



**HAL**  
open science

# Étude des mécanismes et microprocessus régissant les interactions entre les espèces minérales et les modulateurs de flottation en vue de la valorisation des minerais de phosphates complexes

Kaba Oumar Barou

► **To cite this version:**

Kaba Oumar Barou. Étude des mécanismes et microprocessus régissant les interactions entre les espèces minérales et les modulateurs de flottation en vue de la valorisation des minerais de phosphates complexes. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0038 . tel-01757175

**HAL Id: tel-01757175**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01757175v1>**

Submitted on 4 Dec 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Ecole doctorale Ressources, Produits, Procédés et Environnement (RP2E)**

**Laboratoire GeoRessources UMR 7359**

2 rue du Doyen Marcel Roubault, BP 10162, F-54505 Vandœuvre-lès-Nancy cedex France

**Thèse**

**Présentée à l'Université de Lorraine**

Pour l'obtention du Grade de Docteur

de l'Université de Lorraine

en Géosciences

par

**Oumar Barou KABA**

**Etude des mécanismes et microprocessus régissant les interactions entre les espèces minérales et les modulateurs de flottation en vue de la valorisation des minerais de phosphates complexes.**

Soutenue à huis clos le 13 avril 2017 devant la commission d'examen

Rapporteurs:

M. Daniel FORNASIERO

Adjunct Professor, University of South Australia, Australie

M. Ange NZIHOU

Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Examineurs:

M. Patrice BOURSON

Professeur, UL, LMOPS, Metz

M. Lev FILIPPOV

Directeur de Thèse, Professeur, UL, GeoRessources, Nancy

Membres invités:

Mme. Françoise ALLAIN

Head of Mining Engineering | Mining & Métaux, Technip

Mme. Inna FILIPPOVA

Chercheur UL, GeoRessources, Nancy

*Au tout Puissant et Miséricordieux,*

*A mon Père...*

***Daye KABA***

*« Parti, maintenant depuis 7 ans, 3 mois et 10 jours dans ta dernière demeure.  
Repose en Paix Père »*

*A ma mère...*

***Fatoumata SOUMARÉ***

*« Toujours aussi joviale, pleine de sagesse, de sympathie. Ton amour et tes  
bénédictions m'ont donné la force de mener ce travail »*

*A mon papa et tonton...*

***Alpha Kabinet TRAORÉ***

*« Inconditionnel remplaçant de mon père, te voilà parti aussi cinq mois et 13 jours  
plutôt, sans avoir pu affirmer ta fierté à travers ton sourire éclatant pour mon  
grade de Docteur. Papa, repose en Paix »*

*« Vous n'avez donné vie, vous m'avez éduqué, vous m'avez chéri, vous m'avez  
éclairé. Merci de m'avoir donné ces outils si précieux et si nécessaires, pour affronter  
la vie de chaque jour. »*



## Remerciements

Au terme de cette aventure riche en sciences et vies humaines, des remerciements s'imposent.

Je remercie tout d'abord le Professeur Lev FILIPPOV, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié la tâche de mener cette thèse, qui m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances.

Ce travail a été concrétisé grâce au soutien financier de la fondation NIT (Noyau d'Ingénierie et de Technologie), de Technip et de ASGA (Association Scientifique pour la Géologie et Ses Applications). J'adresse mes vifs remerciements à leurs administrateurs. Une mention particulière à Nicolle GALLOY, Armelle FAYOT et Elisabeth MOUILLIE pour leurs aides.

La qualité de ce travail n'aurait pu être reconnue sans son évaluation par une commission d'examen constituée d'experts. A ce titre, j'adresse ma profonde gratitude :

Au Professeur Daniel FORNASIERO de Sounth Australia University et au Professeur Ange NZIHOU de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je vous remercie, et suis reconnaissant pour toutes vos remarques pertinentes et éclairées.

Au Professeur Patrice BOURSON de l'Université de Lorraine, du LMOPS (Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes), de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je vous témoigne toute ma reconnaissance pour vos conseils pertinents et productifs.

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du Laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine à Nancy. Je voudrais témoigner en ces mots qui suivent, toute ma reconnaissance à tous les membres de cette structure, plus particulièrement aux professeurs, docteurs, ingénieurs, doctorants, techniciens, stagiaires et cadres administratifs de l'Equipe Valorisation, qui ont contribué à la réalisation de ce doctorat.

A Robert JOUSSEMET, responsable de STEVAL (Station Expérimentale de Valorisation des matières premières et des substances résiduelles) de GeoRessources. Merci Bob, pour ta bonne humeur, ta convivialité, tes aides, tes soutiens, tes conseils techniques et scientifiques ainsi que pour tes nombreuses bouffées d'oxygène distillées au travers de tes blagues.

A Frédéric DIOT, Christophe GAUTIER, Jean-Marie Fischbach, Pierrick HUBERT techniciens de la station STEVAL. Je vous témoigne toute ma reconnaissance pour vos soutiens, aides, conseils et disponibilités dans la prise en main des différents outils et appareils qui m'ont servi dans mes expérimentations.

A Jacques YVON, Professeur Emérite de l'Université de Lorraine. Merci Jacques pour la mise à disposition de vos immenses et diverses connaissances scientifiques. Chacun de nos échanges a été pour moi un grand moment d'éclaircissement et d'acquisition de nouvelles connaissances en géologie.

Au Docteur Ndue KANARI, chercheur au sein de l'Equipe Valorisation. Mes vifs remerciements pour tes avis scientifiques, ta bonne humeur ainsi que pour nos échanges croustillants autour des sujets d'actualité.

A Christine JOLY, à Martine GALMICHE et à Pabla ANTONINI, chimistes de l'Equipe Valorisation. Comment aurais-je pu connaître mes teneurs en P, Ca, Mg, Si, Al, etc sans votre apport ? Je tiens à vous exprimer mes vifs remerciements pour avoir contribué à donner corps à cette thèse. Une mention spéciale pour Pabla, pour sa gentillesse, son écoute et sa serviabilité.

A Inna FILIPPOVA, chercheur au sein de l'Equipe Valorisation. Merci pour vos nombreux conseils scientifiques et échanges enrichissants qui m'ont servi dans cette thèse.

A Zineb LAFHAJ, ma jumelle pour nos moments de galère de doctorants, nos épisodes d'engueulades, nos instants de rigolades et de complicité. Merci d'avoir contribué à détendre l'atmosphère qui parfois n'était pas propice pour une meilleure réflexion scientifique.

A Monique BERECHÉ pour le maintien de l'hygiène et de la propreté de nos locaux de travail, à Delphine MARTIN pour les solutions à mes soucis informatiques et les soins des bobos de mes ordinateurs, à Catherine LEGROS pour sa joie insatiable et ses aides administratives.

Cette thèse atteint son but grâce à la réalisation d'une partie analytique primordiale. A ce titre, je tiens à remercier Odile BARRES pour l'absorption IR, Lise SALSU et Sandrine MATHIEU du SCMEM de GeoRessources pour les observations à l'échelle micrométrique, à Angelina RAZAFITIANAMAHARAVO pour la surface spécifique, à Thomas KAUFFMAN du LMOPS à Metz et à Marie-Camille CAUMON de GeoRessources pour les aides et conseils précieux en spectroscopie Raman.

Ces travaux de thèse au sein du laboratoire GeoRessources ont été l'occasion de rencontrer, d'échanger voir de collaborer avec certains stagiaires, assistantes, techniciens, ingénieurs, doctorants, docteurs et post-doctorants. Une pensée à Akira, Alexandre, Antony, Aurélie, Bénédicte, Claire, EL Aïd, Gabriel, Hélène, Ibrahim, Kevin, Marah, Marie, Nina, Olga, Phillipe, Quentin, Rachida, Saeed, Sandotin, Stéphanie, Viacheslav, Yann, Zoltan.

Aux barbecues, raclettes, pauses café, galettes des rois et aux différents pots. Ce fut de bons moments de partage.

Ce travail est aussi le fruit de soutiens inconditionnels de ma famille, de mes amis et de mes proches.

A ma mère Fatoumata SOUMARÉ pour son amour et ses encouragements.

A mon frère aîné Madani KABA, pour ses sages conseils et son optimisme. A mes frères et sœurs KABA et TRAORÉ. A ma chère maman Madina CONDÉ, merci "Mme Tra" pour tes conseils et soutiens.

A mon frère, ami, cousin et complice Abdoulaye KOUYATÉ. Notre relation prouve que l'on peut devenir frère sans avoir le même sang ni être d'un même père et d'une même mère. Merci pour tes soutiens et éclairages désintéressés et si bénéfiques.

Un grand merci à Angélique DOUMBIA et ses filles (Cylia et Ayelie), à Djaka KABA, à Mamadi KEITA, à Fanta DOUMBOUYA, à Mariama Siré DOUMBOUYA pour vos aides et d'avoir merveilleusement concocté de délicieux plats partagés en toute amitié et fraternité.

Une pensée à l'UGAN (Union des Guinéens et Amis de Nancy) et à l'AEE (Association Espoir Enfant). La joie et l'épanouissement connus à travers vous, m'ont été d'un grand soutien.

Je suis redevable à toutes les personnes qui m'ont de près ou de loin apporté leur soutien moral ou matériel, qu'ils soient frères, sœurs, amis, oncles, tantes, professeurs, cousins ou cousines. Sincères et vifs remerciements à chacun et chacune de vous.

## Résumé

L'épuisement des gisements de phosphate riches en  $P_2O_5$  et à gangue silicatée, faciles à traiter par broyage/classification et/ou par flottation conduit de plus en plus à exploiter des gisements de phosphates à gangue carbonatée, qui sont les plus abondants, mais les plus difficiles à valoriser par flottation. En effet, les similitudes entre leurs propriétés physico-chimiques superficielles entraînent des réponses similaires face aux collecteurs pendant la flottation, rendant ainsi leur séparation difficile. La flottation inverse en milieu acide est la méthode qui semble donner le meilleur contraste de séparation entre les carbonates de la gangue (e.g. calcite, dolomite) et l'apatite. Mais les mécanismes proposés régissant cette séparation sont hypothétiques, en raison des connaissances non approfondies sur les phénomènes déterminants qui les gouvernent.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la réactivité de la calcite et de l'apatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique selon la concentration et le temps de réaction. Pour cela, diverses techniques analytiques (spectroscopies Raman, infrarouge et photoélectronique-X, diffraction des rayons-X et microscopie électronique à balayage) ont été utilisées pour déterminer la nature des espèces adsorbées ou formées à la surface de la calcite et de l'apatite. Grâce à la spectroscopie Raman, il a été possible de mesurer directement *in-situ* les changements qui s'opèrent à la surface du minéral en présence de l'acide phosphorique, ceci permet d'éviter l'artefact de formation de tous produits qui pourraient résulter du séchage des échantillons pour d'autres méthodes analytiques.

Le premier résultat majeur obtenu sur la réactivité de deux minéraux après 15 minutes de contact avec la solution d'acide met en évidence le phénomène de passivation de la surface déduit à partir de la variation de la consommation des protons avec la concentration en acide. En effet, toutes les techniques analytiques (*in-situ* et *ex-situ*) utilisées ici ont montré la présence d'un phosphate de calcium (brushite) sur la calcite et de la calcite sur l'apatite après contact avec l'acide phosphorique, et une augmentation de leur proportion avec la concentration en acide. En outre, la concentration en acide au début de la détection du phosphate de calcium sur la calcite et le début de la passivation (diminution de la consommation en acide) coïncident, ce qui implique que la présence du phosphate de calcium est responsable de la passivation. Pour l'apatite, bien que la concentration en acide en début de la détection du carbonate de calcium sur l'apatite et le début de la passivation coïncident, le carbonate de calcium a été éliminé à des concentrations d'acide phosphorique plus élevées.

Toutefois, les études cinétiques *in-situ* effectuées en utilisant la spectroscopie Raman à plusieurs concentrations d'acide phosphorique et à un pH fixe de 4,5 ont confirmé la présence de carbonate de calcium sur l'apatite mais ont également révélé qu'une nouvelle phase de phosphate de calcium était aussi présente après seulement 2 minutes de contact avec l'acide phosphorique et l'augmentation de sa concentration avec le temps de contact. De manière surprenante, la présence de phosphate de calcium et sa croissance sur l'apatite sont transitoires. Elles durent 5-6 minutes avant de disparaître rapidement et réapparaissent de nouveau pendant plusieurs cycles. Ces cycles de croissance et de disparition du phosphate de calcium sur l'apatite peuvent résulter de la précipitation de phosphate de calcium suivie de son élimination dans des conditions chimiques et/ou mécaniques.

Des études cinétiques *in-situ* similaires pour la calcite, et utilisant la spectroscopie Raman dans les mêmes conditions qu'avec l'apatite ont confirmé la présence de phosphate de calcium (brushite) sur la calcite, mais seulement après 4 minutes de contact avec l'acide phosphorique, indiquant une cinétique de formation plus lente du phosphate de calcium par rapport à l'apatite.

Ces résultats cinétiques ont des implications importantes dans la flottation pour la séparation de la calcite de l'apatite. En effet, comme la formation / adsorption du phosphate de calcium, l'effet du déprimant, sur l'apatite est plus rapide que sur la calcite, le collecteur s'adsorbent préférentiellement sur la surface propre de la calcite par rapport à l'apatite qui est déjà recouverte de phosphate de calcium.

La flottation d'un minerai de phosphate contenant de la gangue de carbonate a été réalisée à un pH compris entre 2 et 5, en changeant l'ordre de flottation des minéraux de la gangue et des phosphates. Les meilleurs contrastes de séparation entre le carbonate et l'apatite ont été obtenus à pH 3 et 4, en faisant la flottation des carbonates suivie de celle de phosphates. La meilleure teneur et le meilleur taux de récupération de  $P_2O_5$  dans les concentrés de phosphate obtenus étaient de 30,7% et 74,5% respectivement.

**Mots clés :** Calcite; Apatite; Minerai de phosphate; Réactivité, Spectroscopie Raman, Flottation.

## Abstract

Because of the depletion of high grade phosphate deposits, usually associated with silicate gangue minerals, which are easy to treat by grinding/classification and/or by flotation, the industry has to rely more on carbonate gangue phosphate ores which are more abundant but more difficult to beneficiate by flotation. Most of the minerals contained in these phosphate ores are semi soluble, which results in a similar chemistry of their surface and a poor separation by flotation between the phosphate minerals such as apatite (calcium phosphate) and the gangue minerals such as calcite (calcium carbonate). The reverse flotation method in acid medium has been found to produce a better contrast of separation between calcite and apatite. This method relies on the addition of an acid such as phosphoric acid which acts as a selective depressant of apatite. However, the mechanisms governing this mineral separation and in particular the reactions occurring at the surface of these minerals are not very well understood.

The objective of this thesis is to study the reactivity of calcite and apatite in aqueous solution as a function of phosphoric acid concentration and reaction time. For this, several analytical techniques (Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopies, and X-ray diffraction and scanning electron microscopy) are used to measure the nature of the species adsorbed or formed at the surface of calcite and apatite. In particular, with Raman spectroscopy it was possible to measure directly *in-situ* the changes occurring in solution and at the mineral surface in the presence of phosphoric acid, which should eliminate any possible artefact caused by the drying of the samples when using the other analytical techniques.

