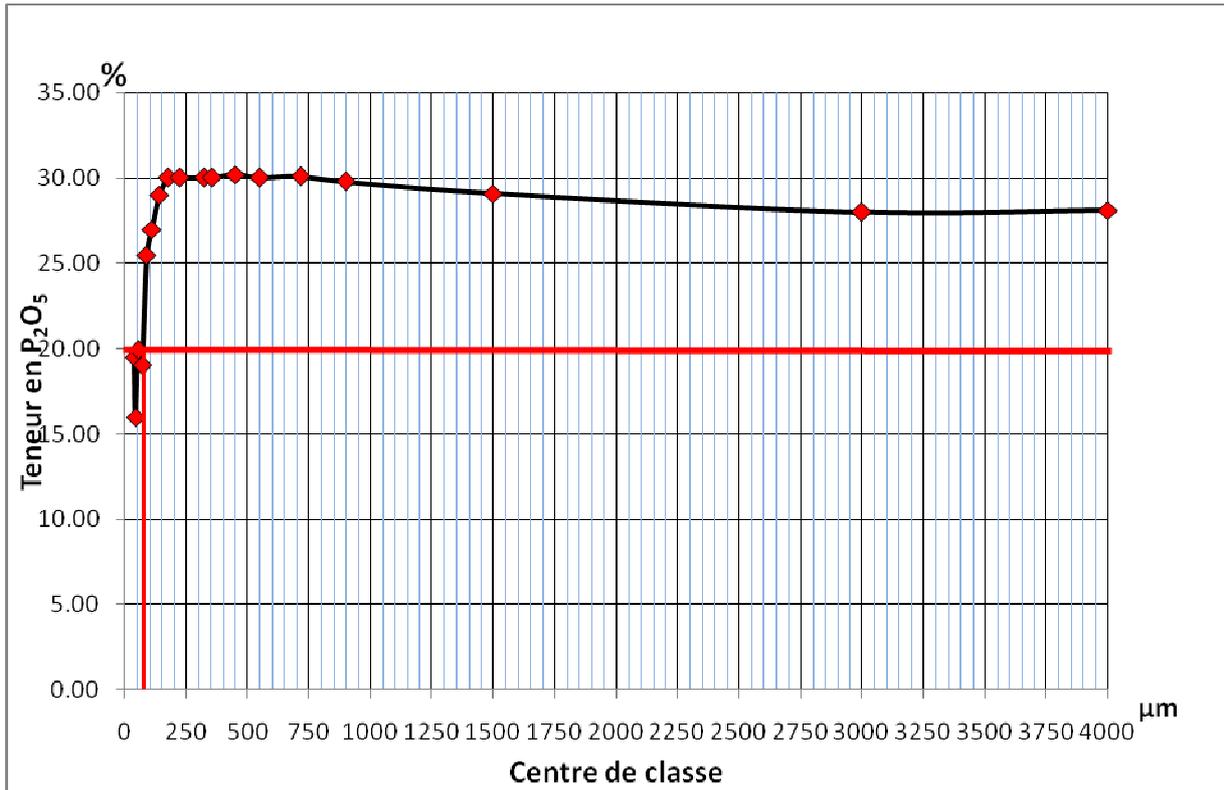


Fig. 64 - Variation des teneurs en P₂O₅ en fonction de la granulométrie du minerai T3

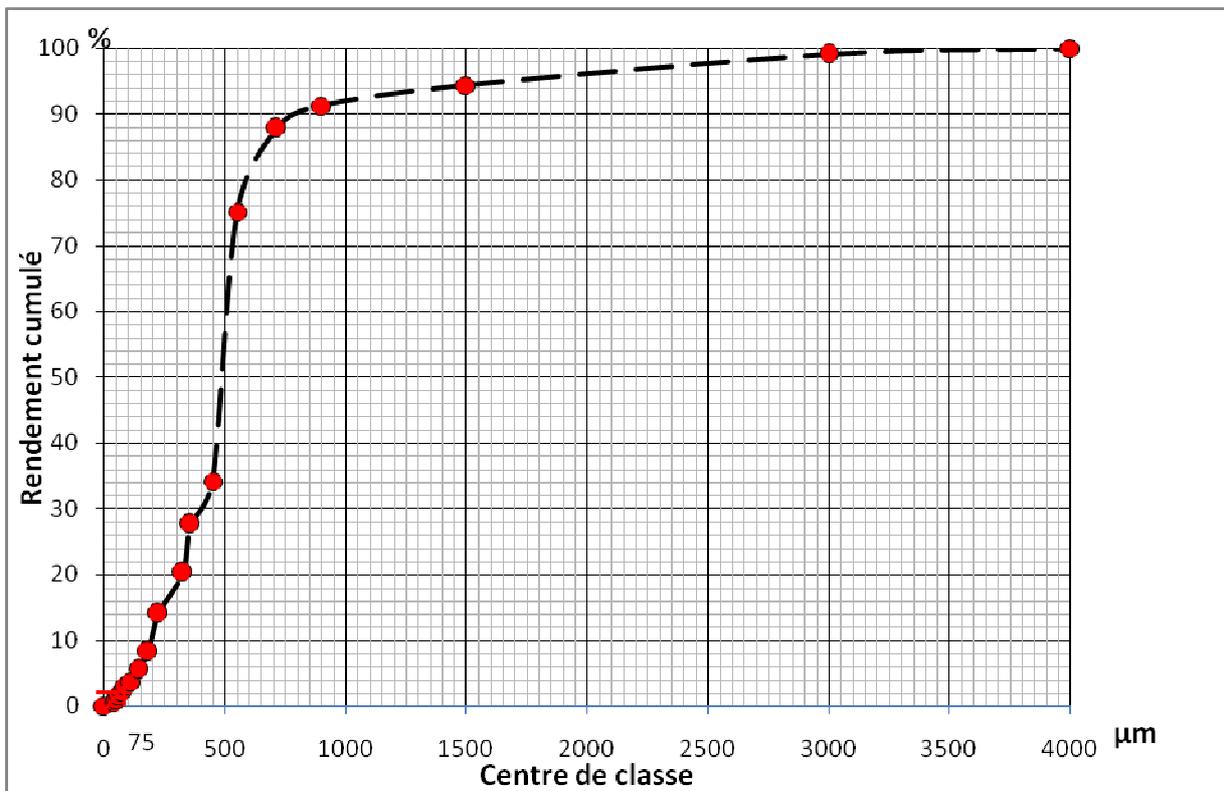


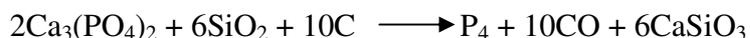
Fig. 65 - Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T3

VII.2.3.2. Méthode d'enrichissement

Le minerai T3 est le minerai le plus riche en P₂O₅ et en matière organique. Ce minerai peut être enrichi seulement par élimination de la fraction fine (-0,075 mm) pauvre en TPL par simple dépoussiérage (Fig. 66).

Le procédé utilisé pour l'élimination de la matière organique est la calcination à une température aux alentours de 800 °C (Abouzeid, 2008). Ce type de calcination brûle la matière organique et le carbone organique résiduel sans affecter considérablement les qualités supérieures des phosphates sédimentaires tels que la solubilité et la réactivité. Lors de la calcination, deux conditions doivent être satisfaites: le carbone organique doit être diminué à moins 0,3% pour minimiser le gazage dans l'acide phosphorique produit par voie humide. CO₂ de l'apatite doit être maintenu à un niveau près de 2% pour assurer une bonne réactivité du produit calciné (Blazy et Bouhaouss, 2005). Des essais sont nécessaires pour déterminer la température optimale à laquelle la matière organique soit éliminée, ce qui permet de réduire les pertes d'énergie.

La matière organique peut présenter un bénéfice pour la fabrication du phosphore blanc. La fabrication du phosphore blanc est élaborée par voie thermique au four électrique, par l'ajout de la coke et de la silice au phosphate naturel selon la réaction :



La présence de la MO, dans le minerai de phosphate, indiquée par le carbone organique peut diminuer donc la quantité de la coke utilisée dans le processus de fabrication. Il est donc essentiel de déterminer la teneur en carbone organique afin de connaître la quantité de la coke qui peut la remplacer. Ce type de minerai peut être vendu sans nécessiter d'éliminer la matière organique, ce qui présente un gain pour la société SOMIPHOS et pour la société acheteuse.

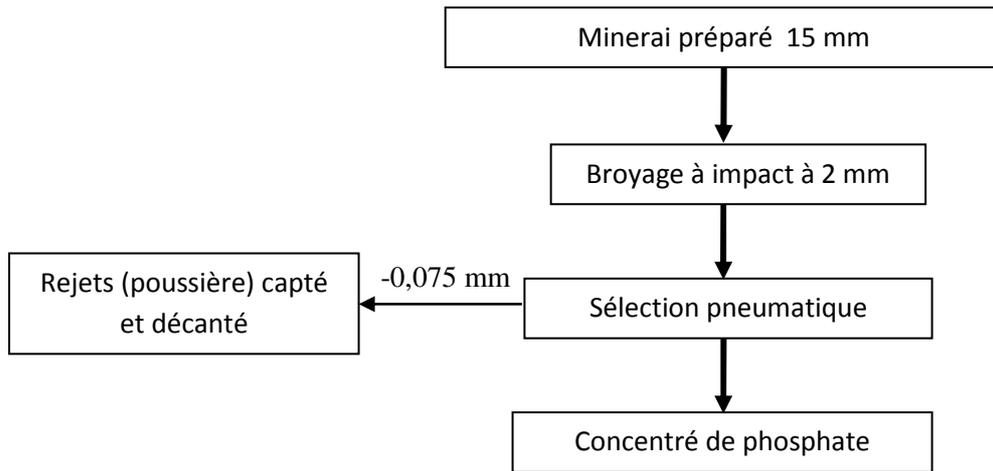


Fig. 66 – Schéma de traitement du minerai T3 par dépoussiérage

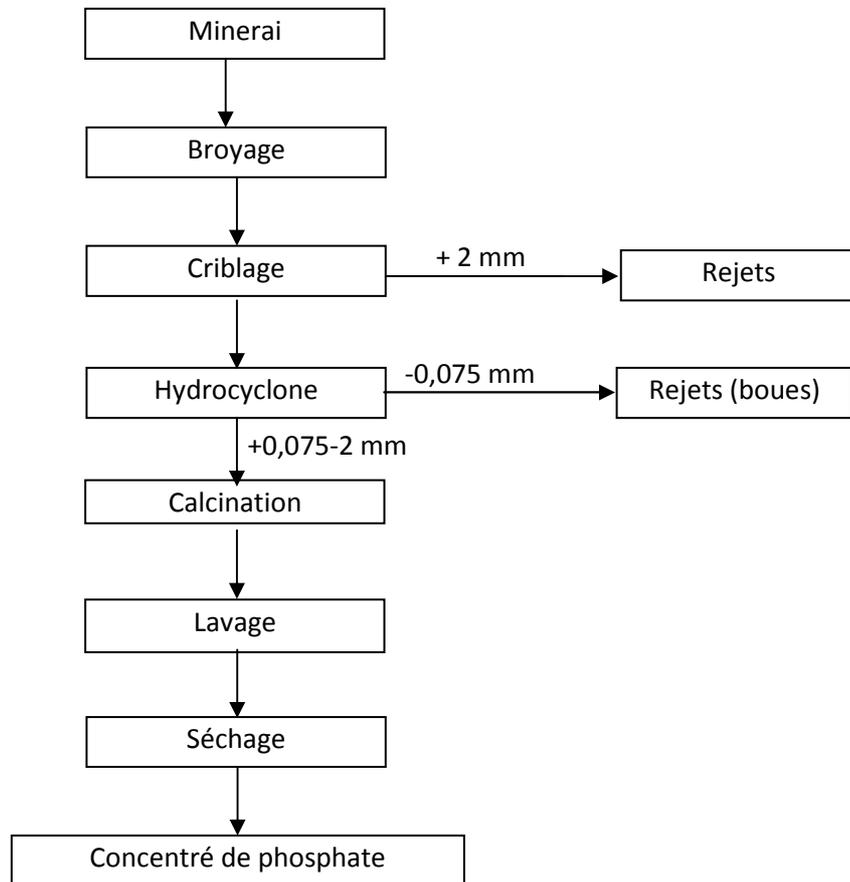


Fig. 67 – Schéma de traitement du minerai T3 par calcination

VII.2.4. Minerai à exogangue dolomitique (T4)

VII.2.4.1. Détermination de la fraction récupérable

Un échantillon du minerai T4 a subi une classification granulométrique. Pour chaque classe, la teneur en P_2O_5 et le taux pondéral ont été déterminés (Tableau 37). La fraction récupérable (teneurs en P_2O_5 supérieures à 20%) correspond à la classe + 0,65-1,025 mm dont sa teneur moyenne est de 26,23% (Fig. 68). Le rendement pondéral de cette classe est seulement de 5% (Fig. 69).

Tableau. 37 – Taux et teneur en P_2O_5 des classes granulométriques du minerai T4.

| Classe (mm) | Poids (g) | Taux (%) | Taux cumulé (%) | P_2O_5 (%) |
|--------------|-----------|----------|-----------------|--------------|
| <0.05 | 60.75 | 11.25 | 11.25 | 12.3 |
| 0.05-0.125 | 77.08 | 14.28 | 25.53 | 9.4 |
| 0.125-0.25 | 80.56 | 14.92 | 40.45 | 14 |
| 0.25-0.5 | 60.64 | 11.23 | 51.68 | 13.8 |
| 0.5-1 | 37.39 | 6.93 | 58.60 | 20.9 |
| 1-2 | 41.06 | 7.60 | 66.21 | 17.2 |
| 2-4 | 58.90 | 10.91 | 77.12 | 13.4 |
| >4 | 123.53 | 22.88 | 100.00 | 11.1 |
| Total | 539.91 | 100.00 | | |