The first major result was on the reactivity of the two minerals measured after 15 min of contact with an acid solution reveals the phenomenon of passivation of the surface deduced from the variation of the consumption of the protons with the concentration of acid. Indeed, all the *in-situ* and *ex-situ* analytical techniques used in this study have shown the presence of calcium phosphate (brushite) on calcite and of calcium carbonate on apatite after contact with phosphoric acid, and with a concentration which increases with acid concentration. Moreover, the acid concentration for the onset of detection of calcium phosphate on calcite and for the start of passivation (decrease in acid consumption) coincides, which implies that the presence of calcium phosphate is responsible for the passivation. For apatite, although the acid concentration for the onset of detection of calcium carbonate on apatite and for the start of passivation coincides, calcium carbonate was removed at higher phosphoric acid concentrations.

However, kinetic *in-situ* studies using Raman spectroscopy performed at several phosphoric acid concentrations and at a fixed pH of 4.5 all confirmed the presence of calcium carbonate on apatite but also revealed that a new phase of calcium phosphate was also present after only 2 min of contact with phosphoric acid and its concentration increased with contact time. Surprisingly, the presence of calcium phosphate and its growth on apatite were transient, lasting 5-6 min before quickly vanishing and then reappearing again for several cycles. These cycles of calcium phosphate growth and disappearance on apatite may be the result of precipitation of calcium phosphate followed by their removal in the chemical and / or mechanical conditions.

Similar kinetic *in-situ* studies of calcite using Raman spectroscopy under the same conditions as with apatite confirmed the presence of calcium phosphate (brushite) on calcite but only after 4 minutes of contact with phosphoric acid, indicating a slower kinetic of calcium phosphate formation than on apatite.

These kinetics results have some important implications in flotation for the separation of calcite from apatite. Indeed, as the formation/adsorption of calcium phosphate, the depressant, on apatite is faster than on calcite, the collector will adsorb preferentially on the clean surface of calcite compared to on apatite which is already covered with calcium phosphate.

The flotation of a phosphate ore containing carbonate gangue was performed at pH between 2 and 5 by changing the order of flotation of minerals from gangue and phosphates. The best separation contrasts between the carbonate and apatite minerals were obtained at pH 3.0 and 4.0 by flotation of carbonates followed by that of phosphates. The best grades and recoveries of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the phosphate concentrate obtained were 30.7% and 74.5% respectively.

**Keywords:** Calcite; Apatite; Phosphate ore; Reactivity, Raman Spectroscopy, Flotation.

## Table des matières

Liste des figures .....	ix
Liste des tableaux .....	xii
Introduction Générale .....	1
Chapitre 1 .....	7
Synthèse bibliographique .....	7
<b>1-1- Généralités</b> .....	<b>8</b>
<b>1-2- Typologie des gisements de phosphate : Genèse et minéralogie</b> .....	<b>9</b>
1-2-1- Phosphates d'origine sédimentaire .....	10
1-2-2- Phosphates d'origine ignée.....	23
1-2-3- Phosphate d'origine biogénique .....	28
1-2-4- Les phosphates de karsts continentaux .....	28
1-2-5- Les sources de phosphates résiduaire.....	29
<b>1-3- Typologie des minéraux de phosphate</b> .....	<b>29</b>
1-3-1- Typologie des apatites .....	30
1-3-1-1- Structure cristallographique .....	30
1-3-1-2- Variétés cristallochimiques .....	31
1-3-2- Typologie des minerais de phosphates selon la gangue.....	33
1-3-2-1- Phosphate à gangue silicatée.....	34
1-3-2-2- Phosphate à gangue carbonatée .....	34
<b>1-4- Procédés de valorisation des minerais de phosphates</b> .....	<b>35</b>
1-4-1- Méthodes physiques .....	35
1-4-2- Méthodes chimiques (dissolution/lixiviation) .....	37
1-4-3- Méthode physico-chimique : Flottation.....	38
1-4-3-1- Approches de séparation par la flottation de différents types de minerais de phosphate .....	39
1-4-3-1-1- Flottation des phosphates à gangue silicatée .....	39
1-4-3-1-2- Flottation des minerais de phosphate à gangue carbonatée .....	40
1-4-3-1-3- Flottation des minerais de phosphate pauvres .....	42
1-4-3-2- Mécanismes d'adsorption des réactifs utilisés dans la flottation des phosphates .....	43
1-4-3-2-1- Adsorption des tensioactifs cationiques .....	44
1-4-3-2-2- Adsorption tensioactifs anioniques-minéraux calciques .....	46
1-4-3-2-3- Adsorption des modificateurs (déprimants) .....	49
<b>1-5- Conclusion partielle</b> .....	<b>54</b>

<b>Chapitre 2 .....</b>	<b>56</b>
<b>Matériels et Méthodes.....</b>	<b>56</b>
<b>2-1- Matériels .....</b>	<b>57</b>
2-1-1- Minéraux purs.....	57
2-1-2- Phosphate de calcium synthétique .....	62
2-1-3- Minerai de phosphate .....	65
<b>2-2- Méthodes expérimentales .....</b>	<b>66</b>
2-2-1- Caractérisation minéralogique, texturale et morphologique .....	66
2-2-1-1- Diffraction des Rayons X .....	66
2-2-1-2- Microscopie Electronique à Balayage, microanalyses chimiques par spectrométrie discriminante en énergie (MEB-EDS) .....	67
2-2-1-3- Détermination de la distribution granulaire .....	68
2-2-1-4- Surface spécifique.....	69
2-2-2- Composition chimique.....	69
2-2-2-1- Spectrométrie de masse couplée à un plasma : ICP-MS et ICP-AES .....	70
2-2-2-2- Spectrométrie d’Absorption Atomique (SAA) .....	70
2-2-2-3- Dosage par colorimétrie.....	71
2-2-2-4- Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	71
2-2-3- Caractérisations spectroscopiques .....	73
2-2-3-1- Spectroscopie infrarouge (IR).....	73
2-2-3-2- Spectroscopie de photoélectrons X (SPX).....	74
2-2-3-3- Spectroscopie Raman.....	75
2-2-4- Flottation .....	86
<b>2-3- Protocole de mise en solution des minéraux et mesures <i>in-situ</i> et <i>ex-situ</i> par Raman.....</b>	<b>88</b>
<b>Chapitre 3 .....</b>	<b>91</b>
<b>Etude de la réactivité de la fluorapatite et de la calcite avec l’acide phosphorique .....</b>	<b>91</b>
<b>3-1- Etude de la réactivité de la calcite dans des solutions aqueuses d’acide phosphorique .....</b>	<b>92</b>
3-1-1- Résumé de l’article .....	92
3-1-2- Manuscrit.....	93
<b>3-2- Etude de la réactivité de la fluorapatite dans des solutions aqueuses d’acide phosphorique .....</b>	<b>113</b>
3-2-1- Résumé de l’article .....	113
3-2-2- Manuscrit.....	114
<b>3-3- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la fluorapatite et de la calcite avant et après traitement à l’acide phosphorique.....</b>	<b>137</b>
3-3-1- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la fluorapatite non traitée et traitée à l’acide phosphorique.....	137

3-3-2- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la calcite non traitée et traitée à l'acide phosphorique. ....	148
<b>3-4- Discussion.....</b>	<b>155</b>
<b>Chapitre 4 .....</b>	<b>156</b>
<b>Etude cinétique par spectroscopie Raman.....</b>	<b>156</b>
<b>4-1- Réactivité entre la fluorapatite et l'acide phosphorique.....</b>	<b>157</b>
4-1-1- Suivi de la cinétique <i>in-situ</i> entre la fluorapatite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de 10 <sup>-3</sup> à 0,25 M.....	157
4-1-2- Suivi de la cinétique <i>in-situ</i> entre la fluorapatite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à pH 4,5 .....	162
<b>4-2- Réactivité entre la calcite et l'acide phosphorique .....</b>	<b>163</b>
4-2-1- Suivi de la cinétique <i>in-situ</i> entre la calcite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> de 10 <sup>-3</sup> à 0,25 M.....	163
4-2-2- Suivi de la cinétique de réaction <i>in-situ</i> entre la calcite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à pH 4,5 .....	167
<b>4-3- Discussion.....</b>	<b>169</b>
<b>Chapitre 5 .....</b>	<b>172</b>
<b>Etude de la réactivité du mélange calcite-fluorapatite avec l'acide phosphorique.....</b>	<b>172</b>
<b>5-1- Evolution du pH de la solution en fonction de l'ajout de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.....</b>	<b>173</b>
<b>5-2- Etude par spectroscopie Raman du mélange calcite-fluorapatite avec le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.....</b>	<b>176</b>
5-2-1- Analyse <i>in-situ</i> .....	176
5-2-1-1- Analyse <i>in-situ</i> des traitements du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M.....	176
5-2-1-2- Analyse <i>in-situ</i> du traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH fixé à 4,5 .....	182
5-2-2- Analyse <i>ex-situ</i> après filtration tamisage et séchage .....	183
5-2-2-1- Traitements à concentrations en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> comprises entre 0 et 0,75 M.....	183
5-2-2-2- Traitement à pH fixé à 4,5 après filtration et séchage.....	188
5-2-3- Conclusion partielle sur l'analyse par spectroscopie Raman.....	189
<b>5-3- Etude par spectroscopie infrarouge du mélange calcite-fluorapatite après traitement avec l'acide phosphorique.....</b>	<b>192</b>
5-3-1- Traitements à concentrations en acide phosphorique comprises entre 0 et 0,75 M.....	192
5-3-2- Traitements à un pH fixé à 4,5 après tamisage et séchage.....	197
5-3-3- Conclusion partielle sur l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge .....	201
<b>5-4- Etude par diffraction des rayons X du mélange calcite-fluorapatite après traitements avec l'acide phosphorique.....</b>	<b>202</b>
5-4-1- Traitements à concentrations en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> comprises entre 0 et 0,75 M .....	202
5-4-2- Traitements à pH fixé à 4,5 .....	205
5-4-3- Conclusion partielle sur l'analyse par diffraction des rayons X .....	207
<b>5-5- Discussion.....</b>	<b>207</b>

<b>Chapitre 6 .....</b>	<b>210</b>
<b>Flottation du minerai de phosphate d'un gisement de phosphate sédimentaire.....</b>	<b>210</b>
<b>6-1- Contexte géologique du gisement de phosphate étudié .....</b>	<b>211</b>
<b>6-2- Composition chimique et minéralogique du minerai de phosphate étudié .....</b>	<b>212</b>
6-2-1- Composition chimique.....	212
6-2-2- Caractérisation pétrographique et minéralogique .....	212
6-2-2-1- Observation à la loupe binoculaire .....	213
6-2-2-2- Observation des lames minces au microscope visible .....	215
6-2-2-3- Observation au Microscope Electronique à Balayage et Spectroscopie des rayons X en Dispersion d'Énergie (MEB - EDS) .....	219
6-2-2-4- Analyse par Diffraction de Rayons X (DRX).....	226
<b>6-3- Approche de valorisation du minerai .....</b>	<b>227</b>
6-3-1- Détermination de la maille de libération par séparation densimétrique.....	227
6.3-2- Flottation du minerai.....	228
6-3-2-1- Choix de la classe granulaire de flottation .....	228
6-3-2-2- Flottation des carbonates suivie par la flottation de la fluorapatite et les silicates laissés en fond de cellule (Flowsheet 1) .....	230
6-3-2-2-1- Dépression de la fluorapatite et flottation des carbonates .....	231
6-3-2-2-2- Flottation de la fluorapatite .....	233
6-3-2-3- Flottation des carbonates suivie par la flottation des silicates et de la fluorapatite (Flowsheet 2) .....	236
6-3-2-3-1- Flottation des carbonates.....	238
6-3-2-3-2- Flottation des silicates .....	238
6-3-2-3-3- Flottation de la fluorapatite .....	239
6-3-2-4- Flottation des silicates suivie par la flottation des carbonates puis de la fluorapatite (Flowsheet 3).....	242
6-3-2-4-1- Flottation des silicates .....	243
6-3-2-4-2- Flottation des carbonates.....	244
6-3-2-4-3- Flottation de la fluorapatite .....	245
<b>6-4-Discussion.....</b>	<b>247</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>249</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>255</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>274</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1.1:</b> Structures des différentes formes du phosphore.....	8
<b>Figure 1.2:</b> Quelques usages des composés phosphorés.....	9
<b>Figure 1.3:</b> Réserves de phosphates.....	10
<b>Figure 1.4:</b> Distribution stratigraphique des principales phosphorites marines.....	11
<b>Figure 1.5 :</b> Modèle de formation des phosphorites marines.....	11
<b>Figure 1.6 :</b> Modèle de formation des gisements de phosphates marins sur une marge continentale avec intervention d'un courant de type upwelling.....	12
<b>Figure 1.7:</b> Bloc schéma des gisements de phosphate du bassin de Karatau.....	19
<b>Figure 1.8 :</b> Schéma d'une intrusion de carbonatites.....	24
<b>Figure 1.9:</b> Carte de la province alcaline de Kola montrant les intrusions alcalines Protérozoïques et Paléozoïques.....	25
<b>Figure 1.10 :</b> Carte géologique générale (a) et coupe transversale (b) des gisements d'apatite-magnétite de Kovdor.....	26
<b>Figure 1.11:</b> Structure de la fluorapatite.....	30
<b>Figure 1.12:</b> Structure de l'hydroxyapatite.....	31
<b>Figure 1.13 :</b> Distribution des espèces d'oléate en fonction du pH.....	48
<b>Figure 1.14:</b> Structure de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).....	52
<b>Figure 1.15 :</b> Diagramme modifié de distribution et de solubilité des différentes espèces de la silice en solution aqueuse.....	53
<b>Figure 2.1:</b> Schéma de préparation des minéraux purs.....	57
<b>Figure 2.2:</b> Diffractogramme de la calcite.....	58
<b>Figure 2.3 :</b> Spectre infrarouge en réflexion diffuse de la calcite.....	59
<b>Figure 2.4:</b> Clichés et analyse EDS de la calcite et d'un grain de quartz.....	60
<b>Figure 2.5 :</b> Diffractogramme de la fluorapatite.....	60
<b>Figure 2.6:</b> Spectre infrarouge en réflexion diffuse de la fluorapatite entre 500 et 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	61
<b>Figure 2.7:</b> Clichés et analyses EDS de la fluorapatite.....	62
<b>Figure 2.8 :</b> Diffractogramme de la brushite synthétique.....	63
<b>Figure 2.9 :</b> Spectre infraouge du phosphate de calcium synthétique.....	63
<b>Figure 2.10 :</b> Spectre Raman du phosphate de calcium synthétique.....	64
<b>Figure 2.11 :</b> Flowsheet de préparation du minerai de phosphate pour la flottation.....	66
<b>Figure 2.12 :</b> Diffusion de la radiation incidente et échanges d'énergie en diffusion Raman.....	76
<b>Figure 2.13 :</b> Différents types de diffusion.....	80
<b>Figure 2.14 :</b> Spectre Raman et différentes informations relatives.....	80
<b>Figure 2.15 :</b> Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	84
<b>Figure 2.16 :</b> Description du spectromètre Raman RXN4 (face avant).....	84
<b>Figure 2.17 :</b> Description du spectromètre Raman RXN4 (face arrière).....	85
<b>Figure 2.18 :</b> Description sonde Raman RXN4 (a) et fibre optique Raman (b).....	85
<b>Figure 2.19 :</b> Différentes zones dans un processus de flottation.....	87
<b>Figure 2.20 :</b> Machine de flottation Agitair LA-500 (a) ; Schéma descriptif de la cellule de flottation Agitair (b).....	87
<b>Figure 2.21 :</b> Schéma descriptif du protocole expérimental de mise en solution et d'analyse Raman des minéraux.....	90
<b>Figure 3.1 :</b> Photo MEB et spectre Raman <i>in-situ</i> (3D) de la calcite après traitement avec le $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	93
<b>Figure 3.2 :</b> Evolution du $\Delta\text{pH}$ et du spectre Raman en fonction de la concentration en $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	114
<b>Figure 3.3 :</b> Spectres SPX de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	137
<b>Figure 3.4 :</b> Spectres SPX de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.....	138
<b>Figure 3.5 :</b> Spectres O(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	140
<b>Figure 3.6 :</b> Spectres O(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.....	140
<b>Figure 3.7 :</b> Spectres C(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	141
<b>Figure 3.8 :</b> Spectres C(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.....	142
<b>Figure 3.9 :</b> Spectres P(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	143
<b>Figure 3.10 :</b> Spectres P(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.....	143
<b>Figure 3.11 :</b> Spectres Ca(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	144
<b>Figure 3.12 :</b> Spectres Ca(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.....	145
<b>Figure 3.13 :</b> Spectres F(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à $10^{-3}$ et 1 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	146
<b>Figure 3.14 :</b> Spectres SPX de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	149