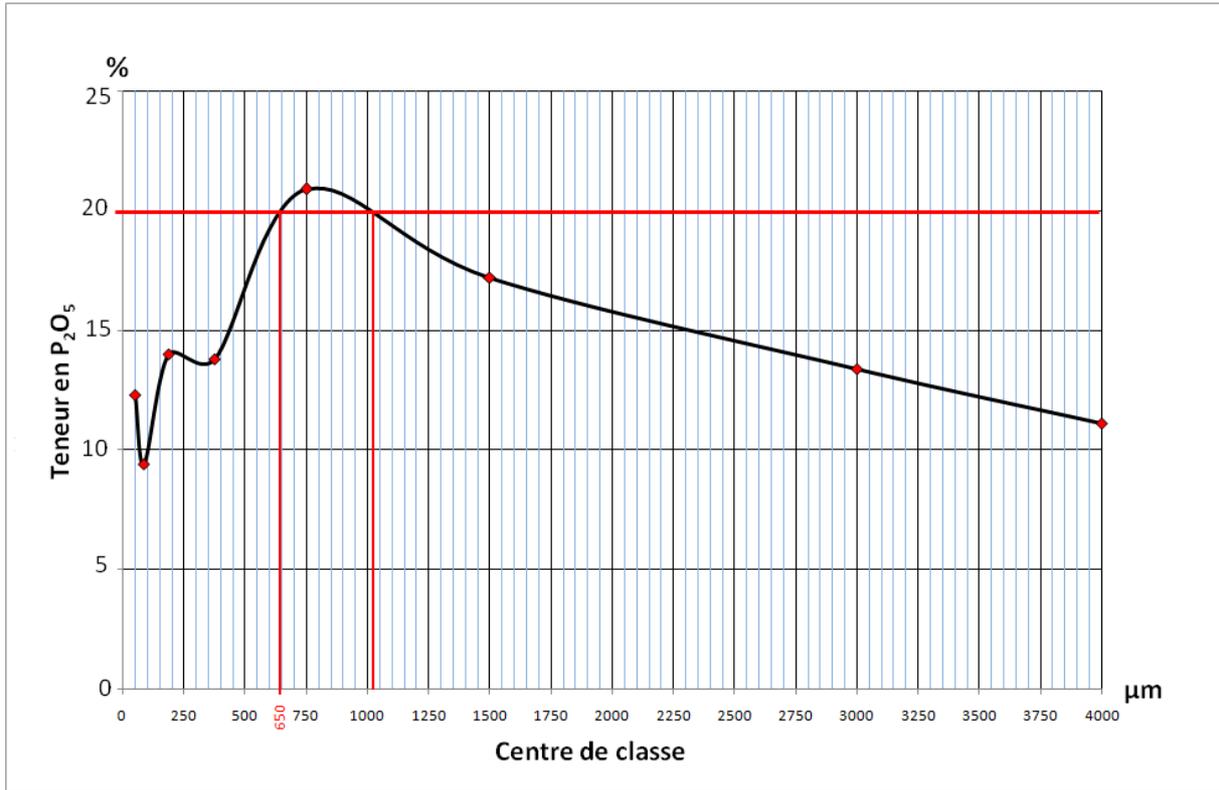


Fig. 68 - Variation des teneurs en P₂O₅ en fonction de la granulométrie du minerai T4

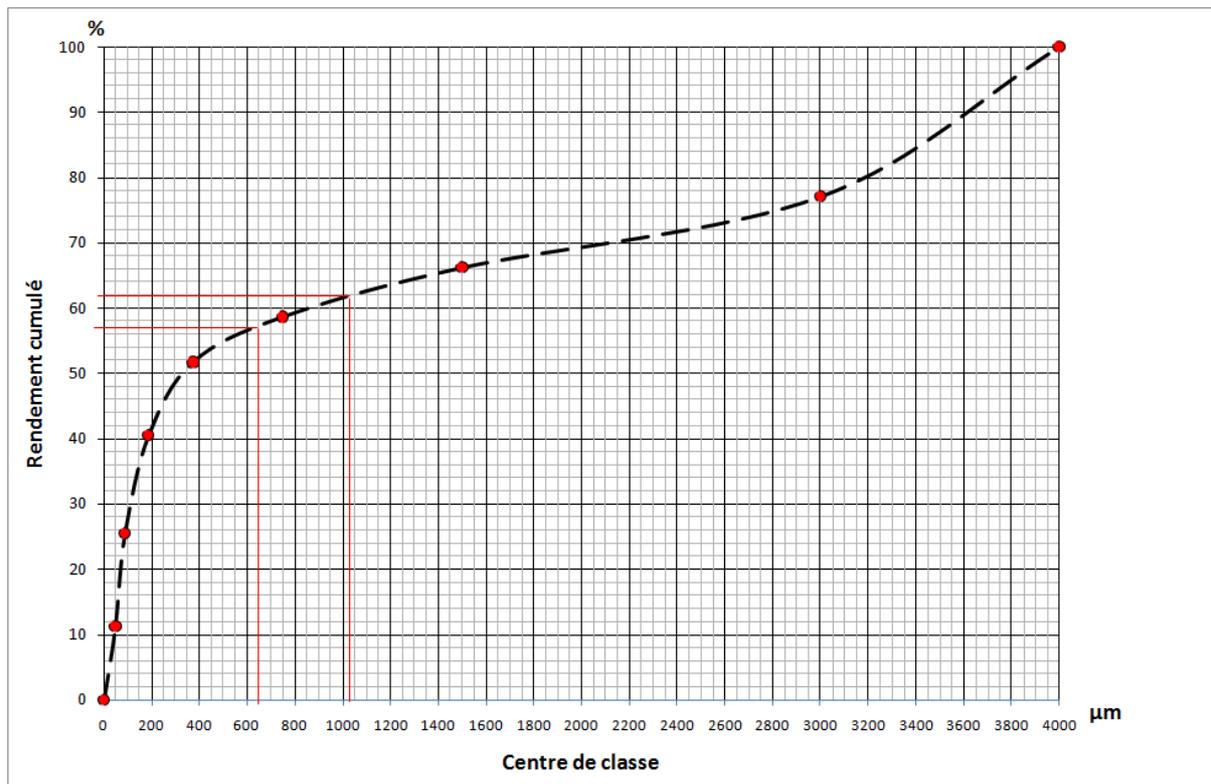


Fig. 69 - Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T4

VII.2.4.2. Méthode d'enrichissement

Le minerai T4 est un minerai pauvre. Cependant, il représente 12,6% des ressources totales du gisement. Le traitement de ce type de minerai peut être effectué par flottation inverse à deux ou trois étapes, comme celle qui a été proposée pour le minerai T2.

L'enrichissement de ce type de minerai par flottation nécessite l'utilisation d'un type de collecteur efficace. Des études ont montré que l'utilisation de l'amine propionique alkyle et l'acide propionique comme collecteurs, sur des phosphates dolomitiques tunisiens ayant des teneurs d'environ 14% P_2O_5 et plus de 6% MgO permet d'obtenir un concentré avec des teneurs de 31,83% en P_2O_5 et 0,22% en MgO (in Al-Fariss, 1992). Miller et al (2002) ont prouvé que l'acide hydroxamique d'alkyle peut être utilisé comme collecteur sélectif pour la flottation des minerais phosphatés à exogangue contenant la dolomite et le quartz. L'utilisation de ce collecteur, pour la flottation d'un minerai ayant des faibles teneurs en P_2O_5 (5%) et de taille grossière (+0,4mm -1mm) de Floride Centrale, a permis d'obtenir un concentré avec 31% P_2O_5 avec un taux de récupération de 95% du phosphate dans une seule étape de flottation. Une telle efficacité de séparation ne pourrait pas être atteinte en utilisant les collecteurs traditionnels (les acides gras et le fuel-oil). Ce nouveau collecteur est commercialisé sous le nom de " AERO 6493".

L'enrichissement par digestion par des acides organiques semble meilleur du faite de leur haute sélectivité. Il reste seulement de prouver la faisabilité économique de cette méthode.

Les éléments Zn et Cu se concentrent dans la fraction fine (<0,05 mm) et seront éliminés avec les schlammes. Cd se concentre dans la fraction du minerai (+0,25-2 mm). Il peut être éliminé par l'extraction liquide-liquide ou la précipitation à partir de l'acide phosphorique (Boussen, 2007).

Conclusion générale

L'ensemble des études faites dans le cadre de ce travail ont permis de conclure que :

1 - Les phosphates du gisement de Kef Essennoun sont constitués de quatre types de minerais :

- Minerai riche à exogangue argileuse faiblement carbonatée (T1) ;
- Minerai moins riche que T1 à exogangue carbonatée faiblement argileuse (T2) ;
- Minerai très riche à exogangue argilo-siliceuse et riche en matière organique (T3) ;
- Minerai à exogangue carbonatée pauvre en matière phosphatée (T4).

2 - Les formules structurales moyennes calculées montrent la présence, en plus de la francolite, de la monétite. Les formules structurales moyennes de la monétite et de la francolite sont respectivement :

- $(\text{Ca}_{0.76}, \text{Na}_{0.20}, \text{Mg}_{0.04})\text{H}[(\text{PO}_4)_{0.81} (\text{SiO}_4)_{0.05} (\text{SO}_4)_{0.05} (\text{CO}_3)_{0.08}]$;
- $(\text{Ca}_{8.89}, \text{Na}_{0.60}, \text{Mg}_{0.41}, \text{Zr}_{0.04}, \text{Fe}_{0.02})[(\text{PO}_4)_{5.07} (\text{SiO}_4)_{0.37} (\text{SO}_4)_{0.20} (\text{CO}_3\text{F})_{0.33}](\text{F}_{1.72}, \text{Cl}_{0.28})$.

L'existence de la monétite dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun diminue leur teneur en fluore.

3 - Les éléments en trace U, Cd, Zn, Cu, As et Mn liés à ces types de minerais, montrent des affinités de liaison qui diffèrent d'un minerai à un autre :

- **Uranium** : est lié à la matière phosphatée dans trois différents types de minerais, et à l'exogangue dans le quatrième type. Cet élément peut être récupéré comme sous produit lors de la fabrication de l'acide phosphorique.
- **Cadmium** : Il est, en général, associé à l'exogangue carbonatée. Ses teneurs sont relativement élevées (19 à 56 ppm) dans les fractions grossières des minerais T1 et T2 dont le diamètre est supérieur à 1 mm. Dans le minerai T4, ses teneurs sont aussi

relativement élevées (22 à 25 ppm). Il est lié à la fraction +0,5-2 mm du minerai qui montre les teneurs les plus élevées en P_2O_5 (17,20 à 20,90%) mais qui sont faibles par rapport aux teneurs des minerais T1 et T2. Une grande partie de cet élément se localiserait dans les rejets après traitement.

- **Cuivre et zinc** : Les teneurs de ces éléments sont relativement élevées dans les fractions granulométriques fines et argileuses de diamètre inférieur ou égale à 0,05 mm dans les trois types de minerais T1, T2 et T4. Ils seront donc éliminés lors du traitement avec l'exogangue. Dans le produit enrichi les teneurs de ces éléments sont faibles : les teneurs en Cu varient de 7 à 13 ppm pour les minerais T1 et T2 et elle est de 21 ppm pour le minerai T4 alors que les teneurs en Zn varient de 108 à 129 ppm.
- **Arsenic** : Les teneurs de cet élément sont relativement élevées (9,4 à 10,6 ppm) dans les fractions granulométriques grossières des minerais T1 et T2 mais relativement riches en P_2O_5 . Dans le minerai T4, il est lié à la fraction qui montre les teneurs les plus élevées en P_2O_5 (13,80 à 20,90%). Une grande partie d'As est éliminée dans les rejets lors du traitement et la partie qui reste peut être éliminée par procédé d'extraction liquide-liquide ou par précipitation à partir de l'acide phosphorique.
- **Manganèse** : Mn est associé à l'exogangue carbonatée des différents types de minerais et l'élimination de cette exogangue au cours du traitement permet aussi l'élimination de Mn.

4 - La MO rencontrée dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun est de nature humique. L'oxydation de cette MO est faible dans les pellets et l'exogangue siliceuse. Elle est fortement oxydée dans l'exogangue carbonatée. Ce ci atteste que les dépôts des minerais de phosphates à exogangue siliceuse se sont effectués dans un milieu réducteur fermé.

5 - Chaque minerai doit être traité suivant un schéma de traitement approprié :

- Minerai T1 : ce minerai peut être traité par dépoussiérage ou par lavage afin d'éliminer l'exogangue argileuse. L'élimination de cette exogangue permet aussi d'éliminer les éléments en trace Zn et Cu.
- Minerai T2 : les procédés idéals de traitement sont la calcination ou la flottation. Zn et Cu seront éliminés par déschlammage au cours de traitement ;
- Minerai T3: ce type de minerai peut être enrichi par simple dépoussiérage. La matière organique (MO), présente dans ce minerai, peut être éliminée par calcination si le minerai est destiné à la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide. Comme elle peut représenter une valeur ajoutée pour la fabrication du phosphore blanc par voie thermique puisqu'elle permet de diminuer la quantité de coke habituellement utilisée pour la réduction directe ;
- Minerai T4: c'est un minerai pauvre en matière phosphatée à une exogangue carbonatée. L'enrichissement de ce minerai peut s'effectuer par flottation ou par digestion acide par des acides organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- **Abdel-Khalek N.A. (2000):** Technical note evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 7, pp. 789-793.
- **Abouzeid A. Z. M. (2008):** Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85 59–84.
- **Abouzeid, A.-Z.M., Khazback, A.E. et Hassan, S.A. (1996):** In: Kemal, Arsalan, Akar, Cambazoglu (Eds.), *International Mineral Processing Symposium*, Izmir, Turkey, *Changing Scopes in Mineral Processing*, pp. 161–170.
- **Abouzeid, A.-Z.M., Negm A.T. et Elgillani D.A. (2009):** Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. *Int. J. Miner. Process.* 90, 81–89.
- **Abu-Eishah S. I., Muthaker M. et Touqan N. (1991):** A new technique for the beneficiation of low grade carbonate-rich phosphate rocks by digestion with dilute acetic acid solutions: pilot plant testing results. *Minerals Engineering*, Vol. 4, No. 5/6, pp. 573-586.
- **Ahmed. A. M. (2007):** Optimization of desliming prior to phosphate ore upgrading by flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41, 79-88.
- **Aiken G.R. (1985):** Isolation and characterization techniques for aquatic humic substances. In: Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, Mac Carthy P (eds) *Humic substances in soil, sediment and water*. Wiley and Sons, New York, pp 363–386.
- **Aissaoui D. (1984):** Les structures liées à l'accident sud-atlasique entre Biskra et le Djebel Manndra, Algérie. Evolution géométrique et cinématique. Thèse 3^{ème} cycle, Strasbourg, 138p.

- **Al-Fariss T.F., Ozbelge H.O. et Abdulrazik A.M. (1991):** Flotation of a carbonate rich sedimentary phosphate rock. *Fertilizer Research* 29, pp 203-208.
- **Al-Fariss T.F, Ozbel H. O. et El-Shall H. S. (1992):** On the phosphate rock beneficiation for the production of phosphoric acid in Saudi Arabia. *J. King Saud Univ.*, Vol. 4, Eng. Sci. (1), pp. 13-32.
- **Ashraf M. (2010):** Reaction kinetics and mass transfer studies in selective leaching of low-gradecalcareous phosphate rock. Doctor thesis, Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan, 191p.
- **Baioumy H.M. (2005):** Preliminary data on cadmium and arsenic geochemistry for some phosphorites in Egypt. *Journal of African Earth Sciences* 41, pp. 266–274.
- **Banu M. (2005) :** Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 183p.
- **Baturin G.N. et A. V. Kochenov (2000) :** Uranium in Phosphorites. *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 36, No. 4, 2001, pp. 303–321. Translated from *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, No. 4, 2001, pp. 353–373.
- **Baudit G. (1988) :** Le traitement de minerai de phosphate. *Chrono. Rech. Min.* numéro spécial "phosphate", pp67-97.
- **Bechade E. (2008) :** Nouveaux matériaux de structure apatite : Synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France, 250p.
- **Belayouni H., Slansky M. et Trichet J. (1990)** A study of the organic matter in Tunisian phosphates series: Relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin (Tunisia). *Organic Geochemistry* 15, 47-72.
- **Belin S. (1992) :** Distribution microscopique de la matière organique disséminée dans les roches-mères. Technique d'étude. Interprétations des conditions de dépôt et de diagenèse. Thèse de Doctorat, Université d'Orsay. France.

- **Benaliouhadj S. (1989):** Organic geochemistry compared of sets of phosphatic basin of Oulad Abdoun and oil shales of the Timahdit Basin (Morocco). Implications in the phosphatogenesis. Ph.D. Thesis, University of Orleans, France.
- **Benaliouhadj, S. et Trichet, J. (1990):** Comparative study by infrared spectroscopy of the organic matter of the phosphate-rich (Oulad Abdoun basin) and black shale (Timahdit basin) series (Marocco). *Organic Geochemistry* 16, pp. 649-660.
- **Ben Hassen A. (2008) :** Données nouvelles sur la matière organique associée aux séries du bassin phosphaté du sud-tunisien (Gisement de Ras-Draâ) et sur la phosphatogenèse. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 421p.
- **Benkhedda Z., Landais P., Kister J., Dereppe J.M. et Monthieux M. (1992):** Spectroscopy analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy Fuel* 6, pp.166–172.
- **Benzecri J. P. et Benzecri F. (1980) :** L'analyse des données, Dunod Editeur, Bordas. Paris. pp. 271-284.
- **Bertholus M. et Defranceschi M. (2004) :** les apatites des phosphates naturels. *Techniques de l'Ingénieur AF 6610*.
- **Bishop A.N., Kearsley A.T. et Patience R.L. (1992):** Analysis of sedimentary organic materials by scanning electron microscopy: the application of backscattered electron imagery and light element X-ray microanalysis. *Organic Geochemistry* 18, 431-446.
- **Blazy P. et Bouhaouss A. (2005):** *Miner.Metall. Process.* 22 (2), pp. 107–115.
- **Bouderiès A. (2008) :** Etude géologique et géostatistique de l'Uranium (U) dans le gisement de phosphate de Kef Essennoun, (Algérie Orientale). Mémoire Magistère, université d'Annaba, Algérie ;
- **Boussafir, M., Gelin, M.F., Lallier-Vergès, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C. (1995):** Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, pp. 3731-3747.

- **Boussen (2007) :** Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et per-traction de l'uranium. Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat – Maroc. 131p.
- **Burollet P.F. et Oudin J.L. (1980):** Paléocène et Eocène en Tunisie – Pétrole et phosphate – in Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole, Mém. BRGM n° 116.
- **Calace N., Capolei M., Lucchese M. et Petronio B.M. (1999)** The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources. *Talanta* 49, pp. 277-284.
- **Calace N., Cardellicchio N., Petronio B.M., Pietrantonio M. et Pietroletti M. (2006):** Sedimentary humic substances in the northern Adriatic sea (Mediterranean sea). *Marine Environmental Research* 61, pp. 40-58.
- **CERPHOS (1973):** Minerai brut de Djebel Onk. Etude pétrographique. Note interne CERPHOS.
- **Chabou Mostefai S. (1987):** Etude de la série stratigraphique tertiaire du Djebel Onk (Algérie). Leur situation dans le cadre des phosphates algériens. DEA, Fac. Sci. Alger, 136p.
- **Chabou Mostefai S. et Flicoteaux R. (1989):** The Paleocene-Eocene phosphate deposits of Djebel Onk, Algeria. In : *Phosphate deposits of the world*, vol. 2, pp 289-293.
- **Chairat C. (2005) :** Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs. Thèse de Doctorat, université de Toulouse III, France, 266 p.
- **Champetier Champetier, Y. et Joussemet, R. (1979):** Découverte de nubéculaires et d'oncolithes en tant qu'éléments phosphatés. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 288, D, n°7, p. 673-67.

- **Chamussy H. & Charre J. & Dumolard P. & Durand M. G. & Le Berre M. (1994):** Initiation aux pratiques statistiques en géographie. Edition Masson, 245p.
- **Chen C.R., Condron L.M., Davis M.R. et Sherlock R.R. (2002):** Phosphorus dynamics in the rhizosphere of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and radiata pine (*Pinus radiata* D. Don.). *Soil Biology and Biochemistry* 34, pp. 487–499.
- **Cherniak D. J. (2000):** Rare earth element diffusion in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 22, pp. 3871–3885.
- **Ciccu R., Delfa C., Alfano G.B., Carbini P., Currelli L. et Saba P. (1972) :** International Mineral Processing Congress. University of Cagliari, Italy.
- **Cielensky S, Benchernine N, Watkowski T (1988):** Travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans la région de Bir El Ater. Rapport interne, EREM, 80p.
- **Croué J.P., Martin-Mousset B., Lefebvre E., Déguin A. et Legube B. (1997) :** Evolution of the humic/non humic NOM distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments. *Revue des Science de l'Eau* 10, pp. 63-81.
- **Dai J., Ran W., Xing B., Min Gu M. et Wang L. (2006):** Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils. *Geoderma* 135, pp. 284-295.
- **Dass Amieur M., Mezghache H. et Elouadi B. (2011):** The use of three physico-chemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria. *Arab. J. Geosci.*, DOI 10.1007/s12517-011-0381-9
- **Debyser Y. et Gadel F. (1977) :** Etude géochimique des composés humiques et des kérogènes. *Géochimie organique des sédiments marins profonds*, Orgon I, Paris (Editions CNRS), 247-268.
- **Dereppe J.M., Moreaux C. et Debyser Y. (1980):** Investigation of marine and terrestrial humic substances by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Organic Geochemistry* 2, pp. 117-124

- **Duchatelle G. (1975):** Minerai de phosphate de Djebel Onk, carrière de Djemi Djema. Etude minéralogique. Rapp. interne CERPHOS, 55p.
- **Elgillani D.A. (1992):** Effect of some organic and inorganic electrolytes on apatite depression in acid media. 3rd Mining, Petroleum, and Metallurgical conference, Cairo, Vol. I, p. 202.
- **Elgillani, D.A.; Abouzeid A.Z.M., (1993):** Flotation of Carbonates from Phosphate Ores in Acidic Media”, Int. J. Miner Process, Vol. 38 (3-4), pp. 235-56.
- **El Ouardi M. (2008):** Étude de la calcination du phosphate clair de Youssoufia (Maroc). Journal Afrique Science 04(2) pp 199 – 211.
- **Fisher A.G. et Jérôme D. (1973):** Geochemistry of minerals containing phosphorus, in Environmental Phosphorus Handbook, 141p – John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto.
- **Fourine D. (1980):** Phosphates et pétroles en Tunisie – in géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole, Mém. BRGM n°4, pp 23-33.
- **Fukushima M., Kikuchi A., Tatsumi K. et Tanaka F. (2006) :** Separation of fulvic acid from soil extracts based on ion-pair formation with a cationic surfactant. Analytical Sciences 22, 229-233.
- **Fuller M.P., Hamadeh I.M., Griffiths P.R. et Lowenhaupt D.E. (1982):** Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals. Fuel 61, 529-536.
- **Gharabaghi M., Irannajad M. et Noaparast M. (2010):** A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. J. of Hydrometallurgy, 103, pp. 96–107.
- **Gillam A.H. et Wilson M.A. (1983):** Application of ¹³C-NMR spectroscopy to the structural elucidation of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors. In: Christman, R.F., Gjessing, E.T. (Eds.), Aquatic and Terrestrial Humic Materials. Ann Arbor Science, pp. 25-35.

- **Gillam A.H. et Wilson M.A. (1985):** Pyrolysis-GC-MS and NMR studies of dissolved seawater humic substances and isolates of a marine diatom. *Organic Geochemistry* 8, 15-25.
- **Guiliano M., Mille G., Kister J. et Muller J.F. (1988) :** Etude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux. *Journal de Chimie Physique* 85, pp. 963-970.
- **Gu Z. (2002):** Fine particle flotation for Florida dolomitic phosphate pebbles. M.Sc Thesis, College of Engineering and Mineral Resources, West Virginia University.
- **Hammoud N.S., Khazback A.E. et Ali M.M. (1977):** International Mineral Processing Congress.
- **Hatcher P.G., Rowan, R. et Mattingly M.A. (1980):** ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids. *Organic Geochemistry* 2, pp. 77-85.
- **Henin J.P. et Lectard A. (1983):** suspension flash calcining *Eng. Min. J.* 10, pp. 77–84.
- **Henin, J.P. et Pinoncely, A. (1986):** FCB et Ind. Miner. *Min. Carr., Tech.* 249–252
- **Hignett T.P., Doll, E.C., Livingstone n, O.H., Raistrick, B. (1977):** Utilization of difficult ores. In Carpentier, L.J. (Ed.), *Proceedings of New Developments in Phosphate Fertilizer Technology*, Science Publication Co, Elsevier, pp. 273–288.
- **Jekowsky B. De. (1977):** *Eléments de statistique à l'usage des géologues*. Edition Technip, France, 159p.
- **Kassatkine Y., Yahyaoui A. et Chatilov S. (1980) :** Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation sur les phosphates exécutés en 1976-1978 dans le district minier de Djebel Onk. *Rap. int. SONAREM*, Algérie, 2 vol., 140 p.
- **Katouche S. (1970) :** le gisement de phosphate de chaux sédimentaire de Djebel Onk. *Rap. Int. N°5*, EREM, Algérie.

- **Kechiched R. (2011)** : Typologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale). Mémoire de Magistère, Univ. Annaba, Algérie.
- **Keeler C., Kelly E.F., Maciel G.E. (2006)** Chemical-structural information from solidstate ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA. *Geoderma* 130, pp. 124-140.
- **Kim M.H., Yu M.J. (2005)** Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39, pp. 4779-4789.
- **Kim H.C., Yu M.J., Han I. (2006)** Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. *Applied Geochemistry* 21, pp. 1226-1239.
- **Kister J., Guiliano M., Totino E., Muller, J.F. (1986)** Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des macéraux de charbons. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 302, pp. 527-532.
- **Krea M. et Khalaf H. (2000)**: Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture. *Hydrometallurgy* 58, pp. 215–225.
- **Kuehn D.W., Snyder D.W., Davis A. et Painter P.C. (1982)**: Characterization of vitrinites concentrates, 1. Fourier transform infrared spectra of coal. *Fuel* 61, 682-694.
- **Lacout J-L. (1983)** : Contribution à l'étude de l'extraction par vapo-métallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de Doctorat, INP Toulouse (France).
- **Landais P., Monthioux M. et Meunier J.D. (1984)**: Importance of the oxidation/maturation pair in the evolution of humic coals. *Org. Geochem.* 7 pp. 249–260.
- **Landais P. et Rochdi A. (1993)** In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-IR spectroscopy. *Fuel* 72, pp. 1393-1401.

- **Landais, P., Rochdi, A., Largeau C., Derenne S. (1993)** Chemical characterization of torbanites by transmission micro-FTIR spectroscopy: Origin and extent of compositional heterogeneities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, pp. 2529-2539.
- **Larouci M. (1988)** : Etude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate de Djebel Onk – Algérie- thèse de doctorat ingénieur. Université orléans. 1 vol texte, 194p.
- **Lehr J.R., Mc Clellan G.H., Smith J.P. et Frazier A.W. (1967)**: Characterization of apatites. in commercial phosphate rocks. In Colloque international sur les phosphates minéraux solides. Toulouse, 16-20 février 1967, pp. 29-44.
- **Malash G.F. (2005)**: Beneficiation of Abu Tartur phosphate rock by leaching with dilute acetic acid solution. *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 44, No. 2, 339-345.
- **Malcolm R.L., (1985)**: Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, pp. 181-209.
- **Makarov M.I., Malysheva T.I., Haumaier L., Alt H.G., Zech, W. (1997)**: The forms of phosphorus in humic and fulvic acids of a toposequence of alpine soils in the northern Caucasus. *Geoderma* 80, pp. 61-73.
- **Mao J.D., Hu, W.G., Schmidt-Rohr K., Davies G., Ghabbour E.A. et Xing, B. (2000)**: Quantitative Characterization of Humic Substances by Solid-State Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. *Soil Science Society of America Journal* 64, pp. 873-884.
- **Matis K.A. et Zouboulis A.I. (1995)**: An Overview of the Froth Flotation Process”, *Flotation Sci. Eng.*, pp. 1-44.
- **McDonald, S., Pringle, J.M., Bishop, A.G., Prenzler, P.D. et Robards, K. (2006)** Isolation and seasonal effects on characteristics of fulvic acid isolated from an Australian floodplain river and billabong. *Journal of Chromatography A* 1153, pp. 203-213.

- **Mezghache H. (1989) :** Cartographie automatique et interprétation géostatistique d'une campagne de prospection géochimique sur sol - Application à la zone mercurielle Nord Numidique (Algérie). Thèse de Doctorat, INPL, Nancy, France, 170 p.
- **Mezghache H. (1991):** Détermination, localisation et estimation globale des différents types de minerai de phosphate dans le gisement de Kef Essennoun – Djebel Onk – Algérie. Rapport E. N. Ferphos, 42 p.
- **Mezghache H. & Toubal A. Bouima T. & Bouarroudj M.T. (2000):** Localisation des différents types de minerai à l'aide de méthodes statistiques multivariées dans le gisement de phosphate de Kef Essennoun – Djebel Onk – Algérie. 5th international conference on the geology of the Arab world. Cairo University, Egypte.
- **Mezghache H. & Hani A. (2000):** Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi Djima – bassin de Djebel Onk (Algérie orientale). Géologie Méditerranéenne. Tome XXVII n° 1/2, 2000, pp 95-106.
- **Mezghache H. & Toubal A. & Bouima T. (2004):** Typology of phosphate ores of the Djebel Onk Mining Basin (Eastern Algeria). Phosphorus Research Bulletin, Vol. 15, pp. 5-20.
- **Mezghache H., Belghait T., Mebarki L & Boudries A. (2006):** L'uranium dans les minerais de phosphates algériens : Evaluation dans le gisement de Djemi Djema (Dj. Onk-Algérie orientale).
- **Miller J. D. Wang X. & Li M. (2002):** A selective collector for phosphate flotation. Final report prepared for Florida Institute of Phosphate Research. Florida, USA, 60p.
- **Monir M. A., Nabawia A. M. (1999):** Recovery of lanthanides from Abu Tartur phosphate rock, Egypt. Hydrometallurgy, 52, pp.199–206
- **Montel G., Bonel G Trombe., J-Ch, Heughebaert J-C., Rey Ch. (1980):** Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la biologie et au traitement des minerais. Pure & Appl. Chem., Vol.52, pp.973—987.

- **Mostfaoui L. (1997):** Evaluation des réserves globales du phosphate de Djebel Onk Nord par les méthodes géostatistiques. Mém. Ingénieur, Univ. Annaba, 94p.
- **Nathan Y., Benalioulhaj N., Prévôt L. et Lucas J. (1996):** The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins (Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, Vol. 22, No. 1, pp. 17-27.
- **Nicolini P. (1990):** Gîtologie et exploitation minière. Edition Tec&doc, Lavoisier.
- **Ogihara S. (1999):** Geochemical characteristics of phosphorite and carbonate nodules from the Miocene Funakawa Formation, western margin of the Yokote Basin, northeast Japan. *Sedimentary Geology*, 125, pp. 69–82.
- **Ouiché B. (1994):** Projet d'ouverture et d'exploitation du gisement de Kef Es-Sennoun. Rapport interne, Ferphos, 34 p.
- **Oussedi M. & Ousmer N. & Belkhedim M. (1980):** les minéralisations phosphatées éocène en Algérie et le gisement de phosphate du Djebel Onk. In : Doc. BRGM, France, n°24, pp. 91-97.
- **Painter, P.C., Snyder, R.W., Pearson, D.E et Kwong, J. (1980):** Fourier Transform infrared study on the variation in the oxidation of a coking coal. *Fuel* 59, pp. 282-286
- **Patrick Z., Robert S., Yingxue Y. et Michael B. (2001):** Recovery of phosphate from Florida phosphatic clays, Florida Institute of Phosphate Research (FIPR) project number: 93-02-096R, final report.
- **Piper D.Z., Perkins R.B. et Rowe H.D. (2007):** Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: paleo proxies of ocean geochemistry. *Deep-Sea Res II* 54, pp. 1396–1413.
- **Prian G. P. et Cortiel Ph. (1993):** Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie). Rapport d'expertise géologique, B.R.G.M. France, 288 p.