<b>Figure 3.15</b> : Spectres O(1s) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	150
<b>Figure 3.16</b> : Spectres C(1s) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	151
<b>Figure 3.17</b> : Spectres P(2p) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	152
<b>Figure 3.18</b> : Spectre Ca(2p) de la calcite traitée à 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	152
<b>Figure 4.1</b> : Spectres Raman de la fluorapatite en fonction du temps et de la concentration en acide phosphorique. ....	158
<b>Figure 4.2</b> : Evolution du pH et de l'aire sous les bandes à 985-998 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) et 963 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) en fonction de la durée de contact entre fluorapatite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	160
<b>Figure 4.3</b> : Spectres Raman de la fluorapatite à pH 4,5 en fonction du temps de contact avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	162
<b>Figure 4.4</b> : Evolution à pH 4,5 de l'aire sous les pics à 963 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) et à 985-998 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) en fonction de la durée de contact entre fluorapatite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	163
<b>Figure 4.5</b> : Spectres Raman de la calcite en fonction du temps de contact et de la concentration en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	164
<b>Figure 4.6</b> : Evolution du pH et de l'aire sous la bande 1085 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> CO <sub>3</sub> ) de la calcite en fonction de la durée de contact avec le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	166
<b>Figure 4.7</b> : Evolution du pH et de l'aire sous les bandes 970-991 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) de la calcite en fonction de la durée de contact avec le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	167
<b>Figure 4.8</b> : Spectres Raman de la calcite à pH 4,5 en fonction du temps de contact avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	168
<b>Figure 4.9</b> : Evolution à pH 4,5 de l'aire sous la bande à 1085 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> CO <sub>3</sub> ) et sous les bandes à 988-991 cm <sup>-1</sup> (ν <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> ) en fonction de la durée de contact entre la calcite et le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	169
<b>Figure 4.10</b> : Comparaison des changements de phase entre la calcite et la fluorapatite durant les traitements à 10 <sup>-3</sup> et 10 <sup>-2</sup> M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	170
<b>Figure 4.11</b> : Comparaison des changements de phase entre la calcite et la fluorapatite durant les traitements à 10 <sup>-1</sup> et 0,25 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	171
<b>Figure 5.1</b> : Evolution du pH de la solution en fonction du temps de contact entre la calcite, la fluorapatite ou le mélange calcite-fluorapatite (1:1) et de l'acide phosphorique. ....	174
<b>Figure 5.2</b> : Evolution du pH (ΔpH) de la solution en fonction du temps de contact entre la calcite, la fluorapatite ou le mélange calcite-fluorapatite (1:1) et de l'acide phosphorique. ....	174
<b>Figure 5.3</b> : Spectres Raman (250-4200 cm <sup>-1</sup> ) <i>in-situ</i> du mélange calcite-fluorapatite.....	176
<b>Figure 5.4</b> : Spectres Raman (250-800 cm <sup>-1</sup> ) <i>in-situ</i> du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	178
<b>Figure 5.5</b> : Spectres Raman (800-1200 cm <sup>-1</sup> ) <i>in-situ</i> du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	179
<b>Figure 5.6</b> : Comparaison des aires sous les pics Raman caractéristiques de la calcite et de la fluorapatite dans le mélange calcite-fluorapatite en fonction de la concentration en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	180
<b>Figure 5.7</b> : Evolution de l'aire sous les pics à (a) 1085 et (b) 283 cm <sup>-1</sup> de la calcite dans le mélange calcite-fluorapatite en fonction de la concentration en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	180
<b>Figure 5.8</b> : Variation de la fréquence et de l'intensité des pics à 1085 cm <sup>-1</sup> et à 1075 cm <sup>-1</sup> en fonction de la concentration en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	181
<b>Figure 5.9</b> : Diagramme de stabilité de différentes phases de phosphate de calcium dans un système Ca(OH) <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O calculé avec le programme RAMESES.....	182
<b>Figure 5.10</b> : Spectres Raman (250-800 cm <sup>-1</sup> (a) et 800-1200 (b)) <i>in-situ</i> du mélange calcite-fluorapatite en l'absence (0 M) et en présence de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à un pH fixé à 4,5 après 15 min de contact.....	182
<b>Figure 5.11</b> : Spectres Raman (800-1200 cm <sup>-1</sup> ) de la fluorapatite après tamisage et séchage.....	184
<b>Figure 5.12</b> : Spectres Raman (250-800 cm <sup>-1</sup> ) de la calcite après tamisage et séchage.....	185
<b>Figure 5.13</b> : Spectres Raman (950-1200 cm <sup>-1</sup> ) de la calcite après tamisage et séchage.....	187
<b>Figure 5.14</b> : Spectres Raman (800-1200 cm <sup>-1</sup> ) de la fluorapatite après tamisage et séchage.....	188
<b>Figure 5.15</b> : Spectres Raman (250-800 cm <sup>-1</sup> (a) et 800-1200 cm <sup>-1</sup> (b)) de la calcite après tamisage et séchage.....	189
<b>Figure 5.16</b> : Spectres d'absorption infrarouge de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	193
<b>Figure 5.17</b> : Spectres d'absorption infrarouge de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	196
<b>Figure 5.18</b> : Spectres d'absorption infrarouge de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5.....	198
<b>Figure 5.19</b> : Spectres d'absorption infrarouge de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5.....	199
<b>Figure 5.20</b> : Diffractogrammes de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	203
<b>Figure 5.21</b> : Diffractogrammes de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	204
<b>Figure 5.22</b> : Diffractogrammes de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5.....	205
<b>Figure 5.23</b> : Diffractogrammes de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5.....	206

<b>Figure 5.24</b> : Hypothèse du mécanisme de séparation entre l'apatite et la calcite à pH acide. ....	209
<b>Figure 6.1</b> : Grains de phosphate dans un ciment dolomitique (a) et dans un ciment siliceux (b). ....	213
<b>Figure 6.2</b> : Alternance de lits riches en phosphate et lits dolomitiques. ....	213
<b>Figure 6.3</b> : Intraclastes à phosphorites (a) et intraclastes stériles (b). ....	214
<b>Figure 6.4</b> : Hématitisation des grains de phosphate. ....	215
<b>Figure 6.5</b> : Granules de phosphate aplatis. ....	216
<b>Figure 6.6</b> : Structure oolithique. ....	216
<b>Figure 6.7</b> : Glauconies oxydées avec présence de matière organique (MO). ....	216
<b>Figure 6.8</b> : Remplissage monominéral d'un grain de phosphate. ....	217
<b>Figure 6.9</b> : Remplissage polyminéral (a) et monominéral (b) d'un grain de phosphate. ....	217
<b>Figure 6.10</b> : Ciment de dolosparite saccharroïde renfermant des grains phosphatés. ....	218
<b>Figure 6.11</b> : Clastes à silice microcristalline. ....	219
<b>Figure 6.12</b> : Grains phosphatés espacés avec ciment dolomitique (a) et grains imbriqués (b). ....	220
<b>Figure 6.13</b> : Analyses EDS d'une fluorapatite pure (a) et d'une apatite contaminée (b). ....	220
<b>Figure 6.14</b> : Photos MEB d'inclusions siliceuses dans les phosphates. ....	222
<b>Figure 6.15</b> : Inclusion d'illite et d'oxyde fer (a) et inclusion de pyrrhotite (b). ....	222
<b>Figure 6.16</b> : Analyse EDS des inclusions d'oxyde de fer (a) et sulfure de fer (b). ....	223
<b>Figure 6.17</b> : Analyse d'image d'un grain de phosphate contaminé par des inclusions siliceuses. ....	223
<b>Figure 6.18</b> : Analyse d'image d'un grain de phosphate avec des inclusions d'argiles et d'oxyde de fer. ....	224
<b>Figure 6.19</b> : Ciment dolomitique (a) et endogangue dolomitique (b). ....	224
<b>Figure 6.20</b> : Dolomie associée à la calcite. ....	225
<b>Figure 6.21</b> : Analyse EDS de la dolomie endogangue (a) et de la calcite (b). ....	225
<b>Figure 6.22</b> : Matrice silicatée remplissant des fractures. ....	226
<b>Figure 6.23</b> : Analyse EDS des gangues silicatées quartz (a) et $K_9Al_7Si_{12}O_{60}$ (b). ....	226
<b>Figure 6.24</b> : Distribution granulaire après différentes durées de broyage. ....	229
<b>Figure 6.25</b> : Flottation carbonates-phosphates (flowsheet 1). ....	231
<b>Figure 6.26</b> : Rendement en MgO et CaO dans les carbonatés flottés et teneur $P_2O_5$ contenue. ....	232
<b>Figure 6.27</b> : Teneur et rendement en $P_2O_5$ des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 1. ....	234
<b>Figure 6.28</b> : Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 1. ....	235
<b>Figure 6.29</b> : Evolution des rendements $P_2O_5$ , MgO et $SiO_2$ dans les 3 produits flottés du flowsheet 1. ....	236
<b>Figure 6.30</b> : Schéma de flottation carbonates-silicates-phosphates (flowsheet 2). ....	237
<b>Figure 6.31</b> : Rendement en MgO et CaO dans les carbonatés flottés et teneur $P_2O_5$ contenue en fonction du pH (flowsheet 2). ....	238
<b>Figure 6.32</b> : Taux de récupération en $SiO_2$ et $P_2O_5$ dans les silicates flottés (flowsheet 2). ....	239
<b>Figure 6.33</b> : Teneur et rendement en $P_2O_5$ des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 2. ....	240
<b>Figure 6.34</b> : Evolution des rendements $P_2O_5$ , MgO et $SiO_2$ dans les 3 produits flottés du flowsheet 2. ....	241
<b>Figure 6.35</b> : Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 2. ....	241
<b>Figure 6.36</b> : Schéma de flottation silicates-carbonates-phosphates (flowsheet 3). ....	242
<b>Figure 6.37</b> : Taux de récupération en $SiO_2$ et $P_2O_5$ dans les silicates flottés (flowsheet 3). ....	243
<b>Figure 6.38</b> : Récupération en MgO et CaO dans les carbonatés flottés et teneur $P_2O_5$ contenue en fonction du pH (flowsheet 3). ....	244
<b>Figure 6.39</b> : Teneur et récupération en $P_2O_5$ des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 3. ....	245
<b>Figure 6.40</b> : Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 3. ....	246
<b>Figure 6.41</b> : Evolution des récupération $P_2O_5$ , MgO et $SiO_2$ dans les 3 produits flottés du flowsheet 3. ....	246

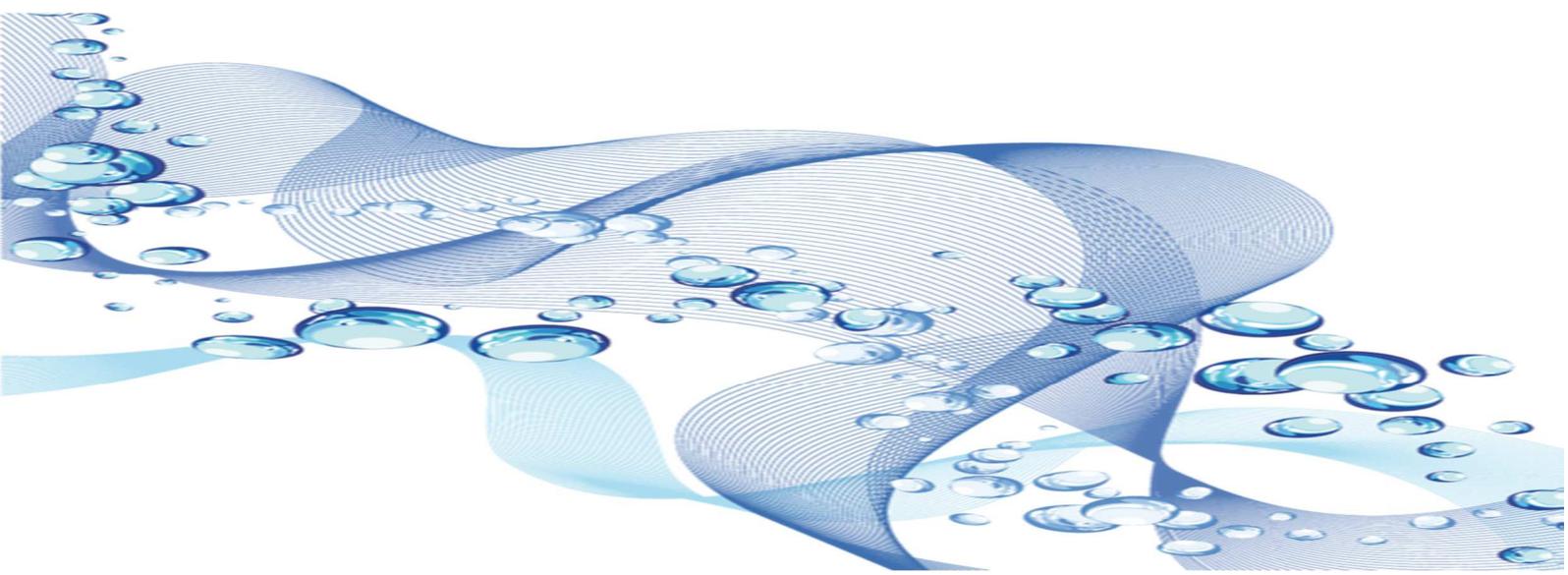
## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Composition chimique de quelques gisements du bassin phosphaté de Karatau. ....	21
<b>Tableau 1.2</b> : Quelques résultats de traitement de phosphate par électrostatique. ....	37
<b>Tableau 1.3</b> : Quelques résultats de minerais de phosphate traité par lixiviation. ....	38
<b>Tableau 1.4</b> : Comparaison entre les résultats des techniques « Crago » et « Crago » inverse. ....	39
<b>Tableau 1.5</b> : Différents types de déprimants utilisés dans la flottation des phosphates. ....	49
<b>Tableau 2.1</b> : Composition chimique de la calcite en éléments majeurs (haut) et en traces (bas). ....	59
<b>Tableau 2.2</b> : Composition chimique de la fluorapatite en éléments majeurs (haut) et en traces (bas). ....	61
<b>Tableau 2.3</b> : Attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium synthétisé. ....	64
<b>Tableau 2.4</b> : Attribution des bandes Raman du phosphate de calcium synthétisé. ....	65
<b>Tableau 2.5</b> : Différentes caractéristiques du granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000. ....	69
<b>Tableau 2.6</b> : Evaluation de l'efficacité de la méthode XRF (éléments majeurs). ....	73
<b>Tableau 2.7</b> : Différentes sources de laser d'un spectromètre Raman. ....	76
<b>Tableau 3.1</b> : pH correspondant aux différentes concentrations des solutions de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> utilisées. ....	92
<b>Tableau 3.2</b> : Concentration atomique en % des éléments mesurés à la surface de la fluorapatite (FAP) par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique. ....	139
<b>Tableau 3.3</b> : Concentrations atomiques en % ajustées des éléments mesurés à la surface de la fluorapatite (FAP) par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique. ....	147
<b>Tableau 3.4</b> : Comparaison des ratios Ca/P, Ca/F et Ca/CO <sub>3</sub> de la fluorapatite avant et après traitement avec de l'acide phosphorique. ....	147
<b>Tableau 3.5</b> : Comparaison des rapports Ca/P de différents Ca-phosphates et de la FAP non traitée et traitée par l'acide phosphorique. ....	148
<b>Tableau 3.6</b> : Concentrations atomiques en % des éléments mesurés à la surface. ....	149
<b>Tableau 3.7</b> : Concentrations atomiques en % des espèces O(1s) avant et après traitement de la calcite à l'acide phosphorique. ....	150
<b>Tableau 3.8</b> : Concentrations atomiques en % des espèces C(1s) avant et après traitement de la calcite avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	151
<b>Tableau 3.9</b> : Concentrations atomiques en % ajustées des éléments mesurés à la surface de la calcite par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique à 0,5 M pendant 15 minutes. ....	153
<b>Tableau 5.1</b> : Attributions des bandes Raman identifiées <i>in-situ</i> et <i>ex-situ</i> du mélange calcite-fluorapatite traitée avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	191
<b>Tableau 5.2</b> : Attribution des bandes de vibrations IR de la fraction +63 μm (fluorapatite) après traitements acides du mélange avec le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	195
<b>Tableau 5.3</b> : Attribution des bandes de vibrations IR de la fraction [-50 ; +3] μm (calcite) après traitements acides du mélange calcite-fluorapatite avec le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	201
<b>Tableau 5.4</b> : Composition minéralogique du mélange calcite-fluorapatite avant et après traitements acides. ....	207
<b>Tableau 6.1</b> : Composition chimique des éléments majeurs de l'échantillon étudié. ....	212
<b>Tableau 6.2</b> : Composition chimique des éléments en traces de l'échantillon étudié. ....	212
<b>Tableau 6.3</b> : Composition minéralogique reconstituée du minerai de phosphate étudié. ....	212
<b>Tableau 6.4</b> : Minéraux identifiés par diffraction des rayons X. ....	226
<b>Tableau 6.5</b> : Analyse granulo-chimique après séparation densimétrique en liqueur dense. ....	228
<b>Tableau 6.6</b> : Distribution des boulets dans la charge broyante. ....	229
<b>Tableau 6.7</b> : Différentes durées de broyage et coupures granulaires par test. ....	229
<b>Tableau 6.8</b> : Teneur et récupération en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> des concentrés phosphates obtenus par flowsheet en fonction du pH de flottation des carbonates. ....	247

---

## **Introduction Générale**

---



## Introduction

Les ressources minérales sont essentielles à la vie des hommes ainsi qu'au développement économique. Les phosphates sont parmi les minéraux les plus importants, cela en raison de leurs diverses et multiples utilisations, notamment dans la fabrication des engrais pour l'agriculture qui utilise plus de 90% de la production mondiale, le reste étant employé dans la fabrication d'aliments pour animaux, de détergents et de produits chimiques. La population mondiale actuelle chiffrée à 7,2 milliards d'habitants, devrait atteindre selon les Nations Unies 8,1 milliards en 2025 et 9,6 milliards en 2050. Dans ce contexte de démographie et de besoins alimentaires en forte croissance, la demande mondiale en phosphate va considérablement s'accroître dans les années à venir afin de répondre aux besoins grandissants en agriculture, notamment dans les pays les moins développés. Selon l'institut de géophysique américain (USGS), les réserves mondiales économiquement exploitables de minerai de phosphate, s'élèveraient à environ 15 milliards de tonnes, qui pourraient satisfaire la demande pendant seulement environ 90 ans. A nos jours, aucun minerai de substitution des phosphates n'a encore été trouvé (Jasinski, 2011 in Zhang, 2013).

Les ressources mondiales en phosphate sont estimées à plus de 300 milliards de tonnes toutes catégories confondues (Jasinski, 2015; Zapata et Roy, 2004). Une grande partie de ces quantités estimées inclut des dépôts composés de phosphates riches en carbonates, et/ou d'autres minéraux pénalisants, qui rendent leur traitement complexe. Ainsi, la valorisation des minerais de phosphate et plus particulièrement ceux à gangue carbonatée dépend soit du développement de nouvelles techniques d'enrichissement (optimisation des procédés existants ou élaboration de nouveaux procédés) soit de changements dans les conditions économiques (Notholt *et al.*, 1989).

## Contexte géologique

Les phosphates sont d'importantes ressources naturelles finies, non renouvelables. Leur mise en place se fait sur des hauts-fonds (profondeur < 400 m) dans un paysage de bassin en communication avec la mer, où les courants ascendants, les upwellings, remontent localement des eaux froides riches en phosphore (90 à 100 µg/l), augmentant le pH et la température, et favorisant la baisse de CO<sub>2</sub>, des conditions favorisant la précipitation de carbonates et la conservation de l'apatite (Jébrak et Marcoux, 2008). Selon leur origine, les ressources en phosphate sont réparties en : phosphates sédimentaires (75%), phosphates ignés, métamorphiques et d'altération (15 – 20%), phosphates biogéniques (2 – 3%) (Abouzeid, 2008). Les gisements de phosphates sont essentiellement à gangue silicatée, carbonatée ou silico-carbonatée. Ces gangues sont principalement constituées de silicates, feldspaths, micas, calcite, dolomite et d'argiles. La coexistence de ces minéraux avec l'apatite (principal minéral porteur de phosphate) rend la séparation de ces minéraux par flottation complexe et assez difficile (Good ; Lawver *et al.* ; Hollick et Wright ; Rao *et al.*, cités par Gharabaghi *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; et Sis et Chander, 2003). Les complexités d'ordre minéralogiques liées aux substitutions des ions phosphates par des ions carbonates,

silicates ou d'autres ions dans le réseau cristallin entraînent une diversification des types d'apatite, nécessitant donc une adaptation de la méthode de flottation. La carbonate-fluorapatite ou francolite est l'apatite la plus fréquente (Slansky, 1980).

L'épuisement des réserves de minerais de phosphate riches en  $P_2O_5$ , ainsi que des minerais à gangue silicatée (faciles à valoriser) pousse de plus en plus à l'exploitation des gisements de phosphates pauvres ( $\%P_2O_5 < 17\%$ ) et ceux à gangue carbonatée qui sont les plus répandus et difficiles à enrichir par flottation (Al-Fariss *et al.*, 2014; Zafar *et al.*, 1996). Face à ces contraintes, il est nécessaire d'améliorer les techniques existantes ou d'en développer de nouvelles.

### Procédés de valorisation

Pour satisfaire ces exigences, différentes méthodes ou techniques de valorisation sont choisies en fonction du minerai, qui nécessitent une meilleure connaissance des propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques des minéraux de la gangue (broyage et criblage, séparation électrostatique, dissolution/lixiviation, séparation magnétique, traitement thermique, flottation, etc.). Parmi ces méthodes, la flottation est celle utilisée dans plus de 60% des phosphates commercialisables à travers le monde (Abouzeid, 2008). Le choix parmi les différentes méthodes de flottation existantes s'effectue selon le type de minerai et la minéralogie de la gangue associée. La flottation semble mieux fonctionner lorsque les minerais contiennent des carbonates bien cristallisés, tandis qu'elle est moins satisfaisante lorsque le minerai est constitués de carbonates mous, crayeux (Abouzeid, 2008; Hignett *et al.*, 1977).

Les techniques courantes pour le traitement des minerais de phosphate à gangue silicatée (plus faciles à valoriser) par la flottation sont la technique « Crago » ou Crago double float process (Zhang *et al.*, 1997) et la technique Reverse crago process (Zhang, 1999). Ces techniques combinent la flottation anionique et cationique (avec collecteurs anionique et cationique, respectivement) pour flotter les phosphates et les silicates respectivement.

La flottation directe est essentiellement employée pour valoriser les phosphates de granularités fines. Cette méthode a l'avantage d'être simple avec une bonne efficacité de séparation.

Les carbonates sont les gangues plus difficiles à séparer des phosphates, cela, en raison des similitudes entre leurs propriétés chimiques de surface, leurs propriétés électrocinétiques (Elgillani et Abouzeid, 1993; Filippov *et al.*, 2012). Ces ressemblances entraînent des réponses similaires face aux collecteurs anioniques et cationiques (Rao *et al.*, 1985). La flottation anionique et inverse en milieu acide ( $4,5 < \text{pH} < 5$ ) des phosphates à gangue carbonatée est celle qui semble donner le meilleur concentré. Filippova *et al.* (2014) ont montré que le contraste de séparation entre l'apatite et d'autres minéraux calciques (calcite, gypse et fluorine) peut être amélioré en ajoutant des surfactants non ioniques, comme collecteurs auxiliaires, aux collecteurs conventionnels (acides gras, sulfosuccinamate) ou aux

collecteurs spécifiques (hydroxamates, collecteurs à base de phosphore). Toutefois, l'utilisation d'un déprimant est nécessaire pour une meilleure séparation. Des acides inorganiques ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou organiques ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) ou des sels ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), sont utilisés comme déprimants de l'apatite en flottation inverse. L'amidon, le silicate de sodium sont des déprimants souvent utilisés pour améliorer la sélectivité entre minéraux peu solubles et les minéraux siliceux, et aussi entre minéraux peu solubles durant la flottation directe et anionique de l'apatite.

### **Problématique et objectifs**

Les travaux de flottation menés par [Abouzeid \*et al.\* \(2009\)](#) ainsi que dans le présent travail, indiquent bien qu'il est possible de séparer les carbonates de l'apatite et d'obtenir des concentrés phosphate respectant les spécificités du marché. Toutefois, les mécanismes gouvernant cette séparation sont encore mal connus.

La flottation anionique (utilisant des collecteurs anioniques) emploie de l'acide, en l'occurrence de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), comme déprimant sélectif des phosphates pour éliminer les carbonates, car plusieurs travaux indiquent que cette dépression est contrôlée par la formation des phosphates de calcium. Selon [Elgillani et Abouzeid \(1993\)](#)  $\text{CaHPO}_4$  et  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  seraient les espèces responsables de la dépression de l'apatite en milieu acide. [Wilkins \*et al.\* \(2001\)](#) ont observé la précipitation de phosphate calcique en mettant de la calcite dans une solution d'acide phosphorique. [Klasa \*et al.\* \(2013\)](#) ont mis en évidence la formation d'une espèce de phosphate de calcium, en solubilisant de la calcite en milieu acide. Si plusieurs auteurs s'accordent sur la précipitation du  $\text{CaHPO}_4$ , comme [Elgillani et Abouzeid \(1993\)](#) qui excluent également le  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  parmi les espèces possibles des phosphates en milieu acide, [Al-Fariss \*et al.\* \(1991\)](#) indiquent plutôt la formation du  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  comme la seule espèce des minéraux de phosphate à pH acide.

Cette analyse bibliographique met en exergue la divergence des résultats selon les travaux. En outre, elle révèle qu'en traitant avec du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  un minerai de phosphate à gangue carbonatée, les phosphates de calcium peuvent résulter de réactions entre le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la calcite ou entre le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et l'apatite, ou encore de l'attaque acide des deux minéraux. Cette divergence des sources de formation des phosphates de calcium affecte également la compréhension du mécanisme, et les mécanismes de séparation proposés sont soit hypothétiques soit fondés sur des calculs thermodynamiques. Dans la littérature, il existe peu ou presque pas d'études ayant effectivement montré les phosphates de calcium à la surface de l'apatite dans des conditions de flottation.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est de répondre à cette problématique, en étudiant la nature des espèces qui se forment par la réaction de la calcite et de l'apatite avec l'acide phosphorique à différentes concentrations. La flottation étant une méthode de séparation physico-chimique sensible aux comportements des espèces ioniques, une étude des conditions de stabilité des espèces identifiées sera réalisée. La cinétique est l'un des facteurs déterminants dans la réactivité des minéraux et de leur

séparation par flottation. En ce sens, des études cinétiques seront aussi effectuées, afin de mieux décrire le mécanisme qui gouverne la séparation de l'apatite des carbonates à pH acide.

### **Démarche scientifique**

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la valorisation par flottation des minerais de phosphate, et plus spécifiquement des minerais de phosphate à gangue carbonatée par la flottation inverse à pH acide. Pour atteindre les objectifs fixés, à savoir la description du mécanisme de dépression des phosphates par l'acide phosphorique, ainsi que l'identification des paramètres optimum pour obtenir des meilleurs contrastes de séparation, les travaux ont été structurés en six chapitres.

Le premier chapitre, axé sur une analyse bibliographique approfondie des mécanismes et méthodes de flottation, va situer davantage notre problématique par rapport aux différents travaux réalisés. Une analyse typologique des gisements de phosphate selon l'origine et surtout en fonction de la composition minéralogique suivie par une analyse typologique de l'apatite, principal minéral des phosphates, sera menée, ainsi qu'une description des méthodes et techniques de valorisation. L'état de l'art portera ensuite sur les différents mécanismes qui entrent en jeu dans le processus de flottation, ainsi que les paramètres influençant le comportement des minéraux. Une synthèse bibliographique présentera les mécanismes de dépression de l'apatite et également la formation et la stabilité des différentes espèces de phosphates de calcium. En se fondant sur cette étude bibliographique, le protocole expérimental élaboré pour atteindre au mieux les objectifs sera décrit.

La connaissance de la composition chimique, minéralogique ainsi que la spéciation des minéraux en solution est importante pour la compréhension des mécanismes. A ce titre, ce deuxième chapitre portera sur la caractérisation des minéraux étudiés, ainsi que sur la description des méthodes et techniques analytiques utilisées (spectroscopies infrarouge et photoélectronique des rayons X, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage).

Dans le troisième chapitre, consacré à une étude fondamentale, nous analyserons *in-situ* par spectroscopie Raman dans différentes solutions d'acide phosphorique, la réactivité de la calcite pure et celle de la fluorapatite pure. Une analyse détaillée des produits issus de ces expérimentations sera faite, afin d'examiner l'influence de l'acide phosphorique sur ces minéraux, puis de constituer les premiers éléments impliqués dans le mécanisme de dépression de l'apatite.

Le quatrième chapitre traitera de l'étude de la cinétique *in-situ*. En effet, la cinétique de formation des phases de phosphates de calcium à la surface de l'apatite reste une hypothèse à vérifier, et pour cela, nous utiliserons la spectroscopie Raman *in-situ* (sonde immergée), car les autres méthodes nécessitent des étapes de séparation des minéraux de la phase aqueuse, de séchage, ce qui peut entraîner une modification de la surface et une perte d'information.

Dans le cinquième chapitre, les études porteront sur la réactivité d'un mélange calcite-apatite dans des solutions d'acide phosphorique à différentes concentrations.

Nous présenterons dans un sixième chapitre les résultats de tests de flottation réalisés sur un minerai de phosphate naturel à gangue carbonatée, selon les conclusions des expériences menées sur les minéraux purs.