- **Purnachandra R. V., Michard A., Naqvi S.W.A., Bottcher M.E., Krishnaswamy R., Thamban M., Natarajan R. et Borole D.V. (2002):** Quaternary phosphorites of the southeast coast of India. *Chemical Geology* 182, pp. 483–502.
- **Rakovan J. et Reeder R.J. (1996):** Intracrystalline rare earth element distributions in apatite: Surface structural influences on incorporation during growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 22, pp. 4435-4445.
- **Ranchin G. (1963, a):** Les phosphates de chaux sédimentaire de la région du Djebel Onk (Algérie). S.E.R.M. Paris, 85 p.
- **Ranchin G. (1963, b):** Les phosphates de chaux sédimentaire de la région du Djebel Onk. Etude géologique et minière de Djemi Djima (Algérie). S.E.R.M. Paris, 2 vol.
- **Robin, P. (1975) :** Caractérisation des kérogènes et leur évolution par spectroscopie infrarouge. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université Catholique de Louvain, Belgique.
- **Ruggiero, P., Interesse F.S. et Sciacovelli O. (1979):** [1H] and [13C] NMR studies on the importance of aromatic structures in fulvic and humic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, pp. 1771-1775.
- **Ruggiero, P., Interesse, F.S., Cassidei L. et Sciacovelli, O. (1980):** ¹H NMR spectra of humic and fulvic acids and their peracetic oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, pp. 603-609.
- **Sassi S. (1974):** La sédimentation phosphatée au Paléocène dans le Sud et le Centre-Ouest de la Tunisie. Thèse Doctorat des Sciences, Université Paris-Sud (Orsay).
- **Sassi S. (1980):** Contexte paléogéographique des dépôts phosphatés en Tunisie – in *Géologie comparée des gisements de phosphate et de pétrole*. Mém. BRGM, n°116.
- **SASSI A. B. et SASSIS S. (1999) :** Le cadmium associé aux dépôts phosphatés en Tunisie méridionale. *Journal of African Earth Sciences*, Vol. 29, No. 3, pp. 501-513.

- **Schnitzer, M. (1978):** Humic substances: chemistry and reactions. In: Schnitzer, M., Khan, S.U. (Eds.), Soil Organic Matter, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-64.
- **Sdoukos A.T., Economou E. (1985):** Development of a Method for Studying Selectivity in Ca₅(PO₄)₃F- CaCO₃- H₃PO₄ System”, Journal of the Applied Chemistry of the USSR, 38 (3-4), Vol. 58 (9), pp. 1785-1791.
- **Selley R. C. (2000):** Applied sedimentology, 2nd edn. Academic, San Diego, CA, pp. 523
- **Slansky M. (1980):** Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. B.R.G.M. n°114, France, 92 p.
- **SO.NA.R.E.M (1978) :** Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation des phosphates dans le district minier du Djebel Onk, Algérie.
- **Stevenson F.J. (1994):** Humic Substances Chemistry: Genesis, Composition and Reactions. 2nd edition, Wiley, New York. pp. 512.
- **Stevenson F.J., Goh K.M. (1971):** Infrared spectra of humic acids and related substances. Geochimica et Cosmochimica Acta 35, pp. 471-483.
- **Sumasundaran P. et Zhang L. (1999):** Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation, In Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice, ed. P. Zhang, H. El-Shall and R. Wiegel. SME, CO, USA, pp. 141-154.
- **Tao Z.Y., Zhang J. et Zhai J.J. (1999):** Characterization and differentiation of humic acids and fulvic acids in soils from various regions of China by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Analytica Chimica Acta 395, pp. 199-203.
- **Thurman E.M. (1985):** Humic substances in groundwater. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), Humic Substances in Soil, Sediment and Water. John Wiley and Sons, New York, pp. 87-103.
- **Tissot B.P. et Welte D.H. (1984):** Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer Verlag, Berlin, 2^{ème} édition, 699 p.

- **Van Kauwenbergh S. J. (2010):** World Phosphate Rock Reserves and Resources. International Fertilizer Development Center (IFDC) publications, USA, 60 p.
- **Visse L. (1952):** Genèse des gîtes phosphatés du Sud-est Algéro– tunisien. XIX Congrès géol. Intern. Alger, série 1, n°27, 60 p.
- **Watt B.E., Malcolm R.L., Hayes M.H.B., Clark N.W.E. et Chipman, J.K. (1996):** Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. Water Research 30, pp.1502-1516.
- **Wilson, M.A., Ellis, B.G. (1984):** Influence of calcium solution activity and surface area on the solubility of selected rock phosphates. Soil Science Vol. 5 (138), pp. 354–359.
- **Zafar I.Z., Anwar M.M. et Pritchard D.W. (1995):** Optimization of Thermal Beneficiation of a Low Grade Dolomitic Phosphate Rock. Int. J. Miner Process, Vol. 43, pp. 123-131
- **Zhong K., Vasudevan T. V. et Somasundaran P. (1991):** Beneficiation of a high dolomitic phosphate ore: a bench scale optimization study. Minerals Engineering, Vol. 4, No. 5/6, pp. 563-571.

Liste des figures

| N° | Titre de figure | Page |
|-----------|--|-------------|
| 1. | Carte de situation géographique des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk (d'après Prian et Cortiel, 1993) | 8 |
| 2. | Projection sur le plan de base de la maille hexagonale de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004) | 12 |
| 3. | Environnement des atomes de calcium des sites de type I dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004) | 13 |
| 4. | Environnement des atomes de calcium des sites de type II dans une fluorapatite non substituée (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004) | 13 |
| 5. | Position des atomes de fluor dans la fluorapatite (D'après Bertholus et Defranceschi, 2004) | 13 |
| 6. | Production mondiale du phosphate (Van Kauwenbergh, 2010) | 14 |
| 7. | Procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide | 17 |
| 8. | Schéma de fabrication du phosphore blanc en four électrique | 19 |
| 9. | Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk – Algérie orientale – (D'après Cielensky et al., 1988) | 24 |
| 10. | Carte structurale de la région du Djebel Onk à l'intérieur du bassin de Gafsa-Métloui-Onk (Aissaoui, 1984) | 28 |
| 11. | Coupes stratigraphiques et structurales des flancs Nord et Sud du Djebel Onk (Cielensky et al., 1988). | 30 |
| 12. | Situation paléogéographique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk à l'intérieur du bassin phosphaté Gafsa – Métlaoui – Onk (d'après Burollet et Oudin, 1980; Fourine, 1980; Sassi, 1974 et 1980) | 32 |
| 13. | Variation lithologique dans la couche de phosphate du gisement de Blaid El Hadba suivant une direction NNW-SSE. (Kechiched, 2011) | 39 |
| 14. | Situation des sondages et tranchées du gisement de Kef Essennoun – Djebel Onk – Algérie Orientale | 41 |
| 15. | Bloc diagramme du toit de la couche phosphatée du gisement de Kef | 43 |

| | | |
|-----|--|----|
| | Essennoun –Dj. Onk – Algérie orientale | |
| 16. | Coupe géologique du gisement de Kef Essennoun (Prian et Cortiel, 1993) | 44 |
| 17. | Répartition latérale des types de minerais dans le gisement de Kef Essennoun – Dj. Onk – Algérie Orientale - (Mezghache et al., 2004) | 47 |
| 18. | Coupe montre la répartition des quatre types de minerais dans les sondages du gisement de Kef Essennoun– Dj. Onk – Algérie Orientale | 48 |
| 19. | Plan d'échantillonnage dans la carrière du gisement de Kef Essennoun - Djebel Onk – Algérie Orientale (avant l'effondrement de la carrière) | 50 |
| 20. | Représentation de nuage de points-variables centrées et réduites | 58 |
| 21. | Tableau des données brut (A) et sa transformation en tableau des fréquences (B) | 60 |
| 22. | Profil-ligne (A) et profil colonne (B) | 61 |
| 23. | Photo générale du MEB des grains de phosphates avec matrice carbonatée du gisement de Kef Essennoun | 71 |
| 24. | Imge de relief de la fig. 11-A créé par Nero Photo Snep Viewer | 71 |
| 25. | Cartographie de P par MEB dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun | 72 |
| 26. | Fig.23- Cartographie de du carbone (C) dans les phosphates du gisement de Kef Essennoun | 72 |
| 27. | Cartographie de la Si par MEB dans les phosphates de Dj. Onk | 73 |
| 28. | Cartographie d'Al par MEB dans les phosphates de Dj. Onk | 73 |
| 29. | Cartographie de Cl par MEB dans les phosphates de Dj. Onk | 74 |
| 30. | Cartographie du S par MEB dans les phosphates de Dj. Onk | 74 |
| 31. | Photo générale du MEB des grains de phosphates à matrice carbonatée du gisement de Kef Essennoun | 75 |
| 32. | Cartographie des éléments chimiques (Mg, Si, P, S, Ca, C) sur une section polie des phosphates de la couche principale du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk par microsonde électronique. | 76 |
| 33. | Détermination des sous populations du rapport Ca/P par la droite de Henry | 79 |
| 34. | Relation entre le rapport Ca/P des spectres et le rapport Ca/P des formules structural calculées | 84 |
| 35. | Corrélation entre la radioactivité avec les teneurs en P ₂ O ₅ dans les phosphates | 90 |

| | | |
|-----|--|-----|
| | de Dj. Onk (dans les sondages) (Kassatkine et al, 1980) | |
| 36. | Variation des teneurs en Cd dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun | 93 |
| 37. | Variation des teneurs en Zn dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun | 94 |
| 38. | Variation des teneurs en Cu dans les tranches granulométriques des minerais de phosphate T1, T2 et T4 du gisement de Kef Essennoun | 95 |
| 39. | Variation des teneurs en As dans les tranches granulométriques des trois types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun | 96 |
| 40. | Variation des teneurs en Mn dans les tranches granulométriques des trois types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun | 97 |
| 41. | Graphe l'AFC montre le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T1 du gisement de Kef Essennoun | 106 |
| 42. | Graphe l'AFC montre le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T2 du gisement de Kef Essennoun | 109 |
| 43. | Graphe l'AFC montre le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T3 du gisement de Kef Essennoun | 112 |
| 44. | Graphe l'AFC montre le lien entre les éléments chimiques et les classes granulométriques du minerai T4 du gisement de Kef Essennoun | 115 |
| 45. | Observation au MEB au mode ER de la MO dans le minerai de phosphate du gisement de Kef Essennoun (en couleur noir) : A- MO dans l'exogangue, B- MO dans un grain de phosphate | 119 |
| 46. | Observation au MEB au mode ER de la MO dans le minerai de phosphate du gisement de Kef Essennoun (en couleur noir) : a- MO associée à la dolomite, b- M O associée à la silice | 119 |
| 47. | Spectres d'absorption IR des échantillons de phosphate - couche productive 'I' du gisement de Kef-Essennoun | 121 |
| 48. | Spectre de RMN ¹ H d'un échantillon de la couche productive 'I' du gisement de Kef-Essennoun dans le DMSO | 124 |
| 49. | Spectre de RMN ¹ H d'un échantillon de la couche productive 'I' du gisement de Kef-Essennoun dans la pyridine | 124 |
| 50. | Corrélation du rapport O/C avec les teneurs en P des pellets | 129 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 51. | Corrélation du rapport O/C avec les teneurs en Ca des pellets | 129 |
| 52. | Corrélation du rapport O/C avec les teneurs en Ca de l'exogangue carbonaté | 130 |
| 53. | Corrélation du rapport O/C avec les teneurs en Si de l'exogangue | 130 |
| 54. | Schéma proposé pour l'enrichissement d'un minerai argilo-siliceux par flottation | 136 |
| 55. | Schéma de digestion de minerai carbonaté par l'acide formique proposé par Zafar et al. (In Gharabaghi et al., 2010) | 142 |
| 56. | Variation des teneurs en P ₂ O ₅ en fonction de la granulométrie du minerai T1 | 147 |
| 57. | Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T1 | 147 |
| 58. | Schéma de traitement du minerai T1 par attrition et déschlammage par les hydrocyclones | 148 |
| 59. | Schéma de traitement du minerai T1 par dépoussiérage | 148 |
| 60. | Variation des teneurs en P ₂ O ₅ en fonction de la granulométrie du minerai T 2 | 150 |
| 61. | Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T 2 | 150 |
| 62. | Schéma de traitement du minerai carbonaté T2 par procédé de calcination | 151 |
| 63. | Schéma proposé pour l'enrichissement par flottation du minerai carbonaté T2 du gisement de Kef Essennoun | 152 |
| 64. | Variation des teneurs en P ₂ O ₅ en fonction de la granulométrie - minerai T3 | 154 |
| 65. | Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T3 | 154 |
| 66. | Schéma de traitement du minerai T3 par dépoussiérage | 156 |
| 67. | Schéma de traitement du minerai T3 par calcination | 156 |
| 68. | Variation des teneurs en P ₂ O ₅ en fonction de la granulométrie - minerai T4 | 158 |
| 69. | Rendement cumulé des classes granulométriques du minerai T 4 | 158 |

Liste des tableaux

| N° | Titre du tableau | Page |
|-----------|--|-------------|
| 1. | Exemples de substitutions des structures apatitiques | 11 |
| 2. | Statistique des types de minerais du gisement de Kef Essennoun – Dj. Onk (Mezghache et al., 2004) | 46 |
| 3. | Déplacement chimique en RMN ¹ H regroupés à partir des données de la littérature avec les références utilisées (in Ben Hassen, 2008). | 56 |
| 4. | Inverse de Gauss des valeurs de Ca/P des spectres | 79 |
| 5. | Formules structurales calculées à partir des spectres sur lames mince du gisement de Kef Essennoun | 82-83 |
| 6. | Composition chimique des classe granulométriques dans chacun des trois types de minerais T1, T2 et T4 | 87 |
| 7. | Composition chimique des classe granulométriques du minerai T3 | 88 |
| 8. | Paramètres statistiques des analyses chimiques des classes granulométriques des quatre types de minerais du gisement de phosphate de Kef Essennoun | 89 |
| 9. | Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T1 | 98 |
| 10. | Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T2 | 99 |
| 11. | Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T3 | 100 |
| 12. | Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T4 | 102 |
| 13. | Matrice de corrélation calculée sur les éléments chimiques du minerai T4 - Sans tenir compte de la fraction >4mm | 102 |
| 14. | Codes des classes granulométriques pour les minerais T1, T2 et T4 | 103 |
| 15. | Codes des classes granulométriques pour le minerai T3 | 103 |
| 16. | Fréquences Observées du minerai de phosphate T1 du gisement de Kef Essennoun | 104 |
| 17. | Valeur propres et inertie calculées pour les données du minerai T1 | 104 |
| 18. | Coordonnées Colonnes pour le minerai de phosphate T1 du gisement de Kef Essennoun | 104 |
| 19. | Coordonnées des variables lignes pour le minerai de phosphate T1 du gisement de Kef Essennoun | 104 |
| 20. | Fréquences Observées du minerai de phosphate T2 du gisement de Kef Essennoun | 107 |
| 21. | Valeur propres et inertie calculées pour les données du minerai T2 | 107 |
| 22. | Coordonnées Colonnes pour le minerai de phosphate T2 du gisement de Kef | 107 |

| | | |
|-----|---|-----|
| | Essennoun | |
| 23. | Coordonnées des variables lignes pour le minerai de phosphate T2 du gisement de Kef Essennoun | 107 |
| 24. | Fréquences Observées pour le minerai T3 | 110 |
| 25. | Valeur propres et inertie calculées pour les données du minerai T3 | 110 |
| 26. | Cordonnées des colonnes pour le minerai T3 | 110 |
| 27. | Cordonnées des lignes pour le minerai T3 | 111 |
| 28. | Fréquences Observées pour le minerai T 4 | 114 |
| 29. | Valeur propres et inertie calculées pour les données du minerai T4 | 114 |
| 30. | Coordonnées des variables colonnes pour le minerai T4 | 114 |
| 31. | Coordonnées des variables lignes pour le minerai Type 4 | 114 |
| 32. | Synthèse de résultats de l'AFC pour les Quatre types de minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun- Dj. Onk | 117 |
| 33. | Analyse élémentaire de la MO des phosphates du gisement de Kef Essennoun sur une lame polie par Microsonde électronique couplé au système EDXA (en % atome) | 128 |
| 34. | Taux et teneur en P ₂ O ₅ des classes granulométriques du minerai T1 | 146 |
| 35. | Taux et teneur en P ₂ O ₅ des classes granulométriques du minerai T2 | 149 |
| 36. | Taux et teneur en P ₂ O ₅ des classes granulométriques du minerai T3 | 153 |
| 37. | Taux et teneur en P ₂ O ₅ des classes granulométriques du minerai T4 | 157 |

Liste des planches

PLANCHE I

Observations à la loupe binoculaire des échantillons de minerai de phosphates du gisement de Kef Essennoun - Grossissement (x 20) et l'échelle (1cm = 0,5mm) sont identique

Photo 1- Minerai brut à exogangue carbonatée avec des grains de différentes tailles et couleurs.