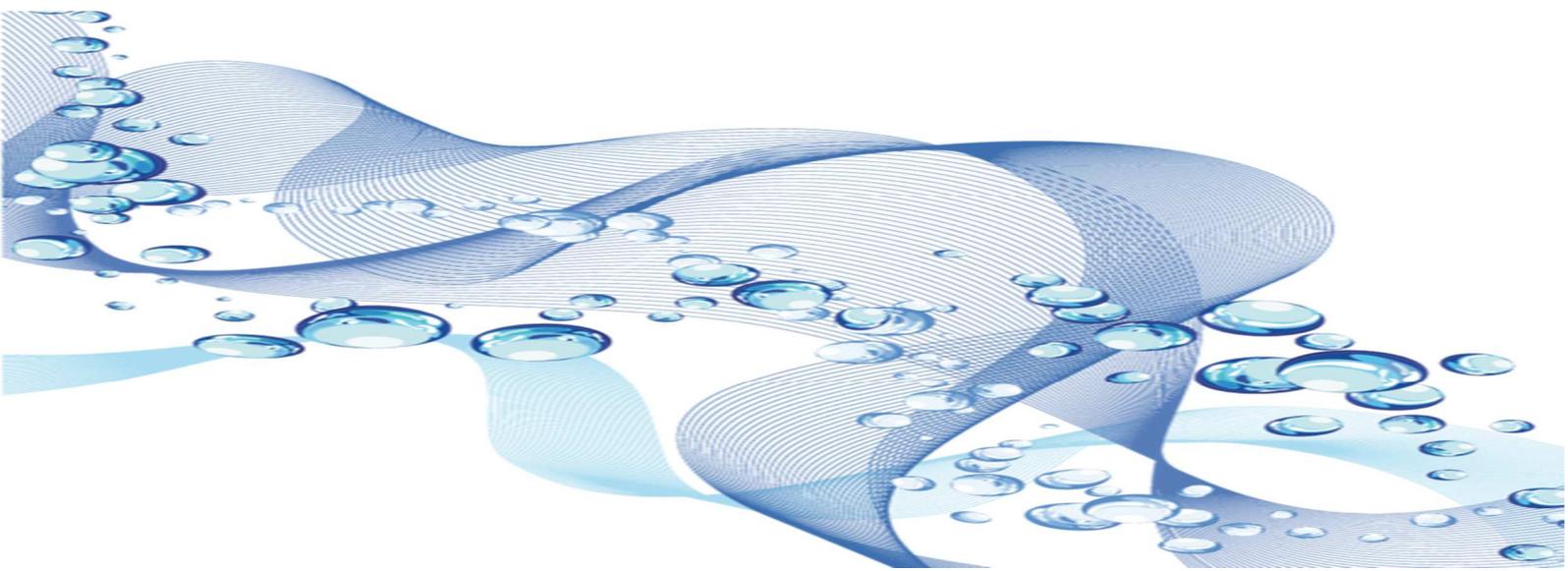
Enfin, une conclusion générale faisant la synthèse des principaux résultats obtenus, puis quelques perspectives de recherches sur le mécanisme de dépression de l'apatite à pH acide seront proposées.

---

# Chapitre 1

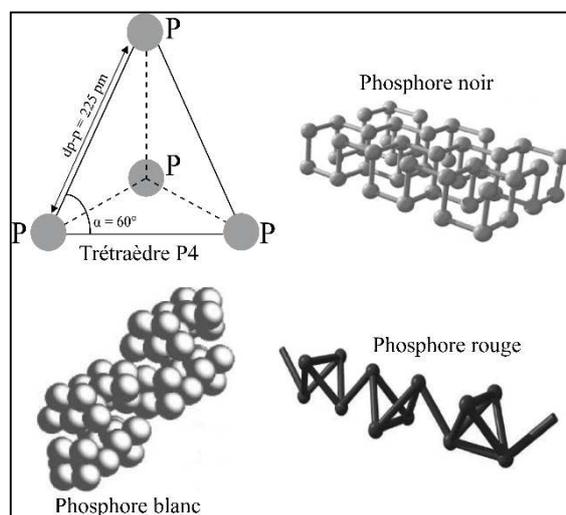
## Synthèse bibliographique

---



## 1-1- Généralités

Le phosphore est un élément chimique non métallique essentiel à toutes les cellules vivantes dans lesquelles il se présente sous forme minérale ou organique. Il joue plusieurs rôles fondamentaux dans les processus métaboliques (Albaum, 1952). Le phosphore est nécessaire à la synthèse de l'amidon, constitue une partie intégrante d'acides nucléiques et peut être essentiel pour la photosynthèse. Il est particulièrement concentré dans les dents, les os des vertébrés et certaines parties dures des invertébrés ainsi que dans certaines déjections naturelles (guano, pelotes fécales). Parmi les éléments nutritifs essentiels, le phosphore est l'un des moins abondants dans la plupart des sols, et sa disponibilité est un des facteurs les plus critiques contrôlant la croissance des plantes (Beaudin, 2006; McKelvey, 1967). A la différence d'autres produits essentiels, tels que le fer, le cuivre et le soufre, il y a peu de chance de trouver une forme de substitution ou de recyclage pour le phosphore (Zapata et Roy, 2004). Le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques solides (Figure 1.1).



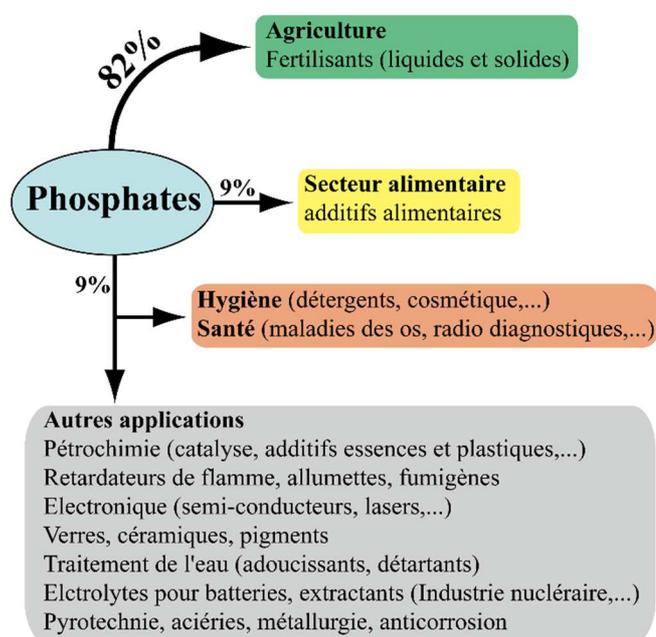
**Figure 1.1:** Structures des différentes formes du phosphore.

Le phosphore blanc ( $\alpha$  cubique,  $\beta$  hexagonal) est constitué de tétraèdres P4 et représente la forme solide élémentaire la plus dangereuse. Capable de provoquer des brûlures, il est employé dans la fabrication de certains explosifs et produits incendiaires. Le phosphore rouge est constitué de chaînes de tétraèdres polymérisés, moins réactif que le phosphore blanc et non-toxique, il est utilisé par l'industrie. Le phosphore noir existe sous deux formes, cristalline ou amorphe ; sa forme cristalline orthorhombique ou rhomboédrique est constituée de feuillets plissés associés entre eux par des liaisons de Van der Waals. La forme la plus stable que l'on trouve dans l'environnement est le phosphate (Beaudin, 2006; Deronzier et Choubert, 2004).

Avec 0,12%, le phosphore est le onzième élément constituant la croûte terrestre où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux tels que les phosphates (Beaudin, 2006). Les phosphates sont au deuxième rang (charbon et hydrocarbures exceptés) en termes de tonnage et de volume brut dans le commerce international (Zapata et Roy, 2004).

Les phosphates sont d'importantes ressources naturelles finies, non renouvelables. Les gisements de différentes origines sont inégalement répartis à travers tout le globe. Les plus grandes ressources connues sont en Afrique du nord, en Asie orientale, en Amérique du nord, et en Europe de l'Est. D'importantes ressources sont aussi en Amérique du Sud, aux Proche et Moyen orient. Les principaux pays producteurs dans l'ordre décroissant sont : Chine, Etats-Unis, Maroc, Russie, Tunisie, Jordanie, Brésil, Israël, Syrie, Afrique du Sud, Egypte, Australie, Sénégal, Inde, Togo, et Canada. La Chine et le Maroc assurent les 2/3 de la production mondiale.

Le phosphate est utilisé pour diverses applications (**Figure 1.2**). Plus de 80% de la production mondiale de phosphate est utilisé pour la fabrication des engrais phosphatés, le reste étant employé dans la détergence, la fabrication d'aliments pour animaux, des produits de santé et d'hygiène, etc ([Zapata et Roy, 2004](#)).



**Figure 1.2:** Quelques usages des composés phosphorés (Schéma présent travail).

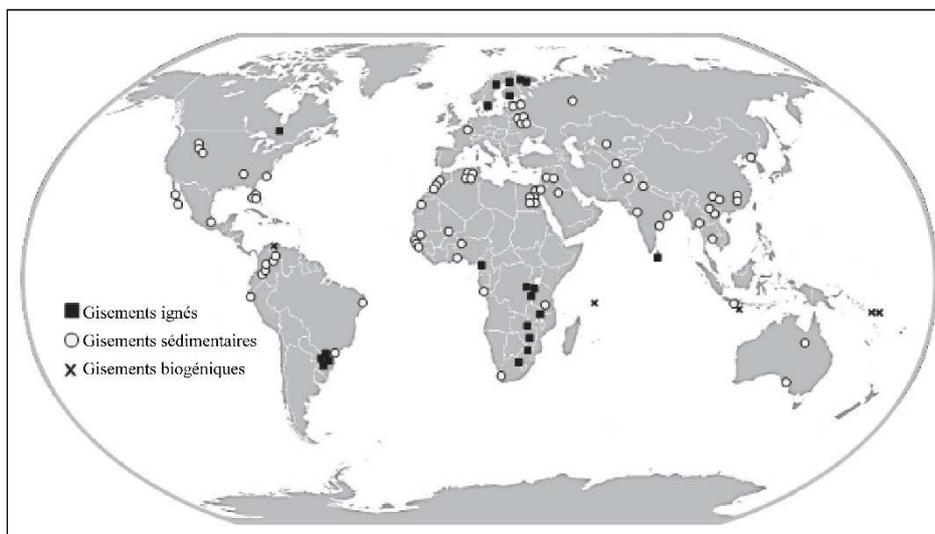
### 1-2- Typologie des gisements de phosphate : Genèse et minéralogie

Les phosphates sont des roches formées de minéraux phosphatés soit amorphes ou cryptocristallins (collophanite), soit finement cristallins (apatite). Ces minéraux se présentent sous forme de grains, d'épiginies de fragments de squelettes, de plages finement cristallines cimentant des débris divers, ou en nodules concrétionnés ([www.futura-sciences.com](http://www.futura-sciences.com)). Les roches riches en phosphates sont regroupées sous le nom de phosphorite, appellation internationale moins restrictive. Les phosphatites désignent les phosphorites particulièrement riches en phosphates de calcium par rapport aux phosphates de fer ou d'aluminium ([Slansky, 1980](#)).

En se fondant sur la teneur en  $P_2O_5$ , les minerais de phosphates peuvent être classés en trois groupes : minerais pauvres ( $P_2O_5 = 12-13\%$ ) ; minerais intermédiaires ( $P_2O_5 = 17-25\%$ ) et minerais riches ( $P_2O_5 =$

26-35%). Les dépôts contenant 28 à 38% de  $P_2O_5$  sont considérés comme des gisements de phosphates d'intérêts économiques (Sengul *et al.*, 2006).

Selon leur origine, les ressources en phosphate sont réparties en phosphates sédimentaires (75%), phosphates ignés, métamorphiques et d'altération (15 – 20%), phosphates biogéniques (2 – 3%) (Abouzeid, 2008). Les gisements de phosphates ont une distribution spatiale et temporelle à travers tout le globe. Les ressources exploitables se trouvent généralement dans les localités où le phénomène d'upwelling a été le plus favorable (Figure 1.3).



**Figure 1.3 :** Réserves de phosphates (Komar Kawatra et Carlson, 2013).

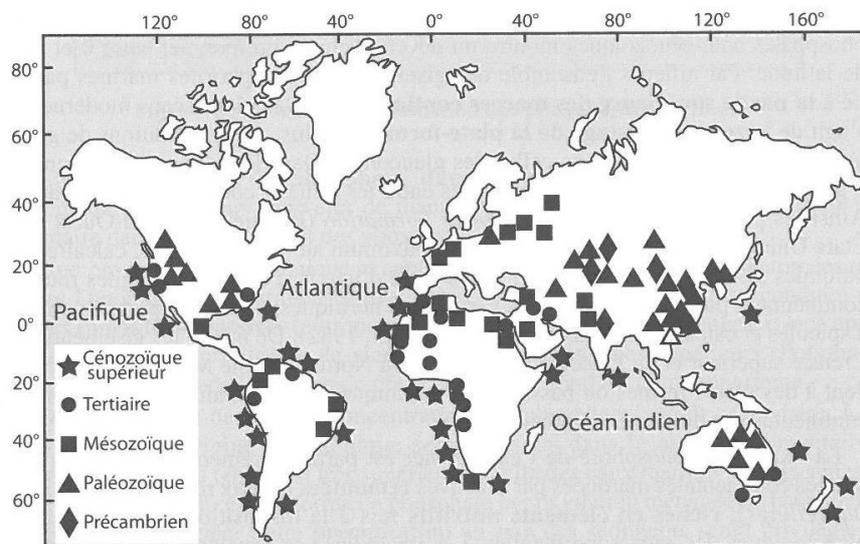
La distribution stratigraphique (Figure 1.4) des réserves mondiales de phosphorites peut être comme suit : Précambrien moyen – Cambrien (700 – 530 Ma) ; Ordovicien (500 – 470 Ma) ; Permien (270 – 255 Ma) ; limite Jurassique – Crétacé (145 – 130 Ma) ; Crétacé supérieur – Paléogène (90 – 45 Ma) ; Néogène (20 – 10 Ma) (Cook et Shergold, 1986; Prewitt, 1984).

Notre étude traitera principalement des phosphates sédimentaires et ignés qui sont les plus répandus et les plus exploités. Une analyse uniquement minéralogique sera faite sur les phosphates biogéniques qui sont les moins répandus et quasi inexploités.

### 1-2-1- Phosphates d'origine sédimentaire

Les phosphates sédimentaires ou marins sont de loin, la plus importante manifestation du phosphore minéral dans le monde. On les connaît à toutes les époques géologiques, bien que certaines d'entre elles paraissent plus favorables (Cayeux, 1934; Cook et McElhinny, 1979) depuis le Précambrien (Bushinski, 1966; Trompette *et al.*, 1980) jusqu'aux époques les plus récentes voir actuelles (Baturin, 1970; Burnett, 1977). Les dépôts ont des âges allant du Protérozoïque à l'Holocène. Les gisements de phosphates sont particulièrement abondants aux Cambrien, Permien, Jurassique, Crétacé, Eocène et au Miocène (Cook

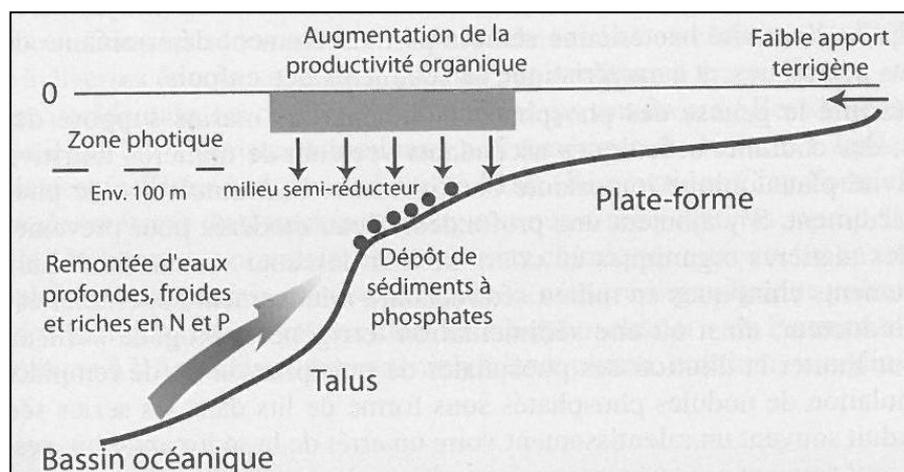
et McElhinny, 1979 in Simandl *et al.*, 2012). En termes de ressources (tonnage), l'Eocène, le Miocène et le Permien sont les intervalles les plus importants (Simandl *et al.*, 2012).