Photo 2 - Des gros coprolithes de la couche sommitale.

Photo 3 - Des coprolithes de la couche sommitale de couleur beige à brune.

Photo 4 - Des grains de la dolomite (Dol.) et de la calcite (Cal.) de la couche sommitale.

Photo 5 - Des grains de glauconie du minerai carbonaté faiblement argileuse.

Photo 6 – fraction fine du minerai à exogangue carbonatée (en couleur blanc) avec des grains fins de phosphate (en couleur brune).

PLANCHE II : Les coprolithes et les pellets phosphatés

Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle sont identiques (1cm = 0,5mm) dans toutes les photos de la planche

Photo 1 -Déférentes formes des grains de phosphates : sphérique, ovoïde et allongée.

Photo 2 - Des coprolithes (CO) de couleur brune indiquant sa richesse en matière organique.

Photo 3 - Des coprolithes de couleur brune (CO) fracturés et avec la présence des fragments d'os (D.O : débris osseux) et de la glauconie (G).

Photo 4 - Des coprolithes avec la présence des fragments d'os (D.O : débris osseux) et de la glauconie (G).

Photo 5 - Un pellet à structure pseudoolithique (P).

Photo 6 - Matière organique (MO) de couleur brune foncé à noire dans les pellets sous forme d'endogangue et dans l'exogangue sous forme de plage.

PLANCHE III : Les bioclastes phosphatés

Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle sont identiques (1cm = 0,5mm) dans toutes les photos de la planche.

Photo 1- Dents de poissons (D.P.) dans un ciment carbonaté microgranulaire. (Dt. : cristal de la dolomie).

Photo 2- Débris osseuse avec des creux (cavité) phosphatisés.

Photo 3- Un fragment d'os dans un ciment dolomitique.

Photo 4 - une *Globigérinidé* (Gl.) dont ses loges sont phosphatisés entourée par des débris osseux (D. O.).

Photo 5 - Un foraminifère dont ses loges sont phosphatisés.

Photo 6 - Un oolithe à structure radiaire (sphérulithe).

PLANCHE IV : L'exogangue et leurs minéraux

Observations en lumière naturelle de lames polies taillées dans des échantillons phosphatés du gisement de Kef Essennoun. Le grossissement (x 100) et l'échelle (1cm = 0,5mm) pour les photos 1, 2 et 4 et échelle (1 cm = 1 mm) pour la photo 3 de cette planche.

Photo 1- Minerai de phosphate noir à exogangue dolomitique.

Photo 2 - Exogangue dolomitique : cristaux rhomboédrique de la dolomite.

Photo 3 – Grain de quartz (Qz) dans le minerai des phosphates noires à exogangue dolomitique.

Photo 4 – Grains de la glauconite (G) dans l'exogangue.

ARTICLE

The use of three physico-chemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria

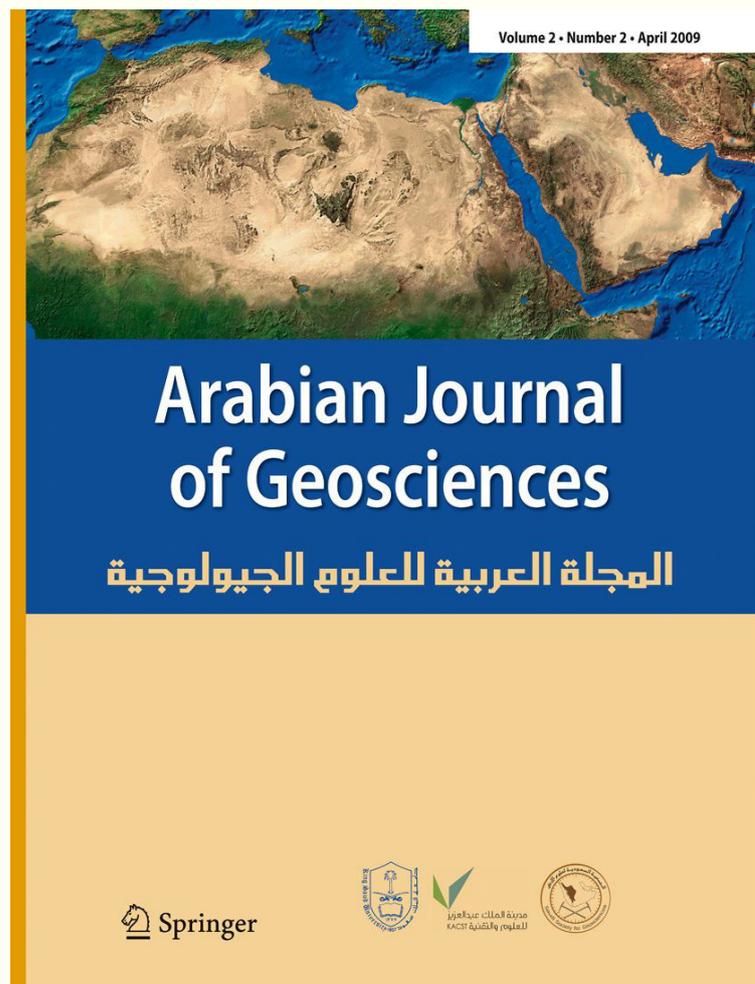
Mohamed Dass Amiour, Hamid Mezghache & Brahim Elouadi

Arabian Journal of Geosciences

ISSN 1866-7511

Arab J Geosci

DOI 10.1007/s12517-011-0381-9



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Saudi Society for Geosciences. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

The use of three physico-chemical methods in the study of the organic matter associated with the sedimentary phosphorites in Djebel Onk Basin, Algeria

Mohamed Dass Amieur · Hamid Mezghache ·
Brahim Elouadi

Received: 11 April 2011 / Accepted: 9 August 2011
© Saudi Society for Geosciences 2011

Abstract The study of the organic matter (OM) associated with the phosphate ore of Kef Essennoun deposit (Djebel Onk mining basin, Algeria) was with a view to determine the decomposition degree of the OM within the pellets and the matrix, and the conditions of diagenesis. The sedimentary phosphates of this deposit are constituted of sub-rounded, phosphate-rich grains (pellets) dispersed in a surrounding, much poorer than pellets in P, matrix (or gangue). The survey of the OM associated with both pellets and matrix used several types of analyses: scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear

magnetic resonance spectroscopy. The results show the OM, dispersed approximately homogeneously, in the form of large flat particles, within the gangue and within the phosphatic pellets in the form of small particles. The O/C ratio showed that the OM is more oxidised in the matrix than within the pellets. The oxidation increased with the phosphatisation rate of the pellets and more with the carbonation rate of the matrix, but it decreased with the silicification degree in the siliceous carbonated matrix. Two major functional classes were distinguished within pellets: aliphatic and oxygenated ones, the latter being fundamentally present in humic OM. The presence and abundance of these humic compounds in pelletal phosphorites are known from the 1980s and considered as witnessing a formation of apatite in a strictly closed environment, inside the pellet.

M. Dass Amieur
Department of Earth Sciences, Institute of Architecture
and Geosciences, University of Ferhat Abbas,
Setif 19000, Algeria

H. Mezghache
Department of Geology, Faculty of Earth Sciences,
University of Badji Mokhtar, Annaba,
BP 12,
Annaba 23000, Algeria

H. Mezghache
e-mail: mezghache.hamid@univ-annaba.org

B. Elouadi
Laboratory of Chemical Analysis Elaboration and Materials
Engineering (LEACIM), Université de La Rochelle,
Avenue Michel Crépeau,
17042 La Rochelle, Cedex 01, France

B. Elouadi
e-mail: belouadi@univ-lr.fr

M. Dass Amieur (✉)
Kouicem A. El Hak Road/El Hira Djamel,
Collo, W. Skikda 21200, Algeria
e-mail: mohamed7744@yahoo.fr

Keywords Djebel Onk · Algeria · Phosphates · Humics ·
Scanning electron microscopy · Infrared spectroscopy ·
Nuclear magnetic resonance

Introduction

The existence of organic matter (OM) in sedimentary apatitic pelletal phosphates has been reported by several authors (Sandstrom 1980; Belayouni et al. 1990; Purnachandra et al. 2002; Piper et al. 2007; Ben Hassen 2008). In order to determine the diagenesis condition, the relationship of oxidation degree with the phosphatisation, carbonation and silicification rates was studied.

The following study of the OM present in the phosphate ore deposit of Kef Essennoun was carried out using scanning electron microscopy (SEM); Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Geochemical composition of the OM in the phosphatic ore was investigated with the scanning

electron microscope with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDXA) system. The O/C ratio was calculated for the OM within pellets and within the exomatrix.

FTIR technique is frequently used for characterization of organic material, particularly humic substances (HSs; Croué et al. 1997; Calace et al. 1999). Assignment of peaks of absorption bands from their position (wavenumber) provides access to the composition and structure of the material. NMR is a nondestructive technique used to describe the local environment of certain chemical elements even in complex systems. It has been widely used to characterise the composition and structure of HSs in sediments (Dereppe et al. 1980; Calace et al. 2006) and has greatly contributed to the description of the nature of these organic compounds. It allowed, on one hand, the assignment of functional groups and, on another hand, a semi-quantitative estimate of the contribution of each of these functions (Hatcher et al. 1980; Kim et al. 2006).

HSs are specific organic decomposition products of living OM. Aiken (1985) defined them as "a general category of organic compounds, biogenic, heterogeneous, having a high molecular weight". From a structural point of view, they occur in the form of complex macromolecules essentially formed of carbon, oxygen, hydrogen and, in lower abundance, nitrogen, sulfur, phosphorus and associated cations (Jones and Bryan 1998). Studies of their structure show a wide diversity of functional groups: carboxyl, hydroxyl, alcohol, aldehyde, ketone, aromatic, phenolic, quinonic, and nitrogen- and sulfur-containing ligands.

Geological setting and bulk analytical data

The Algerian phosphates of the Djebel Onk Basin exist in tertiary marine deposits of the early Paleocene and Eocene ages. This mining basin contains several indexes and five deposits of phosphate, which are Djemi-Djema, Dj. Onk North, Bled El Hadba, Oued Betita and Kef Essennoun. The latter deposit, the subject of our study, is located southeast of Algeria, 9 km south east of Bir El Ater city and 20 km from the Algerian–Tunisian border (Fig. 1).

The structure of Dj. Onk's region is an anticline with Upper Cretaceous core, of about 20 km in length and 3 km width. This anticline, intensively asymmetric, is described by Visse (1952) as post-Pliocene anticline flexure, showing a north front with small dip, lower than 10°, and south front with big dip, sometimes vertical and even inverted. The set of reverse faults N70°E affecting this south front determine a vertical tectonic behavior.

At the late Paleocene–early Eocene Djebel Onk region belonged to the western part of Gafsa–Metloui–Djebel Onk Basin, but Dj. Onk Basin was differed by an important subsidence, which explains the enormous tonnage of the

phosphates (Ranchin 1963). This furrow, occupied by an epicontinental sea with a small deep, was situated between the island or dome of Kassarine to the North, the mole of Djeffera to the South and the high bottom of Dj. Fouris to the west.

The Kef Essennoun phosphatic deposits belong to a stratigraphic succession from Maastrichtian to Lutetian in age lying under a continental sandy–clayey series dated from Miocene to Quaternary (Prian and Cortiel 1993). Phosphate bundle, dated Upper Thanetian, includes three principal phosphatic layers (Fig. 2), with an average thickness of 35 m, and is like all of the Djebel Onk phosphate formation, made up (from bottom to top) by alternating marl–phosphate–dolomite footwall, marked "II_M", then a productive layer denoted "I" and phosphatic dolomite ore sub-layers denoted "II_T" (Cielensky et al. 1988; Mezghache et al. 2004).

The basal alternation marl–phosphate–dolomite sublayers "II_M", with an average thickness of 1.25 m, is characterised by a weak content of P₂O₅ (13% to 15%) and a strong content of MgO (8% to 10%). The productive layer "I", with thickness of 25 to 30 m, is characterised by height contents of P₂O₅ (24% to 28%), a means contents of MgO (inferior to 4%) and a CaO/P₂O₅ (weight percent) ratio varying from 1.7 to 1.8. The phosphatic dolomite layer "II_T" has an average thickness of 3 m. It occurs as weak contents of P₂O₅ (14% to 18%), strong contents of MgO (6% to 11%) and SiO₂ contents varying from 1% to 6%. It presents heterogeneous grain sizes.

The ores of Dj. Onk are grained sandy phosphates, on petrographic basis; the ores are classified as phospharenite; the phosphatic facies are homogenous, with fine grains (200 μm to 300 μm), rarely heterogeneous with both fine grains and coarse grains (up to 3 mm). Phosphate particles involve pellets, coprolites and bioclasts (bones, teeth of fishes and cellular bone fragments). The facies have generally beige to brown color and dark grey to black in the base of the layer. Color variations are related probably to organic matter content.