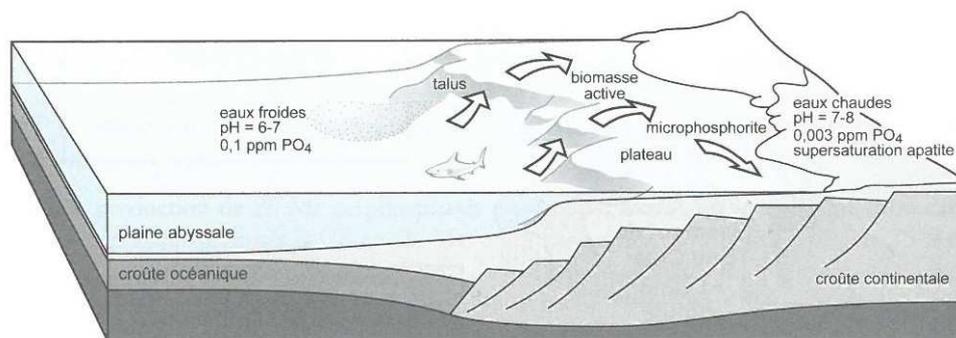
**Figure 1.4 :** Distribution stratigraphique des principales phosphorites marines. (Chamley et Deconinck, 2011).

Le problème de la phosphatogenèse, comme celui de la formation du pétrole, est discuté depuis longtemps (Vatan, 1967). Les mécanismes de la phosphatogenèse marine sont encore mal connus, car ces substances ont surtout été formées avant le Cénozoïque et peu dans les séries modernes postérieures au Miocène (Baturin, 1982; Slansky, 1980).

Les phosphates sédimentaires sont mis en place dans des eaux peu profondes (100 – 300 m étant la profondeur optimale). L'accumulation des phosphates se déroule sur des géo-structures de plateformes stables du point de vue tectonique (Figures 1.5 et 1.6), en particulier sur des plateformes anciennes et rigides sur lesquelles se trouvent une large partie des dépôts de phosphate (Afrique, Australie, partie européenne de l'URSS) (Prewitt, 1984).



**Figure 1.5 :** Modèle de formation des phosphorites marines. (Chamley et Deconinck, 2011).



**Figure 1.6 :** Modèle de formation des gisements de phosphates marins sur une marge continentale avec intervention d'un courant de type upwelling. (Jébrak et Marcoux, 2008).

Les dépôts les plus riches et les plus grands se forment à basse latitude, sur les marges continentales marquées par d'actives remontées d'eaux relativement froides (upwellings), riches en éléments nutritifs. Ces zones d'upwelling sont situées principalement le long des côtes ouest des continents ou, dans les grandes mers méditerranéennes, ou encore le long du côté équatorial des bassins (McKelvey, 1967). Actuellement, les upwellings se développent surtout le long des côtes occidentales des continents (Ex. Afrique de l'Ouest et du Sud-Ouest, Amérique occidentale), là où les vents de terre (alizés) chassent vers le large les eaux de surface (Chamley et Deconinck, 2011). Des petits dépôts, mais à concentration importante se forment également le long des côtes orientales des continents (McKelvey, 1967).

Les gisements de phosphates mis en place *via* des courants froids (riches en nutriments) ont une lithologie composée de : schistes carbonatés foncés ; de schistes phosphatés ; de phosphorites ; dolomite ; chert ou diatomite ; plusieurs faciès de roches carbonatées ; des dépôts salins avec des grès rouges ou clairs ou des schistes (McKelvey *et al.*, 1959 in McKelvey, 1967). Les dépôts formés à partir de courants chauds (moins riches en nutriments), sont constitués généralement de phosphates carbonatés ou silicifiés. Ni chert, ni schiste noir, ni dépôts salins ne sont associés à ces gisements, qui, moins étendus, sont moins riches en  $P_2O_5$  que les gisements formés à partir de courants froids (McKelvey, 1967).

Toutefois, d'importants dépôts de phosphates sous-marins non liés à des upwelling ont été découverts sur les côtes Sud-Est des Etats-Unis (Manheim, *et al.*, 1980 in Burnett *et al.*, 1983). La découverte de la formation actuelle de phosphorite au large du New South Wales en Australie, une zone avec peu, voir pas d'upwelling et une productivité biologique très faible, renforcent l'argument selon lequel tous les phosphorites ne sont pas directement liés à l'upwelling (Kress et Veeh, 1980 ; O'Brien et Veeh, 1980 et O'Brien *et al.*, 1982 in Burnett *et al.*, 1983). Un autre environnement sans upwelling mais où les phosphorites sont connus pour se former est le sommet des montagnes sous-marines. Selon Burnett *et al.* (1983) plusieurs expéditions (Hamilton, 1950 ; Hamilton et Rex, 1959; Heezen *et al.*, 1973; Slater et Goodwin, 1973; Baturin, 1978; Jones et Goddard, 1979) ont observé des phosphorites aux sommets de

montagnes sous-marines. L'origine de ces types de phosphates reste incertaine. Différentes suggestions sont avancées: (i) submersion d'une île océanique qui contenait du phosphate de guano (Bezrukov, 1973 *in* Burnett *et al.*, 1983) ; (ii) remplacement des matériaux préexistants dans les environnements sous-marins avec une provenance du phosphate de l'eau de mer (Marlow, 1971 et Heezen *et al.*, 1973 *in* Burnett *et al.*, 1983) ; (iii) éruption volcanique du phosphore Kharin (1974) cité par Baturin, 1978, (Burnett *et al.*, 1983).

Les principaux minéraux présents dans les gangues de gisement de phosphate sédimentaire sont : calcite, dolomite, quartz, montmorillonite ou illite, auxquelles s'ajoutent souvent d'autres minéraux plus ou moins importants, à savoir : chert, halite, gypse, oxydes de fer, sidérite, pyrite, carnotite, glauconite, sphalérite, zéolites (Simandl *et al.*, 2012).

Les dépôts sédimentaires représentent 75 à 80% de la production mondiale des phosphates. Les plus importants parmi eux se trouvent au Maroc et autres pays africains, aux Etats-Unis, en Chine, en Tunisie, en Jordanie, en Syrie et en Israël (Abouzeid, 2008; Gharabaghi *et al.*, 2010; McKelvey, 1967).

#### **1-2-1-1- Les bassins phosphatés du Maroc**

Les phosphates sédimentaires du Maroc sont connus depuis 1908 (Brives, 1908 *in* Notholt *et al.*, 1989) mais le potentiel économique de ces minéralisations n'a été pris en considération qu'à la découverte en 1917 d'un vaste dépôt entre Oued Zem et El Borouj près de Khouribga, sud-Est de Casablanca.

Parmi les quatre principaux bassins de phosphate connus, trois sont localisés dans la partie nord-centre du Maroc, où ils forment une importante partie de la couverture sédimentaire du Meseta marocain (Agard, 1980 *in* Notholt *et al.*, 1989). Les quatre principaux champs de phosphates sont du nord au sud : le bassin de Oulad Abdoum, le bassin central de Ganntour, le bassin Est Meskala de Essaouira et le bassin Oued Eddahab situé dans le Sahara marocain.

Les études stratigraphiques et paléontologiques effectuées depuis la seconde guerre mondiale ont défini l'âge de ces séries de phosphates entre le Crétacé inférieur (Maastrichtien) et l'Eocène moyen (Lutétien) (Boujo, 1976, 1980 ; Salvan, 1953, 1960 et Saadi, 1986 *in* Notholt *et al.*, 1989). Ces séries sont constituées d'alternances de lits de phosphorites, de calcaires phosphatés, de cherts, avec des argiles et marnes, en supposant que tout a été déposé dans un environnement marin à lagunaire chaud peu profond sur le plateau continental marocain (Office Shérifien des phosphates de Casablanca (OCP) *in* Notholt *et al.*, 1989).

La séquence basique qui semble être typique, particulièrement pour les dépôts du Meseta marocain comprend du sommet vers la base : argile, marnes friables ou indurées, marne phosphatée fine, marne phosphatée à grains moyens, phosphorite à grains grossiers et des calcaires ou dolomie phosphatés. Dans plusieurs zones, les séries phosphatées sont couvertes par une couche épaisse de calcaire siliceux

contenant d'abondants fossiles de gastéropodes Hemithersitea ainsi que de nombreux autres mollusques (OCP *in* Notholt *et al.*, 1989).

Les phosphates du Maroc sont remarquables pour leur richesse en restes de vertébrés, essentiellement de poissons et de reptiles (Arambourg et Signeux, 1952). Comparativement aux phosphates de Tunisie et d'Algérie, les phosphates marocains sont très pauvres en espèces invertébrées, mais très riches en radiolaires et foraminifères (Salvan, 1954).

La série phosphatée du Maroc est caractérisée par quatre types de roches : (1) les roches phosphatées qui sont soit moles ou friables ; (2) des carbonates ; (3) des marnes argileuses ; (4) des roches siliceuses (détritiques et non détritiques). Elles représentent ensemble des combinaisons de quantités variables de carbonato-fluorapatite (francolite), calcite et dolomite, minéraux argileux et quartz. Chimiquement les gisements de phosphates du Maroc sont caractérisés par leur teneur relativement faible en silicate, fer et aluminium et par leur teneur exceptionnellement élevée en  $P_2O_5$ , pouvant atteindre 35,7% (OCP *in* Notholt *et al.*, 1989).

### 1-2-1-2- Les dépôts phosphatés des Etats-Unis

Aux Etats-Unis les exploitations de phosphates sont localisées en Floride, Caroline du Nord, Utah et Idaho. Les dépôts de Floride et de Caroline du nord constituent environ 85% de la production des phosphates des Etats-Unis (Minerals Education Coalition, 2003; Notholt *et al.*, 1989). Les dépôts de phosphates de la Floride sont subdivisés en trois types de dépôt :

- ❖ **Les dépôts de type River-pebble** : sont caractérisés par des grains grossiers de phosphate contenus dans une matrice de quartz, sable et d'un peu d'argile. La teneur en  $P_2O_5$  dans ces dépôts est comprise entre 22 et 30,7% et une moyenne d'environ 25%. Le minerai montre parfois un déficit en oxyde de calcium (CaO), ce qui favorise souvent la formation de minerais de phosphate alumineux, crandallite ( $CaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ ) et wavellite ( $Al_3(PO_4)_2(OH,F)_3 \cdot 5H_2O$ ). Les minéraux argileux sont présents en faible quantité ; la kaolinite et la smectite cohabitent (Cathcart, 1989).
- ❖ **Les dépôts de type Land-pebble** : les phosphates se présentent sous forme de pellets sans structure, irréguliers, arrondis, polis, de couleur brun clair, grise et noire, de tailles généralement comprises entre celle d'une argile et d'un sable. Les grains grossiers de phosphate sont des roches carbonatées quasiment phosphatées, montrant au moins trois générations de pellets cimentées par des phosphates. La gangue est composée essentiellement de quartz et de minéraux argileux (kaolinite, smectite, palygorskite et sépiolite en petite quantité). D'autres minéraux accessoires sont aussi présents : oxydes de fer en trace (goethite, hématite, hydroxydes ferriques, pyrite), minéraux denses à 0,5% (rutile, staurotide, disthène, sillimanite, grenat et tourmaline). Le minerai de phosphate est une carbonate-fluorapatite contenant des substitutions de  $PO_4^{3-}$  par  $CO_3^{2-}$ . Dans les

parties supérieures des zones fortement altérées, les phosphates alumineux (wavellite, crandallite, et millisite ((Na, K)CaAl<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>9</sub>·3H<sub>2</sub>O)) et des phosphates ferreux (vivianite, (Fe(II)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)) sont généralement présents (Cathcart, 1989).

- ❖ **Les dépôts Hardrock :** ces gisements sont constitués de roches phosphatées mélangées à des roches calcaires et des cherts dans une matrice de sable gris et d'un peu d'argile. Les phosphates sont principalement sous forme de galets arrondis ; de pellets de taille variant entre une argile et un sable ; de galets arrondis à subanguleux et de rochers calcaires phosphatés et fossilisés, et secondairement, des précipités de phosphates sous forme de plaques ou de larges bosses. Le minerai de phosphate est une carbonate-fluorapatite. Les minéraux argileux (kaolinite, smectite) ; quartz (très fréquent) et les phosphates alumineux (wavellite, crandallite, et millisite) sont présents (Cathcart, 1989).

La Caroline du Nord compte trois grands districts minéralisés de phosphates : le district de Aurora ; le district de Onslow Bay et le district de Frying Pan. Les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans ces districts phosphatés varient entre 3 et 12,4%. Différents types de grains de phosphate ont été identifiés. Les grains de phosphate dans la partie interne sont en majorité des intraclastes de taille moyenne à fine (grains arrondis mais de forme irrégulière). Dans les parties externes et les bassins profonds, les phosphates sont majoritairement des pellets très fins (grains à formes géométriques très régulières) (Riggs, 1989).

### 1-2-1-3- Les dépôts phosphatés de Chine

En Chine, la grande majorité des dépôts de phosphates sont d'origine sédimentaire. Les dépôts du Protérozoïque supérieur-Cambrien inférieur sont distribués en deux zones principales : dans le sud, sur la para-plateforme de Yangzi dans le nord et nord-est, dans les para-plateformes de Tarim et Sino-Korien (Yueyan, 1986). Selon la minéralogie de la gangue, ces dépôts sont répartis en trois principales catégories : (i) phosphates silicatés, (ii) phosphates carbonatés et (iii) phosphates argileux. Les principaux minéraux de gangue sont : quartz, calcédoine, opale, argiles, fer hydraté, oxydes d'aluminium (Lehr et McClellan, 1973 in Zhang, 2013).

Dans la partie méridionale de la Chine de la zone de Yangzi, les dépôts économiquement exploitables sont dans les provinces de Guizhou, Yunnan, Sichuan, Hubei, Hunan et Jiangxi. Durant la période de dépôt des phosphates dans la partie méridionale, la partie septentrionale était un grand arc. La formation Doushantuo est la plus importante formation phosphatée du pays, et aussi la plus ancienne dans le nord de la Chine (Yueyan, 1986).

Les dépôts de phosphates de la formation Doushantuo, riches en microfossiles, sont composés de phosphorite, de roches carbonatées et clastiques à grains fins. Dans les gisements de type plateforme marine peu profonde, les phosphorites sont accompagnées de dolomite, chert et d'argilite. Glauconie, barytine et gypse sont présents comme minéraux authigènes. Les phosphorites sont composées de

monophosphate en partie dolomitisés et argileux. Les teneurs en  $P_2O_5$  dépassent en général 25%. Quant aux gisements de type bassin peu profond, la lithologie est composée de schistes noirs, dolomie argileuse et de phosphorite, avec de la pyrite authigène en abondance. La teneur en  $P_2O_5$  est largement inférieure à 25%. Les phosphorites de la formation Doushantuo sont principalement des carbonate-fluorapatite. Elles sont composées en majorité de collophane cryptocristalline avec des apatites sous forme fibreuse, lit-fibreux et de colonne granulaire (selon de degré de cristallisation) (Yueyan, 1986).

Les dépôts de Kunyang dans la province de Yunnan constituent l'un des plus grands dépôts phosphatés de la Chine. Trois types de phosphorites ont été identifiés. Les trois ne présentent pas de différences significatives de couleurs, ils sont soit gris clair, gris foncé ou gris bleuâtre, en revanche, ils diffèrent par leur texture, qui va de l'intraclaste au mudstone en passant par le grainstone. Les phosphorites à texture intraclastique sont les plus fréquents, suivis par les grainstones et avec comme variété mineure les mudstones. L'apatite est une carbonato-fluorapatite de formule chimique approximative  $Ca_{10}(PO_4)_{5,63}(CO_3)_{0,34}F_{1,84}(OH)_{0,79}$ . Les teneurs en  $P_2O_5$  dépassent 26% et peuvent atteindre 32% (Lientsun *et al.*, 1986).

#### **1-2-1-4- Les dépôts phosphatés de Tunisie**

Les dépôts de phosphates sédimentaires sont présents dans un certain nombre de localités en Tunisie, essentiellement dans le bassin de Gafsa dans la partie méridionale du pays, dans le bassin de El Kef situé au centre-ouest, et les bassins orientaux.

Dans le bassin de Gafsa, les couches porteuses de phosphates sont près ou au sommet de la formation Metlaoui. Le bassin est composé essentiellement d'une séquence de carbonates suivie par les unités de phosphate et d'argile marneuse, occasionnellement de strates de chert (Svoboda, 1989).

Le bassin de El Kef contient en général une séquence de marnes brunes, calcaires phosphatés et phosphorites au sommet d'une succession d'âge Thanétien d'argile, de marnes et de calcaires argileux. Typiquement les phosphorites sont dures et compactes. Le faciès calcaire à nummulites est très caractéristique du bassin (Svoboda, 1989).

Quelques bassins relativement petits sont présents à l'Est des bassins de Gafsa et de El Kef. Ces dépôts sont principalement de l'Eocène inférieur (Sassi, 1974 et Burollet et Oudin, 1980 *in* Svoboda, 1989). Les phosphorites y sont probablement moins enrichies en  $P_2O_5$  par rapport aux bassins de Gafsa et de El Kef (Mew, 1980 *in* Svoboda, 1989).

La francolite (carbonate-fluorapatite) est le type d'apatite rencontré dans les dépôts phosphatés de Tunisie. Le minéral se présente sous forme de pellets arrondis à elliptiques dans une matrice qui peut être composée d'agrégats microcristallins de carbonates, clusters de quartz et nodules de calcédoines, petites granules de glauconie, et minéraux argileux. La phase carbonatée est composée principalement de calcite, avec aussi de la dolomie, qui peut être sous forme d'inclusion (endogangue) dans les pellets

de francolite. Les teneurs moyennes en  $P_2O_5$  des bassins de Gafsa et de El Kef sont respectivement de 18% et 17% (Svoboda, 1989).

#### 1-2-1-5- Les dépôts de phosphates de Jordanie

Les horizons porteurs de phosphates se trouvent à différentes profondeurs et couvrent environ 60% du territoire. Les formations phosphatées se trouvent près de la surface dans des zones entières de roche d'âge Crétacé supérieur (Maastrichtien). Les trois principaux districts porteurs de phosphates du pays sont : Rusaifa, El-Hassa et El-Adiad, et Eshidiya. La plupart des dépôts jordaniens de phosphates sont dans un groupe de roches d'âge Maastrichtien localement appelé la série Belqa, composée de roches d'origine marine allant du Crétacé supérieur à l'Eocène (Burdon et Quennell, 1959). La série Belqa peut être divisée en trois parties principales : (1) horizon supérieur à craie-marne-chert ; (2) horizon porteur de phosphates ; (3) horizon inférieur à chert-calcaire (Jallad *et al.*, 1989). A Rusaifa, les unités porteuses de phosphates contiennent quatre lits de phosphates séparés par des bandes de marnes, de calcaires, d'argiles et de cherts. L'épaisseur des lits phosphatés varie entre 1,25 et 3 m. La teneur en  $P_2O_5$  varie entre 23 et 33% (Cook et Shergold, 1986; McKelvey, 1967).

Les phosphates de El-Hassa se trouvent dans deux horizons (supérieur et inférieur) et forment l'unité de phosphorite dont l'épaisseur, très variable, peut dépasser 70 m. L'horizon supérieur est principalement composé de marnes phosphatées, chert, marnes et calcaires. Le phosphate a une teneur moyenne en  $P_2O_5$  de 30%. L'horizon inférieur est en général fin, toutefois, il forme un bon corps minéralisé à certains endroits (Jallad *et al.*, 1989).

A Eshidiya, où se trouve la plupart des dépôts phosphatés économiquement rentables de la Jordanie, l'unité inférieure phosphatée est composée de plusieurs lits de phosphates séparés par des cherts phosphatés, des calcaires, des argiles et du tripoli. Les lits de phosphates ont une épaisseur supérieure à 1,5 m. Suivant la quantité et la qualité de la gangue associée, on distingue 4 types de minerais de phosphate. La teneur en  $P_2O_5$  est comprise entre 13 et 36% (Jallad *et al.*, 1989).

Les phosphates de Jordanie sont composés de carbonate-fluorapatite (francolite) sous forme de granules sub-arrondis à sub-anguleux ou d'oolites de taille comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Ces oolithes sont généralement entourées de matériels argileux (Anon, 1964 *in* Jallad *et al.*, 1989). Les minéraux des phosphorites de Rusaifa et El-Hassa sont : apatite, quartz, calcite magnésienne comme ciment (diagénèse tardive), des minéraux argileux (montmorillonite, illite-montmorillonite, kaolinite). Les phosphorites d'Eshidiya contiennent aussi des dolomies diagénétiques précoces et tardives, de la calcédoine et de la pyrite (Jallad *et al.*, 1989).

En général, les roches phosphatées jordaniennes sont composées de (i) pellets : apatite cryptocristalline, arrondie à sub-arrondie, de taille comprise entre 0,06 et 0,2 mm, et de couleur jaunâtre à brunâtre ; (ii) phosphates intraclastes : composés de petits pellets à l'intérieur de fragments ; (iii) fragments

squelettiques : os et dents ; (iv) quartz. Les ciments sont constitués soit de calcite soit de quartz ; le ciment diagénétique est carbonaté, argileux ou siliceux (Jallad *et al.*, 1989).

#### **1-2-1-6- Les dépôts phosphatés d’Egypte**

Les phosphorites du Crétacé supérieur en Egypte, qui constituent une partie de la province phosphogénique qui s’étend du Moyen-Orient jusqu’en Afrique du Nord sont largement distribuées dans le désert oriental, le désert occidental et la vallée du Nil (Baïoumy et Tada, 2005; Glenn et Arthur, 1990). Ces différents dépôts sont connus sous la formation Duwi.

Les dépôts de phosphorites économiquement rentables en Egypte sont exploités dans trois localités principales : mer Rouge, Vallée du Nil, et Abu Tartur. Selon Baïoumy et Tada (2005), la formation Duwi dans ces trois domaines est subdivisée en quatre parties selon la lithologie. Le membre inférieur est composé de grès phosphatés à gros grains à Abu Tartur et de grès quartzeux et shale siliceux dans les domaines de la vallée du Nil et de la mer Rouge. Le membre du milieu se compose de shale induré, noir, riche en matière organique et stratifié dans les trois localités. Le membre suivant est composé de grès glauconitique grossier à Abu Tartur, de grès phosphatés dans la vallée du Nil, et de grès phosphatés à huîtres calcarenite dans la région de la mer Rouge. Le membre supérieur est composé de schiste massif, dur, brun grisâtre à gris dans les trois domaines (Baïoumy, 2013).

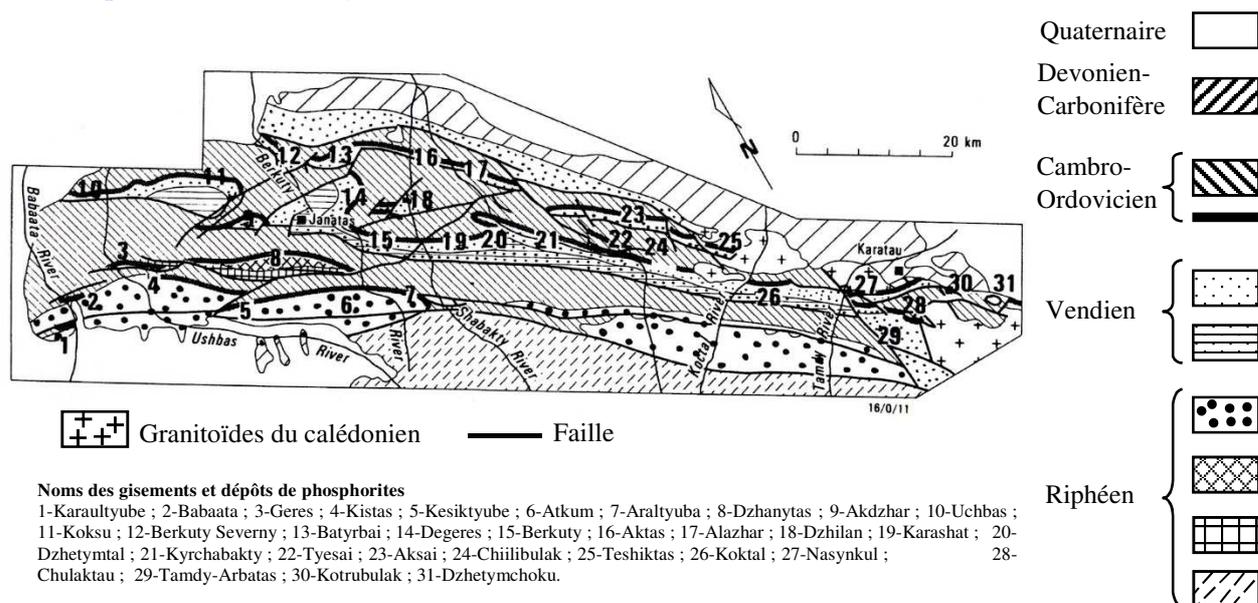
Dans la région de la mer Rouge, les lits de phosphorites sont intercalés avec des schistes noirs stratifiés ; les composés non phosphatés sont du quartz détritique et les ciments sont constitués de calcite, d’ankérite, et de pyrite. Dans la vallée du Nil, les lits de phosphorites sont intercalés de chert, de marne et de grès. Les composés non phosphatés sont le quartz détritique et les ciments sont formés par la calcite et la calcédoine. Les lits de phosphorites dans le Plateau Abu Tartur, sont intercalés avec des schistes noirs stratifiés, et les éléments non phosphatés représentés par du quartz détritique, l’ankérite et la pyrite forment le ciment (Baïoumy, 2013).

Le seul minéral phosphaté d’importance est la carbonate-fluorapatite (francolite) (Kamel, Hilmy et Bekir, 1977 *in* Schröter, 1989). Le réseau cristallin de la francolite contient environ 3,2% de F et 3,1% de CO<sub>2</sub> (El-Kammar et Basta, 1983). La francolite, généralement sous forme de particules clastiques est rarement présente sous forme de ciment. D’autres particules sont faites de quartz, de glauconie, et de smectites. Les minéraux de la matrice sont : dolomie, calcite, anhydrite/gypse, francolite et minéraux argileux (Schröter, 1989).

La diffraction des rayons X montre de légers décalages de la position du pic de la francolite dans la formation Duwi (Egypte) par rapport à la francolite typique, ce qui indique des changements dans les paramètres de maille à la suite de substitutions réticulaires (Baïoumy *et al.*, 2007).

### 1-2-1-7- Les gisements de phosphate de Karatau au Kazakhstan

Le bassin phosphaté de Karatau tient son nom des petites montagnes de Karatau, une branche nord-ouest de Tien-Shan, une des plus grandes chaînes de montagne d'Asie centrale. Le bassin se trouve au nord-ouest de Dzhanbul dans la partie sud du Kazakhstan, il s'étend du nord-ouest au sud-est sur environ 120 km, et fait 25 à 40 km d'épaisseur. Il se trouve entre deux déserts, Muyun Kum au Nord-Est et Kisil Kum au Sud-Est (Ilyin *et al.*, 1989). Les études géologiques détaillées du bassin de Karatau révèlent 45 gisements dont les 5 plus importants sont : Chulaktau, Aksai, Dzhanatas, Kokdzhon et Koku (Figure 1.7), (Asipov *et al.*, 1978 in Ilyin *et al.*, 1989).



**Figure 1.7:** Bloc schéma des gisements de phosphate du bassin de Karatau. Bezrukov (1938) cité par Eganov *et al.* (1986).

Géologiquement, le bassin phosphorite de Karatau est constitué par les formations du Précambrien, particulièrement le groupe Karvoi, et les sédiments Cambro-Ordoviciens porteurs de phosphates restants du Précambrien avec une discordance. Le groupe Karvoi comprend la formation Kokdzhon (Protérozoïque moyen-inférieur), constituée principalement de schistes verts avec une puissance de plus 4500 m et la formation Riphean Karvoi, qui est subdivisée en trois séries du bas vers le haut : (1) série de Bolshekaroi (2000 – 2200 m) formée de grauweekes, de conglomérats, shale ; (2) série de Koku (1500 m): sédiments argilo- silteux et schistes chloriteux, passant vers le haut à des calcaires oolitiques et des grès rouges; (3) série de Malokaroi (400 – 1500 m) : partie basale argileuse et siliceuse cross-bedded gréseux, avec dans sa partie centrale du calcaire, dolomie, grès, argile siliceux avec un peu de tuf, suivi par un lit fin de shale vert à brun-rouge, grès, tuf silicifié avec des intercalations de roches carbonatées. Une quatrième série (série de Zhanatas) affleure dans la partie nord-ouest du bassin de Karatau, mais sa stratigraphie semble être équivalente à celle de la série Malokaroi (Ilyin *et al.*, 1989).

Ilyin *et al.* (1989) citent Bezrukov (1954) Smirnov et Tushina (1962) Trukhacheva (1962) Tushina *et al.*, 1969 Smirnov (1972) et Krasilnikova et Shmelkova (1975) ainsi que d'autres auteurs, qui ont étudié

les phosphorites du bassin de Karatau. Ils ont montré que les phosphorites à mudstone y sont rares et que la grande majorité des phosphorites du gisement sont des phosphorites à grainstone. En se fondant sur leur taille et leur structure, divers types de grains peuvent être distingués : (i) grains de phosphate homogènes de formes arrondies ou ovales avec des diamètres compris entre 0,02 – 0,6 mm. Les inclusions sont abondantes (0 – 50%) du total des grains et comprennent les particules de calcédoine, d'argiles, carbonates et hydroxydes de fer ; (ii) grains oolithiques diversement constitués d'un noyau de phosphate microcristallin ; d'un mélange de phosphate et de calcédoine, de fragments ooïdes préexistants et de fossiles ; avec une frange oolitique composée de fines couches concentriques d'agrégats brun foncés isotropes de phosphate ooïdes à textures sphérulitiques couverts par une marge oolitique unique ; (iii) grains arrondis ou ovales de diamètre compris entre 1,5 et 2 mm, composés de fragments ooïdes et de phosphorites mudstone ; (iv) grains composés de fragments oolithiques de coquilles de tailles variant entre 0,02 et 0,2 mm. Les phosphorites contiennent aussi de rares grains de quartz détritiques, de glauconie, de dolomie et d'hydroxydes de fer (Eganov *et al.*, 1986).