The mineralogical composition of these phosphates shows the phosphatic matter, beside the endomatrix which represents 5.3% of phosphatic matter; this one is constituted of carbonate fluorapatite. (Chabou Mostfai 1975; Larouci 1988). The endomatrix can be formed of quartz, illite, organic matter or opal. Three types of exomatrix (cement) are recorded including phosphate: The first is carbonated with a predominance of the dolomite, and the second clayey, siliceous with glauconite and the third, sulfated with trace of epsomite, which is rare. Dolomite cement dominated and was even restricted to the upper and basal parts of the phosphatic formation. In mineralogical terms, the apatitic phosphate of Djebel Onk is a carbonate fluorapatite (Larouci 1988). The organic carbon content of Djebel Onk ores averages 0.52% (Cielensky et al. 1988).

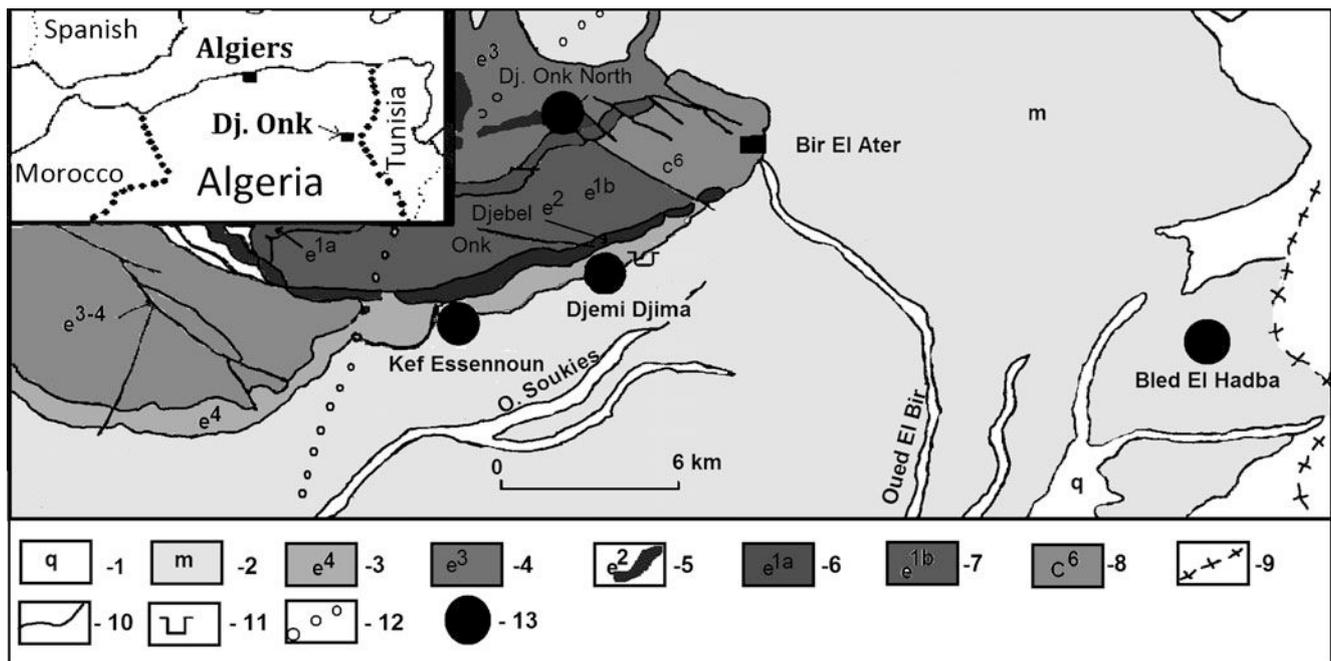
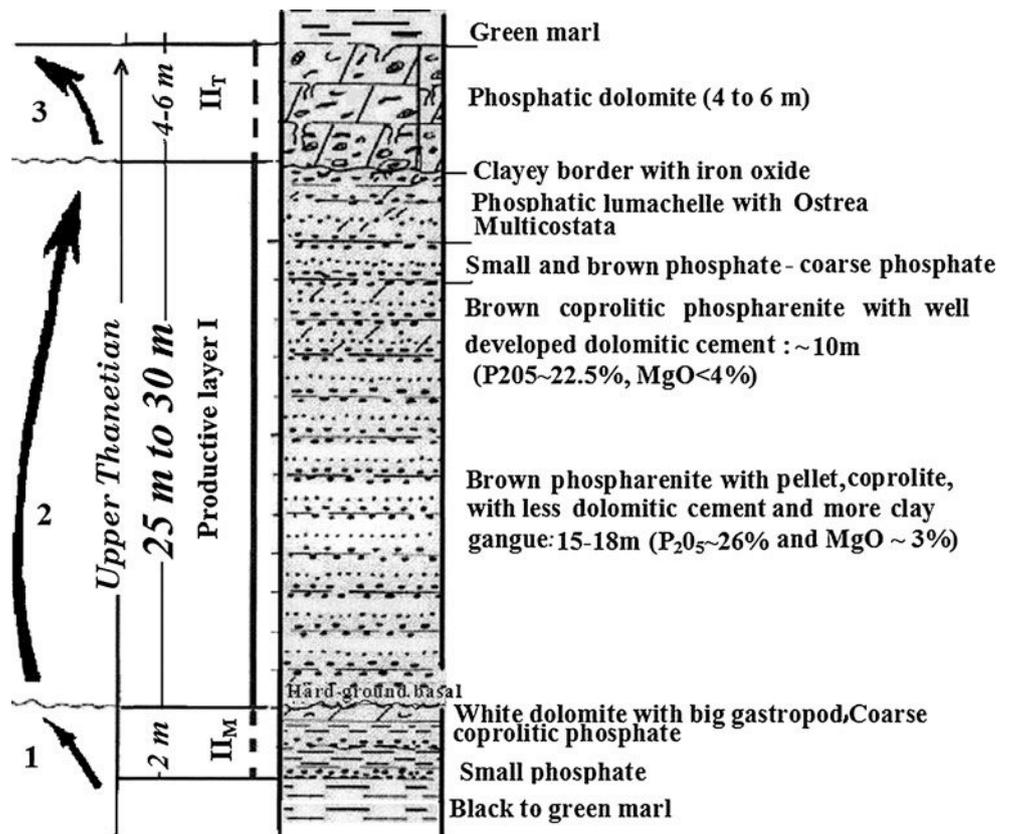


Fig. 1 Schematic geological map and location of Djebel Onk phosphate deposits (Kassatkine et al. 1980): 1 Silty alluvial deposits (Quaternary); 2 Sand and clay (Miocene); 3 Marl and limestone (Danian); 4 Marl and limestone with phosphate level (Ypresian); 5 Marl, limestone, dolomite and main phosphate layer (Thanetian);

6 coquina limestone and marl (Montian); 7 Marl and limestone (Danian); 8 Limestone (Maastrichtian); 9 Algerian–Tunisian border; 10 Geological outline; 11 Djemi Djema open pit; 12 Shallow of Ain Fouris: western limit of the main phosphatic layer; 13 Phosphate deposit

Fig. 2 Lithostratigraphic constitution of the main phosphatic layers of Dj. Onk phosphate basin (Cielensky et al. 1988)



Materials and methods

Four samples were picked up from the productive layer "I" of Kef Essennoun deposit. Thin sections were carried out from these samples. The samples had undergone a sifting to select the granulometric class 200–300 μm . The pellets of this class were selected under a binocular microscope. Finally, the samples were finely powdered.

Analyses were carried out at the Laboratory of Chemical Analysis Elaboration and Engineering Materials (LEACIM), the technical centre of La Rochelle University (France). SEM coupled with back-scattered electron image (BSE-image) was used to observe and analyze the OM in the phosphate materials. The chemical composition of OM in thin sections was analysed by SEM-EDXA. Sixteen specters with EDXA were achieved on thin sections of the phosphate ore: nine specters for the OM in pellets and seven specters for the OM in the matrix. The spectral analyses give the total contents of chemical elements. The total carbon (C) includes the organic C (org-C) and the mineral C (min-C). Likewise, the total oxygen (O) includes the organic O (org-O) and the mineral O (min-O). To determine the organic O/C ratio, the contents of org-C and org-O were calculated.

The phosphatic matter of the pellets presents a Ca/P ratio close to 1.67 (spectrum 1 to 9) which indicate the substitution of the PO_4^{3-} group by other anions as SiO_4^{3-} , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} , and Ca^{2+} by Na^+ and Mg^{2+} in the fluorapatite formula. Those substitutions have been taken into account. The maximum of $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ratio is close to 0.3 (Slansky 1980). The min-O is linked to the phosphatic matter as francolite, to Si as silica and to Al and Mo in oxidised form (Al_2O_3 , MoO_2). The min-C is the C of CO_3^{2-} anion. The matrix is carbonated as dolomite ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) and siliceous carbonated. The elements Al and Cl were considered in oxidised form, P as anion PO_4^{3-} and Si as silica.

The calculation was as follows: For the phosphatic matter (pellets):

$$\text{min} - \text{O} = 2.4(\text{Ca} + \text{Mg}) + 2\text{Si} + 1.5\text{Al} + 2\text{Mo}$$

$$\text{min} - \text{C} = 0.3P$$

For the matrix:

$$\text{min} - \text{O} = 2(\text{Ca} + \text{Mg}) + 2\text{Si} + 1.5\text{Al} + 4\text{P} + \text{Cl}$$

$$\text{and min} - \text{C} = \text{Ca} + \text{Mg}$$

For the phosphatic matter and the matrix: org-O=O-min-O

$$\text{and org} - \text{C} = \text{C} - \text{min} - \text{C}.$$

$$\text{So, O/C} = \text{org} - \text{O}/\text{org} - \text{C}$$

FTIR spectroscopy was performed using Perkin-Elmer 457 spectrometer. Spectral data was collected at 4 cm^{-1} resolution from 4,400 to 450 cm^{-1} . The conversion to log

(1/reflectance) is used as it is considered the best approximation for linearising reflectance data with concentration. The KBr pellets (1 mg of sample for 100 mg KBr, spectrometry grade) were obtained by pressing at 10,000 kg cm^{-2} for 2 min. For ^1H NMR spectroscopy, a Bruker Advance-DRX 500 MHz spectrometer was used with dimethylsulfoxide (DMSO) and d_5 -pyridine ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) as solvents.

Results and discussion

SEM and FTIR spectroscopy

SEM observations for the samples (Figs. 3 and 4) showed a circular to ovoid form of phosphatic grains displaying a white (underbackscattered electrons) phosphatic rim and a dark core (under BSE), suggesting the presence of OM, other constituents poorly scattering electrons or inorganic constituents (for example, phosphatic) the pore size of which is small enough to inhibit the way of the rays out of the material and to give its apparent darkness (Lamboy 1990). Similar observations suggest the presence of OM within the exomatrix (Fig. 4), under the form of flat, large and black-colored particles.

The SEM-EDXA spectra analysis of the OM (Table 1) in the pellets (specters 1 to 9) showed a Ca/P ratio that varies between 1.66 and 1.89. It is superior to the one of standard fluorapatite (1.67), which indicates the substitution of PO_4^{3-} by other anions, as CO_3^{2-} . The analysis of spectrums 10 to 16 showed two types of the matrix: carbonated matrix (spectrums 10, 12, 14 and 15) and siliceous carbonated matrix (spectrums 11, 13 and 16).

The O/C ratio varies from 0.23 to 0.67 in the pellets. It varies between 0.33 and 1.05 (0.64, on the average) in the siliceous carbonated matrix and strongest in the carbonated matrix (1.71, on the average).

The O/C ratio increases with P and Ca contents of the phosphatic matter within the pellets (Fig. 5) and with Ca contents of the matrix, and decreased with its Si contents (Fig. 6). These results indicate that the oxidation increases with the phosphatisation rate of the pellets and more so with the carbonation rate of the matrix. It decreases with the silicification rate in the siliceous carbonated matrix.

The four infrared absorption spectra shown in Fig. 7 correspond to pellets. They show an intense band situated around 3,400 cm^{-1} , corresponding to the OH stretch in phenols, alcohols and carboxylic acids (Painter et al. 1981). The OH band of the H bonding to carboxylic anions at 2,500 cm^{-1} was also observed (Landais et al. 1984). The presence of the carboxyl function was confirmed by the adsorption close to 1,722 cm^{-1} , which corresponds to the C=O stretch in COO^- groups. Aliphatic moieties are

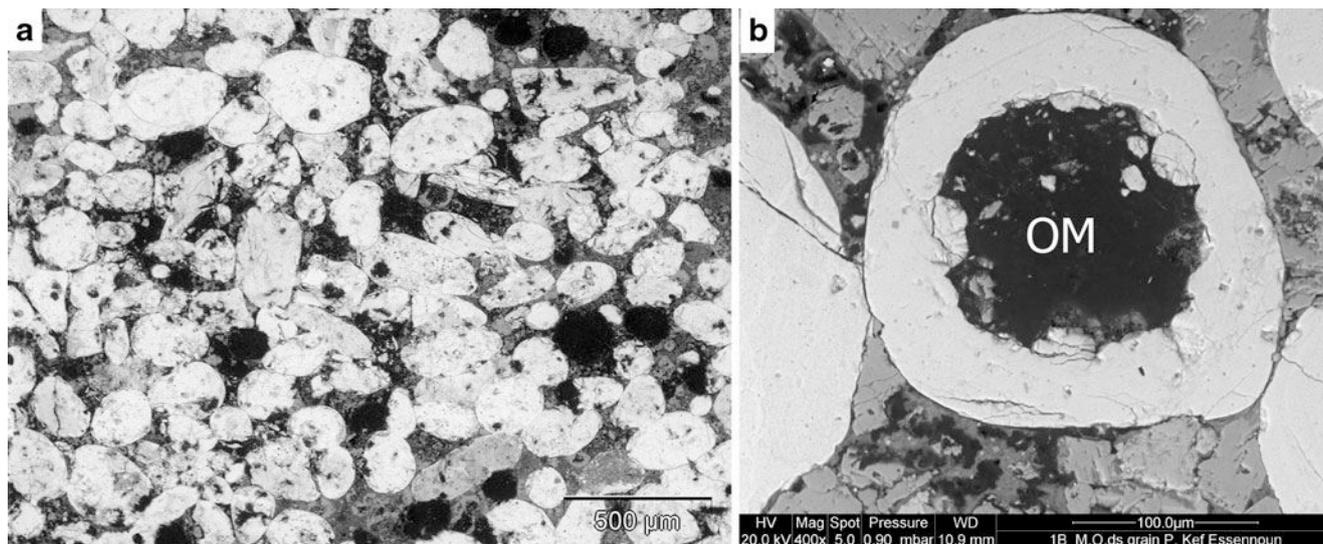


Fig. 3 SEM back-scattered image (BSE-image) of the OM within phosphate matter of productive layer of Kef-Essennoun deposit. **a** OM dispersed within the exomatrix (*black*); **b** OM within a phosphate grain

characterised by absorption bands from C–H vibrations in the domain 3,000–2,800-cm⁻¹ region (Benkhedda et al. 1992), whereby CH₃ groups were observed close to 2,960 and 2,870 cm⁻¹, and the CH₂ groups around 2,920 and 2,850 cm⁻¹. A second band witnessing the presence of aliphatic groups is situated between 1,390 and 1,375 cm⁻¹.

Three absorbance bands corresponding to the phosphate ion (PO₄⁻³) were observed: The first was in the 2,200–1,900-cm⁻¹ region under that forms a peak at 2,002.24 cm⁻¹ in spectrum 1, at 1,997.40 cm⁻¹ in spectrum 2 and close to 1,996 cm⁻¹ in spectrums 3 and 4; the second band in the

1,150–1,000-cm⁻¹ region, where the main peaks are respectively at 1,053.24 cm⁻¹ (spectrum 1), close to 1,071 cm⁻¹ (spectrums 2 and 3) and at 1,101.89 cm⁻¹ (spectrum 4). The third band arises in the 600–550-cm⁻¹ domain with peaks at the 580, 596.10 and 471.94 cm⁻¹.

¹H NMR spectroscopy

Two major peaks were distinguished at 2.490 and 3.344 ppm, in the spectrum of the DMSO extract (Fig. 8). The first corresponded to protons in the solvent. The second peak was

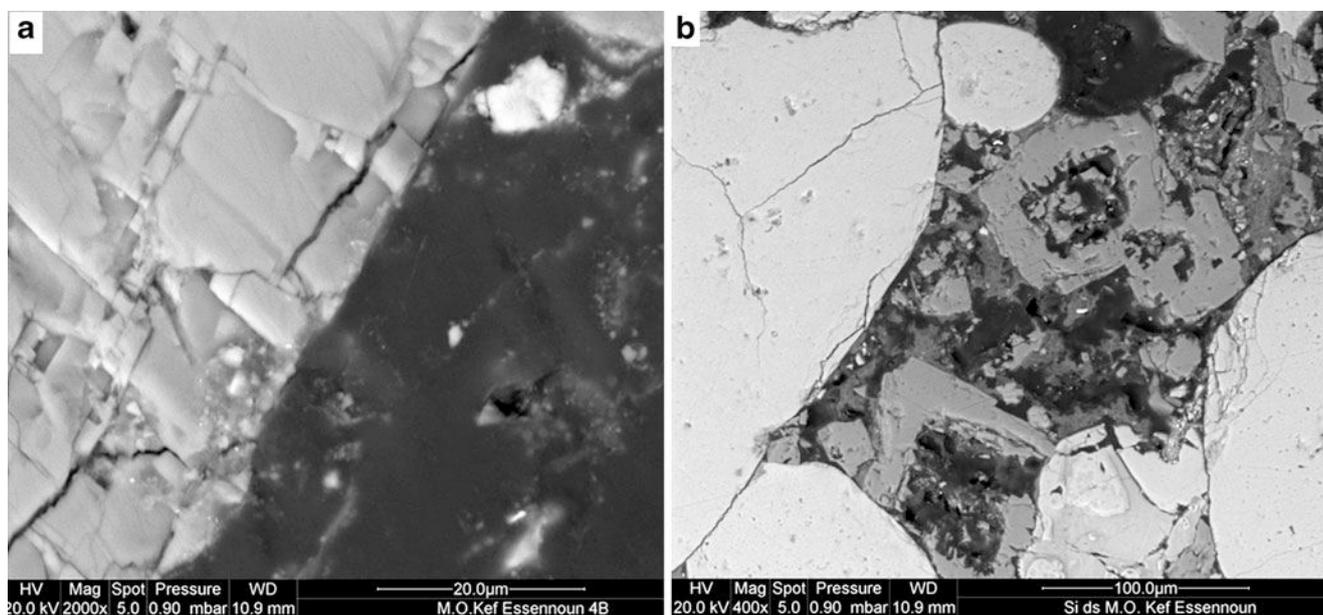


Fig. 4 SEM back-scattered image (BSE-image) of the OM within exomatrix of productive layer of Kef-Essennoun deposit. **a** OM within dolomite exomatrix; **b** OM within siliceous exomatrix

Table 1 Element analyses of the OM in the Kef-Essenoun ore phosphate using SEM-EDXA system (in percent atom)

| Spectre | OM within the pellets | | | | | | | | | OM within the matrix | | | | | | |
|---------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | SP1 | SP2 | SP3 | SP4 | SP5 | SP6 | SP7 | SP8 | SP9 | SP10 | SP11 | SP12 | SP13 | SP14 | SP15 | SP16 |
| C | 46.21 | 30.29 | 34.83 | 45.34 | 43.68 | 66.63 | 68.78 | 41.84 | 30.68 | 29.31 | 37.68 | 27.83 | 59.49 | 42.61 | 38.39 | 45.05 |
| O | 38.13 | 48.42 | 45.35 | 37.63 | 38.91 | 26.2 | 24.82 | 41.34 | 47.51 | 58.26 | 50.71 | 59.4 | 34.46 | 55.8 | 59.85 | 52.68 |
| Na | 0.48 | 0.99 | 0.75 | 0.59 | 0.85 | 0.25 | 0.21 | 0.47 | 0.74 | – | – | – | 0.08 | 0.55 | 0.66 | 0.33 |
| Mg | 0.56 | – | 0.34 | 0.26 | 0.27 | 0.11 | 0.16 | 0.26 | 0.42 | 6.48 | 3.73 | 7.07 | 0.26 | – | – | 0.28 |
| Al | 0.32 | – | – | 0.13 | 0.1 | 0.15 | 0.11 | 0.12 | 0.17 | 0.58 | 0.71 | – | 0.61 | – | – | – |
| Si | 1.3 | 0.44 | 0.43 | 0.4 | 0.34 | 0.31 | 0.4 | 0.44 | 0.59 | 0.21 | 4 | 0.2 | 4.55 | 0.2 | 0.14 | 1.56 |
| P | 4.27 | 7.03 | 6.45 | 4.92 | 5.76 | 2.12 | 1.79 | 5.11 | 6.92 | – | – | – | 0.04 | 0.66 | 0.66 | 0.06 |
| S | 0.44 | 0.83 | 0.72 | – | – | – | – | – | 0.53 | – | – | – | – | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| Cl | 0.16 | – | – | 0.1 | 0.14 | 0.43 | 0.35 | 0.05 | – | – | – | – | 0.29 | – | – | – |
| Ca | 8.06 | 11.99 | 11.14 | 9.32 | 9.57 | 3.79 | 3.22 | 9.52 | 12.22 | 5.15 | 3.17 | 5.49 | 0.22 | 0.13 | 0.24 | 0.03 |
| Zr | – | – | – | 0.39 | 0.06 | – | – | 0.3 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Mo | – | – | – | 0.63 | – | – | 0.15 | 0.47 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Te | – | – | – | 0.3 | 0.34 | – | – | – | 0.21 | – | – | – | – | – | – | – |
| Fe | 0.07 | – | – | – | – | – | – | 0.07 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Ca/P | 1.89 | 1.71 | 1.73 | 1.89 | 1.66 | 1.79 | 1.8 | 1.86 | 1.77 | – | – | – | 5.50 | 0.20 | 0.36 | 0.50 |
| Min-O | 23.77 | 29.66 | 28.41 | 25.25 | 24.45 | 10.21 | 9.38 | 25.47 | 31.77 | 24.55 | 33.77 | 25.72 | 15.54 | 3.83 | 3.98 | 5.89 |
| Org-O | 14.36 | 18.76 | 16.94 | 12.38 | 14.46 | 16.00 | 15.44 | 15.87 | 15.74 | 33.71 | 16.95 | 33.68 | 18.92 | 51.97 | 55.87 | 46.79 |
| Min-C | 1.28 | 2.11 | 1.94 | 1.48 | 1.73 | 0.64 | 0.54 | 1.53 | 2.08 | 11.63 | 6.90 | 12.56 | 0.48 | 0.13 | 0.24 | 0.31 |
| Org-C | 44.93 | 28.18 | 32.90 | 43.86 | 41.95 | 65.99 | 68.24 | 40.31 | 28.60 | 17.68 | 30.78 | 15.27 | 59.01 | 42.48 | 38.15 | 44.74 |
| O/C | 0.32 | 0.67 | 0.51 | 0.28 | 0.34 | 0.24 | 0.23 | 0.39 | 0.55 | 1.91 | 0.55 | 2.21 | 0.32 | 1.22 | 1.46 | 1.05 |

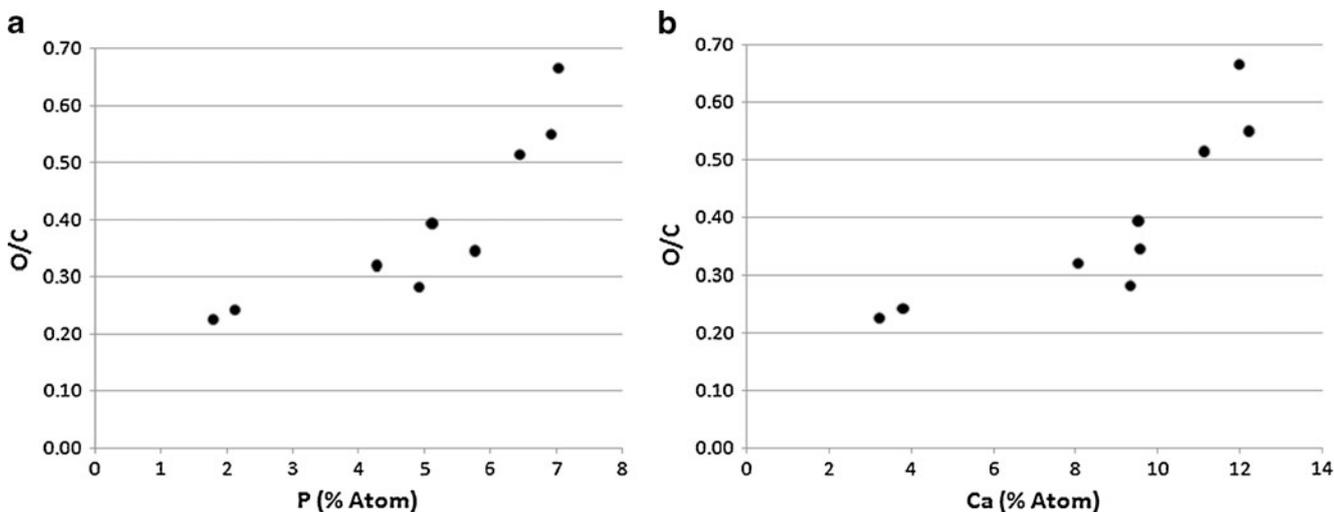


Fig. 5 Correlation of O/C ratio with P and Ca content within the pellets: **a** Relationship between O/C ratio and P content; **b** Relationship between O/C ratio and Ca content

associated with water bound intimately to the OM. In addition, the spectrum showed the following:

- In the region between 1.8 and 3.0 ppm, which can contain several small peaks, we distinguished the following peaks: 2.480, 2.485, 2.490, 2.494 and 2.499 ppm. These peaks are usually assigned to protons in the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups in aliphatic chains.
- In the region between 3 and 6 ppm, the curve showed only one peak at 3.332 ppm. This region recorded the resonance of protons in alcohols and ethers.

Four major peaks were distinguished for the spectrum in pyridine (Fig. 9). The pick at 5,011 ppm was associated with water bound to the OM and the peaks at 7.190, 7.555 and 8.712 ppm, which correspond to protons of the pyridine

solvent (Joule and Mills 2010). In addition, this spectrum also showed, through the presence of tow peaks located respectively at 0.856 and 1.265 ppm corresponding to protons in aliphatic chain of the methyl and methylenesis groups (Hatcher et al. 1980; Kim et al. 2006). Two peaks situated respectively at 0.856 and 1.265 ppm were individualised in this region.

- In the region between 1.8 and 3.0 ppm, only one pick was distinguished at 2.076 ppm, which corresponds to protons in the CH_3-CO^- groups (Kim et al. 2006).

Discussion

The oxidation of the OM is more important in the matrix than within the pellets, but more important

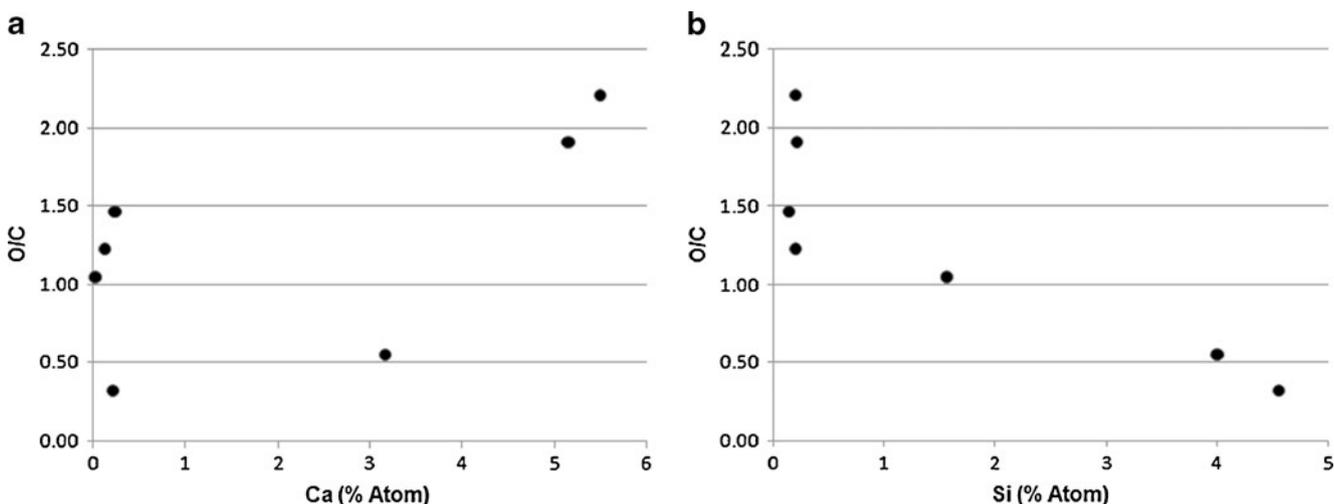


Fig. 6 Correlation of O/C ratio with Ca and Si content within the matrix: **a** Relationship between O/C ratio and Ca content; **b** Relationship between O/C ratio and Si content

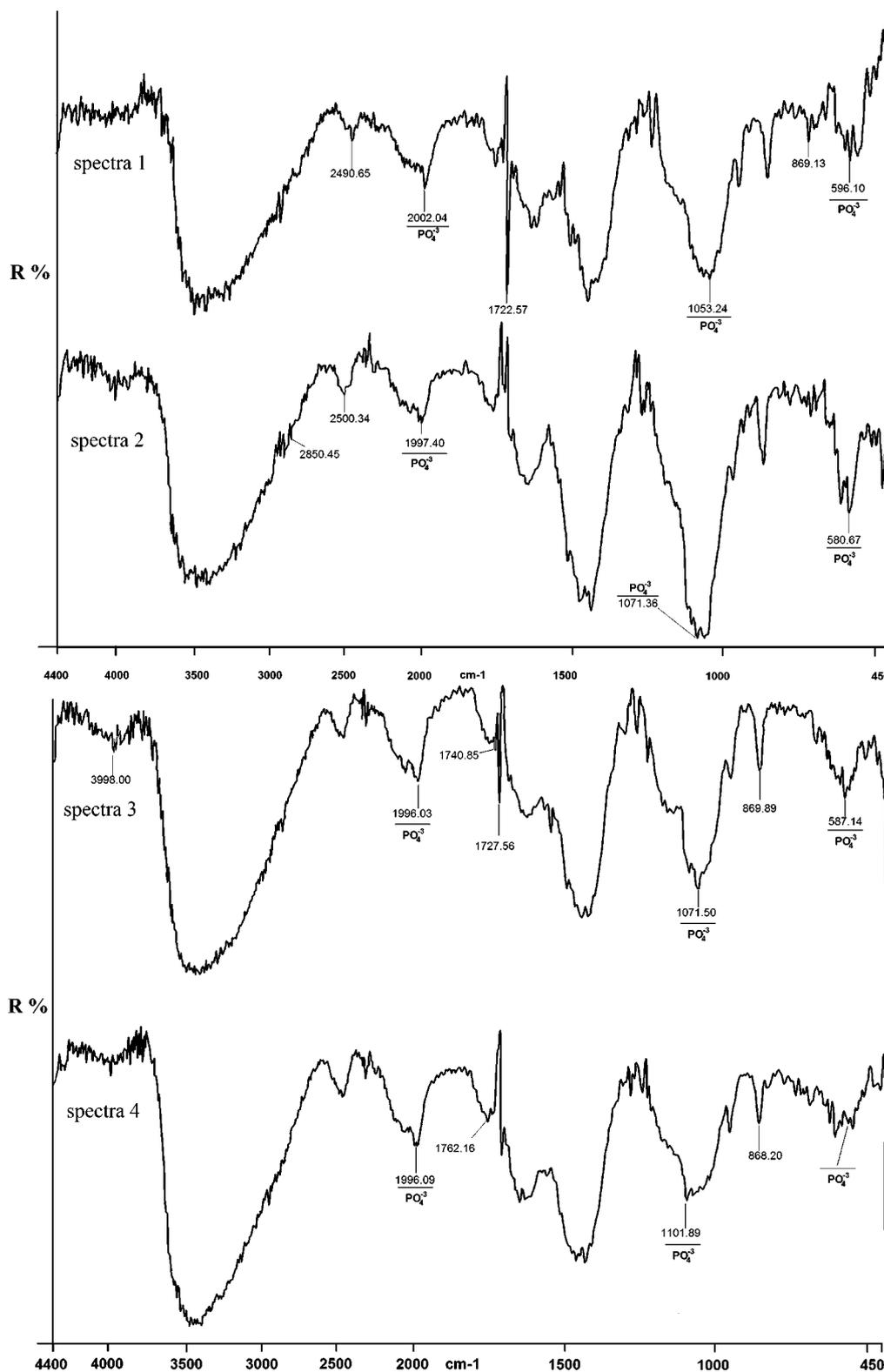
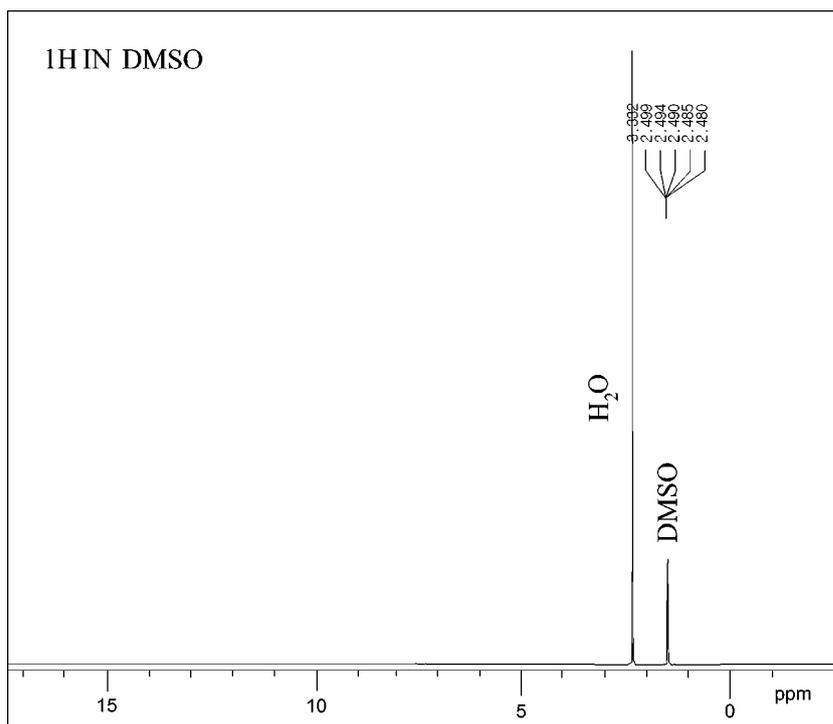


Fig. 7 Infrared absorption spectra by phosphate samples in a productive layer of Kef-Essenoun deposit

within the carbonated matrix, which indicates that, inside, the pellets and the siliceous carbonated matrix are closed environments.

The O/C ratio within pellets is close to the one of OM (fulvic acid) of sea origin (Debyser and Gadel 1977). They are close to registered values of OM in

Fig. 8 ^1H NMR Spectra by a sample of the productive layer of Kef-Essenoun deposit dissolved in the DMSO

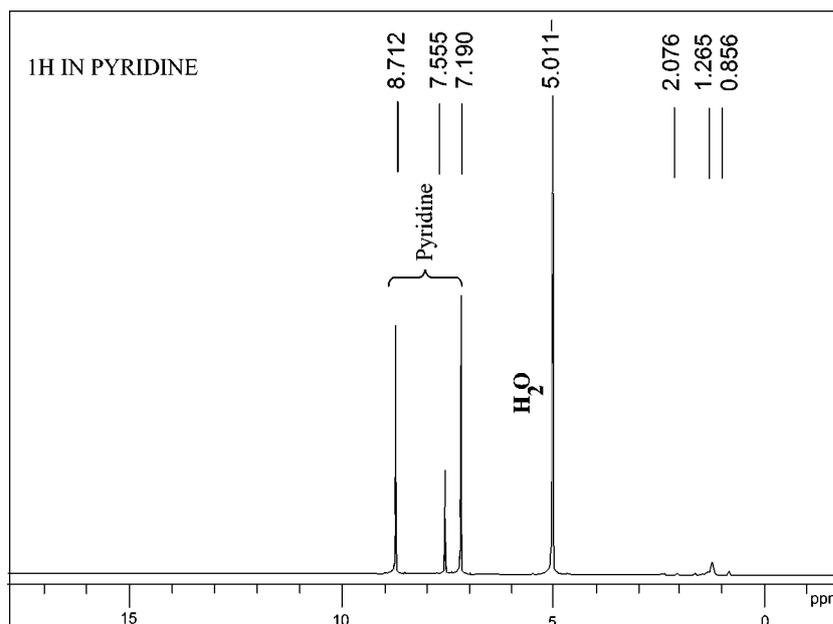


Ras-Draâ deposit, Tunisia (Ben Hassen 2008) and superior to those registered in the phosphate-rich basin of Oulad Abdoun and oil shales of the Timahdit basin, Morocco (Benalioulhaj 1989). The values of the O/C ratio in the matrix are superior to those registered in Ras-Draâ deposit, Tunisia and the phosphate-rich basin of Oulad Abdoun and oil shales of the Timahdit basin, Morocco. The oxidation within the pellets does not indicate a significant difference between Dj. Onk phosphates and Tunisian phosphates because the OM within the pellets is

conserved and did not incur the modification of environment conditions.

In the pore fluids ladder, the solubility of carbonate and silica are strongly affected by pH. Silica solubility increases with pH, whereas carbonate solubility decreases (Selley Richard 2000). For this, the oxidation will be important in alkaline environment than in the acid environment, because when the environment is acid (precipitation of silica), it is enriched with the protons. The oxygen has higher affinity to associate with the proton than to oxidise the OM.

Fig. 9 ^1H NMR Spectra by a sample of the productive layer of Kef-Essenoun deposit dissolved in the pyridine



The OM in the matrix of Kef Essennoun deposit is more oxidised by the Ras-Draâ deposit. This is explained by the paleo-environment of the tow deposits. The Kef Essennoun deposit evolved under a small deep of sea water, with carbonated and clayey matrixes, indicating an oxic environment, when the Ras-Draâ deposit of Gafsa-Metlaoui Basin, which was presented under the shape of a large semi-closed depression, and the communications with the open sea were less direct and were interrupted. The dynamics of streams in this basin encouraged the development of oxic to anoxic conditions (Sassi 1974).

The IRTF results showed that the OM is strongly aliphatic and oxygenated which correspond also to obtained results in Ras-Draâ deposit, Tunisia (Ben Hassen 2008). These results suggested that the OM of Kef Essennoun deposit is conserved under a form of humic substance.

Conclusion

The oxidation of OM in Kef Essennoun phosphatic deposit showed a low degree within the pellets and the siliceous matrix. It is strongly within the carbonated matrix. This suggests that the pellets and siliceous matrix are a close environment. The oxidation degree increases in some degree with the phosphatisation of the pellets, and more importantly, with the carbonation of the matrix. It decreases with the silicification rate of the matrix.

The OM showed the presence of two major functional classes: aliphatic and oxygenated ones. The strong presence of aliphatic groups reveals that the OM does not develop to oil, but is preserved under shape of HSs. The evolution of the OM towards humic stabilized forms is a set of bio-geochemical process, active in low temperatures, and of some -50°C to 60°C score of degrees, leading to a humic-composed formation (Ben Hassen 2008).

References

- Aiken GR (1985) Isolation and characterization techniques for aquatic humic substances. In: Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, Mac Carthy P (eds) Humic substances in soil, sediment and water. Wiley and Sons, New York, pp 363–386. doi:10.1002/gj.3350210213
- Belayouni H, Slansky M, Trichet J (1990) A study of the organic matter in Tunisian phosphates series: relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin (Tunisia) organic. *Geochem* 15:47–72. doi:10.1016/0146-6380(90)90184-2
- Benalioulhaj S (1989) Organic geochemistry compared of sets of phosphatic basin of Oulad Abdoun and oil shales of the Timahdit Basin (Morocco). Implications in the phosphatogenesis. Ph.D. Thesis, University of Orleans, France
- Ben Hassen A (2008) New data on organic matter associated with the phosphate basin series of southern Tunisia (Deposit Ras-Draâ) and the phosphatogenesis. Ph.D. Thesis, University of Orleans, France, pp 427
- Benkhedda Z, Landais P, Kister J, Dereppe JM, Monthieux M (1992) Spectroscopy analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy Fuel* 6:166–172. doi:10.1021/ef00032a008
- Calace N, Capolei M, Lucchese M, Petronio BM (1999) The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources. *Talanta* 49:277–284. doi:10.1016/S0039-9140(99)00370-1
- Calace N, Cardellicchio N, Petronio BM, Pietrantonio M, Pietroletti M (2006) Sedimentary humic substances in the northern Adriatic Sea (Mediterranean Sea). *Mar Environ Res* 61:40–58. doi:10.1016/j.marenvres.2005.05.002
- Chabou Mostfai S (1975) Research project of the phosphatic mineralization to the east of Algiers meridian, Algeria. Rap. SONAREM (Société National Algérienne de Recherche et d'Exploration Minière) Algiers, Algeria, pp 132
- Cielensky S, Bencherrine N, Watkowski T (1988) Works of prospecting and assessment of phosphates in the region of Bir El Ater. Internal report, EREM (Entreprise de Recherche et d'Exploration Minière), vol. 2, Algeria, pp 103
- Croué JP, Martin-Mousset B, Lefebvre E, Déguin A, Legube B (1997) Evolution of the humic/non humic distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments. *Revue des Science de l'Eau* 10:63–81. ISSN: 0992-7158, 1718-8598
- Debyser Y, Gadel F (1977) Geochimic study of the humic and Kerogen compounds. Organic geochemistry of deep marine sediments, Orgon I, C.N.R.S. (Centre National de Recherche Scientifique) Paris, France, 247–268
- Dereppe JM, Moreaux C, Debyser Y (1980) Investigation of marine and terrestrial humic substances by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. *Org Geochem* 2:117–124. doi:10.1016/0146-6380(80)90001-7
- Hatcher PG, Rowan R, Mattingly MA (1980) ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids. *Org Geochem* 2:77–85. doi:10.1016/0146-6380(80)90023-6
- Jones MN, Bryan ND (1998) Colloidal properties of humic substances. *Adv Colloid Interface Sci* 78:1–48. doi:10.1016/S0001-8686(98)00058-X
- Joule JA, Mills K (2010) Heterocyclic chemistry, 5th edn. Blackwell, Chichester. ISBN 1-4051-3300-7
- Kassatkine Y, Yahyaoui A, Chatilov S (1980) The works of prospecting and assessment on phosphate executed in 1976–1978 in the mining district of Djebel Onk. SONAREM (Société Nationale de Recherche et d'Exploration Minière) Internal report, vol. 2, Algeria, pp 140
- Kim HC, Yu MJ, Han I (2006) Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. *Appl Geochem* 21:1226–1239. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.03.011
- Lamboy M (1990) Microstructure of a phosphatic crust from the Peruvian continental margin: phosphatized bacteria and associated phenomena. *Oceanol Acta* 13:439–451
- Landais P, Monthieux M, Meunier JD (1984) Importance of the oxidation/maturation pair in the evolution of humic coals. *Org Geochem* 7:249–260. doi:10.1016/0146-6380(84)90121-9
- Larouci M (1988) Study of the characterization and the valorization of phosphatic ore of Djebel Onk, Algeria, Ph.D. Thesis, University of Orleans, France
- Mezghache H, Toubal A, Bouima T (2004) Typology of phosphate ores of the Djebel Onk Mining Basin (Eastern Algeria). *Phosphorus Research Bulletin* 15:5–20. Online ISSN: 1882-2363, Print ISSN: 0918-4783

- Painter PC, Snyder RW, Starsinic M, Coleman MM, Deborah WK, Davis A (1981) Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assessments and the application of spectra analysis program. *Appl Spectrosc* 35:475–485. doi:10.1366/0003702814732256
- Piper DZ, Perkins RB, Rowe HD (2007) Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: paleo proxies of ocean geochemistry. *Deep-Sea Res II* 54:1396–1413. doi:10.1016/j.dsr2.2007.04.012
- Prian GP, Cortiel Ph (1993) Development study of phosphate deposit of Djebel Onk (Algeria). Geological expertise report, B.R.G.M. (Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans) France, pp 288
- Purnachandra RV, Michard A, Naqvi SWA, Böttcher ME, Rama K, Thamban M, Natarajan R, Borole DV (2002) Quaternary phosphorites of the southeast coast of India. *Chem Geol* 182:483–502. doi:10.1016/S0009-2541(01)00336-9
- Ranchin G (1963) The sedimentary phosphates of lime in Djebel Onk's region (Algeria), S.E.R.M. (Société d'Exploration et de Recherche Minière) Paris, France, pp 85
- Sandstrom MW (1980) Organic geochemistry of some Cambrian phosphorites. *Phys Chem Earth* 12:123–131. doi:10.1016/00791946(79)90094-6
- Sassi S (1974) Phosphatic sedimentation of the Paleocene in the south and the center-west of Tunisia. Ph.D. Thesis, University of Paris, Orsay, France
- Selley Richard C (2000) *Applied sedimentology*, 2nd edn. Academic, San Diego, CA, pp 523, ISBN 0-12-636375-7
- Slansky M (1980) The geology of sedimentary phosphate. Mem. B.R.G.M. (Bureau de Recherche Géologique et Minière, Orléans) no. 114, France, pp 92
- Visse L (1952) Genesis of the southeasterly Algerian–Tunisian phosphatic deposits. XIX International Geological Congress., set 1, no. 27, Algiers, Algeria, pp 60