L'apatite dans les roches phosphatées de Karatau est généralement de la carbonato-fluoroapatite transformée en fluoroapatite dans les phosphorites métamorphisées. Les silicates sont sous forme de calcédoine et de quartz, les carbonates sont représentés par la dolomite et une faible proportion de calcite. En dessous du niveau de la nappe phréatique, les phosphorites contiennent de la pyrite qui est oxydée en hydrogoethite dans les zones altérées (Smirov, 1972 cité par Ilyin *et al.*, 1989). Des phosphorites à grains grossiers constituées de grains clastiques de phosphorites formées plus tôt, sont aussi présentes. En allant vers les grains plus grossiers, les phosphorites micro grains passent en graviers puis en conglomérats phosphatés. Les pellets d'apatites sont cimentées par du carbonate, du silicate, ou du phosphate, ou souvent d'un mélange. Les pellets sont parfois purement phosphatées, mais une grande partie est un mélange silicate-phosphate, carbonate-phosphate et même plus complexe avec une teneur en apatite comprise entre 25 et 50% (Ilyin *et al.*, 1989).

Un minerai contient en moyenne 21 - 25%  $P_2O_5$ . Les minerais de Kokdhzon et Aksai sont riches en carbonates (8 - 10%) et pauvre en silicates (10 - 15%) comparativement aux minerais de Dzhanatas et Koku qui sont des phosphorites carbonato-siliceuses avec une proportion élevée en silicates (15 - 25%) et faible en carbonates (5 - 7%) (**Tableau 1.1**).

Les minerais à teneur élevée se trouvent dans les zones altérées de Dzhanatas et Kokdhzon ainsi que d'autres gisements. Ils sont composés de 28 - 30%  $P_2O_5$  ; 7 - 10%  $SiO_2$  ; 4 - 8%  $CO_2$  ; plus de 2,5 - 3,5%  $MgO$  ; 1 - 1,5%  $Fe_2O_3$  et moins de 7%  $Al_2O_3$ . Les phosphates silicatés sont les minerais à faible teneur en  $P_2O_5$  ; ils titrent 18 - 21% en  $P_2O_5$  ; 25 - 30% en  $SiO_2$  ; 5 - 7% en  $CO_2$  ; 2 - 2,5% en  $Fe_2O_3$  ; 1 - 2% en  $Al_2O_3$ . Les phosphates à chert et shale contiennent 2 - 13%  $P_2O_5$  , 45 - 90%  $SiO_2$  et 3 - 6%  $Al_2O_3$  (Ilyin *et al.*, 1989).

**Tableau 1.1** : Composition chimique de quelques gisements du bassin phosphaté de Karatau.  
(Données tirées de Ilyin *et al.*, 1989).

Minerais	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%	SiO <sub>2</sub> , %	CaO,%	MgO,%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	P.A.F,%
Kokdhzon et Aksai	21 - 25	10 - 15	8 - 10				
Dzhanatas et Koksou	21 - 25	15 - 25	5 - 7				
Dzhanatas et Kokdhzon	28 - 30	7 - 10		2,5 - 3,5	<7	1 - 1,5	4 - 8
Phosphates silicatés	18 - 21	25 - 30			1 - 2	2 - 2,5	5 - 7
Phosphates à chert et shale	2 - 13	45 - 90			3 - 6		

P.A.F : Perte au Feu.

### 1-2-1-7- Les gisements de phosphate de Thiès (Sénégal)

Les dépôts de phosphates sédimentaires présentent souvent une grande variabilité minéralogique, due à leur intense altération. Francisco *et al.* (2007) citent Toledo (1999) qui indiquent que l'altération de l'apatite entraîne la dissolution du phosphore et la libération d'ions orthophosphates qui se lient avec des cations en solution pour former des minéraux secondaires tels que les phosphates alumineux du groupe de la crandallite. Blackburn *et al.* (1997) proposent les formules suivantes :  $RAI_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ , quand R = Ca (crandallite), R = Sr (goyazite) ou R = Ba (gorceixite) ;  $RAI_3(PO_4)_2(OH)_6$ , quand R = Terres rares ou  $RAI_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$ , quand R = Pb (plumbogummite).

Dans la partie occidentale du Sénégal (Afrique de l'Ouest), se trouvent des roches phosphatées alumineuses et ferrugineuses du plateau de Thiès, appelées 'phosphates alumineux de Thiès' ou 'phosphates latéritiques' du plateau de Thiès Tessier (1952, 1954) in Flicoteaux et Hameh (1989).

Les phosphates alumineux de Thiès constituent la partie supérieure de la couverture d'âge Tertiaire sur le flanc oriental du massif sableux de Ndias daté du Maastrichtien. Ils sont issus de l'altération des sédiments phosphatés argileux et des arènes sédimentaires sous-jacentes tous datés de l'Eocène moyen à l'Oligocène. Ces phosphates ont été déformés par un important événement tectonique associé à un volcanisme polyphasé du Miocène moyen au Pléistocène (Flicoteaux et Hameh, 1989).

Selon Flicoteaux et Hameh (1989), le minerai de phosphates de Thiès est caractérisé par deux faciès : (i) faciès laminé dans la carrière de Lam Lam et à Taïba, et (ii) faciès bréchiq ue blanc ou ocre et pseudo pisolitique du plateau de Thiès. Le premier faciès est composé de couches millimétriques d'argile limoneuse, jaunâtre à ocre, renfermant kaolinite, goethite, millisite-Ca, et goyazite. De petites plaques de phosphates alumineux, grises bleuâtres avec millisite-Ca ou blanches avec crandallite ou wavellite sont aussi présentes. Ces petites plaques ont la même texture que les phosphates de calcium (e.g. grains ovoïdes avec chambres à foraminifères et un ciment phosphaté avec une porosité importante). Le second

faciès comprend plusieurs éléments : (i) fragments riches en goethite brune à lamines rouges, et crandallite rosâtre ou plaques riches en wavellite colorées avec de la kaolinite ferrugineuse, (ii) faciès spongieux brun-jaune à rougeâtre recoupant le faciès à lamines et à plaques, (iii) structures rubanées brunes à rouge sombre, surimposées au faciès laminaire à plaques spongieuses et (iv) pseudo-pisolites formées par le développement d'un cortex zoné rouge noir autour de fragments du faciès précédent. On observe un enrichissement en Fe-millsite, Al-goethite et hématite quand on passe du faciès spongieux au faciès pisolitique.

Le faciès bréchiq-ue-pseudolitique blanc présente une texture identique au faciès ocre. Un enrichissement progressif en millsite à fer est observé depuis les faciès spongieux vers les faciès rubanés. La goethite et exceptionnellement l'hématite sont présentes dans de rares nodules. La texture de toutes ces roches vient d'une matrice grise foncée à jaune rougeâtre avec un faciès à crandallite micrométrique à noduleuse. La crandallite s'est formée par un remplacement progressif du faciès précédent (Flicoteaux et Hameh, 1989).

Le minerai de phosphate de Thiès, depuis 1953, est exploité par la Société Sénégalaise des Phosphates de Thiès (SSPT). Sa composition chimique moyenne comprend : 29% de  $P_2O_5$ , 25,9% de  $Al_2O_3$ , 7,6% de  $CaO$ , 13,9% de  $SiO_2$ , 1,4% de  $TiO_2$ , 14,9% de  $H_2O$  (Flicoteaux et Hameh, 1989).

#### **1-2-1-8- Les gisements de phosphate de Kpogamé et Hahotoé (Togo)**

Les gisements de phosphates riches en argile sont aussi parmi les différents types de phosphate sédimentaire que l'on rencontre. L'un des gisements exploités de ce type, se trouve dans la partie septentrionale du Togo, en Afrique de l'Ouest.

Les dépôts de phosphates du Togo sont localisés dans les sédiments Eocène qui forment une partie du large bassin continental qui s'étend de la frontière orientale avec le Ghana vers le Nigéria en passant par le Bénin. Les dépôts exploités par l'Office Togolais des Phosphates (OTP) se situent dans la partie du bassin où les sédiments de l'Eocène moyen sont préservés et où la séquence entière de l'Eocène est à son minimum. La séquence phosphatée comprend des laminites argileuses portant de la palygorskite de l'attapulgite porteuse d'argile de l'Eocène inférieur qui alternent avec une séquence marneuse de plusieurs mètres, avec plus ou moins de phosphates calcaireux, souvent très riches en foraminifère. Cette séquence renferme également des lits phosphatés de plusieurs centimètres à plusieurs décimètres d'épaisseur, généralement avec de l'arénite calcaireuse (Slansky, 1989).

Plus loin en off-shore, dans les dépôts marins, le faciès est constitué d'alternances de lits de phosphoarénites plus ou moins calcaireux et de marnes, elles aussi variablement phosphatées. Le gisement est limité au Nord-Est par des dépôts de calcaires biogéniques, formant une ceinture de plusieurs centaines de mètres de large et représentent l'environnement le plus stable et le mieux aéré.

Ce faciès qui doit vraisemblablement son origine à un léger soulèvement local ou un courant côtier, a joué un rôle déterminant dans la genèse des gisements de phosphates du Togo (Slansky, 1989).

Le minerai exploité est une phosphoarénite avec une gangue argileuse, localement appelé 'Bed I'. La plupart des grains phosphatés ont un diamètre inférieur à 200  $\mu\text{m}$ . La composition chimique d'un échantillon du 'Bed I' a donné : 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 40,6% en  $\text{CaO}$ , 9,4% en  $\text{SiO}_2$ , 10,2% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,1% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Slansky (1962) in Slansky (1989).

### 1-2-2- Phosphates d'origine ignée

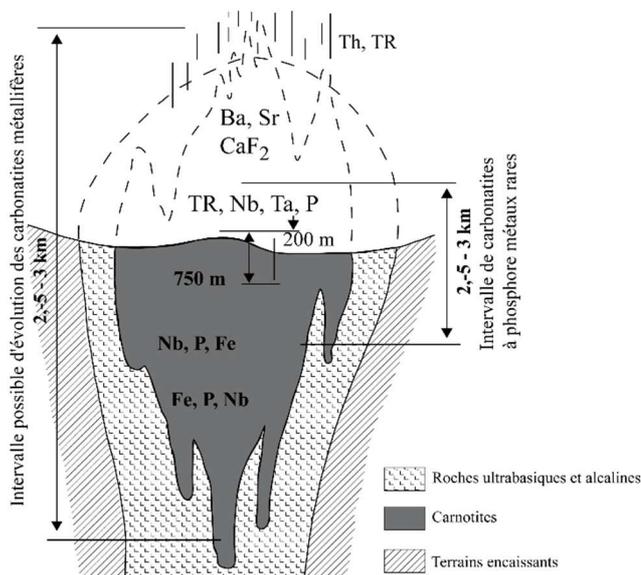
Les gisements de phosphates ignés sont géographiquement assez répandus et ont des âges allant du Cambrien au Tertiaire (Nriagu et Moore, 1984). Les gisements de phosphates associés sont des intrusions massives ou en feuillets, des veines hydrothermales ou des remplacements diffus, des différenciations marginales le long ou à proximité d'intrusions, ou des pegmatites. Parmi ces dépôts, les masses intrusives sont les plus importantes. Elles sont généralement associées à des complexes de roches éruptives alcalines, tels que celles de l'Afrique associées à des structures de la vallée du Rift, du Brésil et de la Suède. La lithologie est constituée généralement de carbonatites (cœur de l'intrusion), d'ijolite, de syénite néphéliniques, et de pyroxénites. Les carbonatites sont principalement constituées de carbonates de calcium (calcite), de calcium et de magnésium (dolomie) ou de fer et de magnésium (sidéro-magnésite). Ces carbonates sont accompagnés de minéraux accessoires, des silicates de type mica brun (phlogopites) ou des phosphates (apatites). Elles sont assez souvent riches en terres rares (Nb, Ta,...) et peuvent en constituer des minerais.

La genèse des carbonatites est encore très mal comprise, mais globalement deux grandes hypothèses sont avancées (Chazot et Thomas, 2003):

- ❖ Les carbonatites peuvent être engendrées dans le manteau, comme les magmas silicatés, par fusion partielle d'un manteau (à très faible degré de fusion, ce qui produit un magma très riche en éléments incompatibles et volatils). Le manteau d'origine ayant été préalablement enrichi en  $\text{CO}_2$  et en calcium par des circulations de fluides (métasomatisme), cette fusion pourrait alors engendrer directement un magma carbonaté comme le montrent les études expérimentales. Ce magma peut alors remonter vers la surface et donner naissance à des carbonatites.
- ❖ Les carbonatites pourraient être produites par immiscibilité à partir d'un magma silicaté. Le principe est d'avoir un magma riche en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CaO}$  (souvent un magma sous-saturé en silice) qui subit un processus de cristallisation fractionnée dans une chambre magmatique au sein de la croûte. Ce magma peut, à un moment donné, se séparer en deux liquides distincts, d'une part un magma silicaté moins riche en  $\text{CaO}$  et en  $\text{CO}_2$ , et d'autre part un magma carbonaté. Ces deux magmas qui ne peuvent alors plus se mélanger, vont se séparer physiquement et avoir des trajets

différents dans la croûte, pour donner naissance à des roches volcaniques ou plutoniques de composition silicatée ou carbonatée.

- ❖ Frolov (1971) propose un schéma d'intrusion de carbonatites à phosphores et métaux rares (figure 1.8).

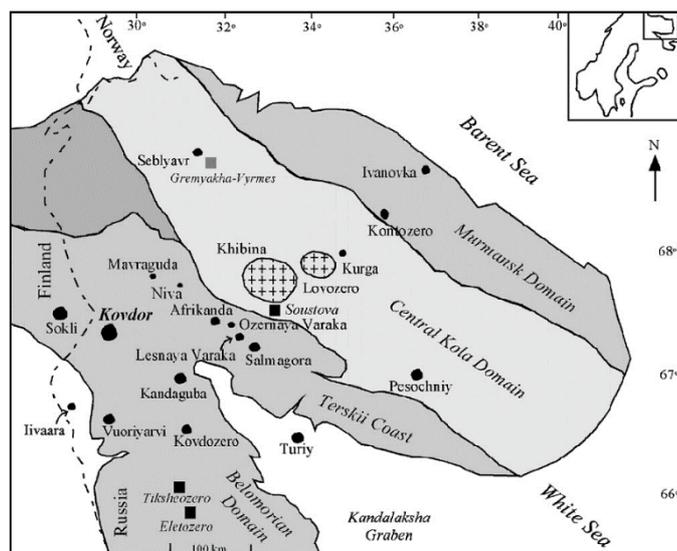


**Figure 1.8** : Schéma d'une intrusion de carbonatites. (Frolov, 1971).

Les dépôts d'apatite ou d'apatite-magnétite se produisent dans certains endroits en feuillets inclinés plus ou moins imbriqués autour du noyau. La plupart des autres types de dépôts ignés d'apatite sont moins étendus ou de qualité inférieure et donc de moindre importance économique (McKelvey, 1967). Toutefois, certains de ces dépôts sont exploités comme source de phosphates et fournissent 15 à 20 % de la production mondiale de phosphates (Howard, 1979 in Nriagu et Moore, 1984). Notholt (1979) cité par Nriagu et Moore (1984) estime à 6 millions de tonnes la réserve mondiale en phosphates d'origine ignée avec en moyenne 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les dépôts de phosphates ignés se trouvent essentiellement en Russie, au Canada, en Afrique du Sud, au Brésil, en Finlande et au Zimbabwe (Figure 1.3) (Zapata et Roy, 2004). De loin, le plus grand de ces dépôts ignés avec 2700 millions de tonnes de minerais en réserve, et 18% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en moyenne est celui de Khibiny dans le Nord-est de la Russie.

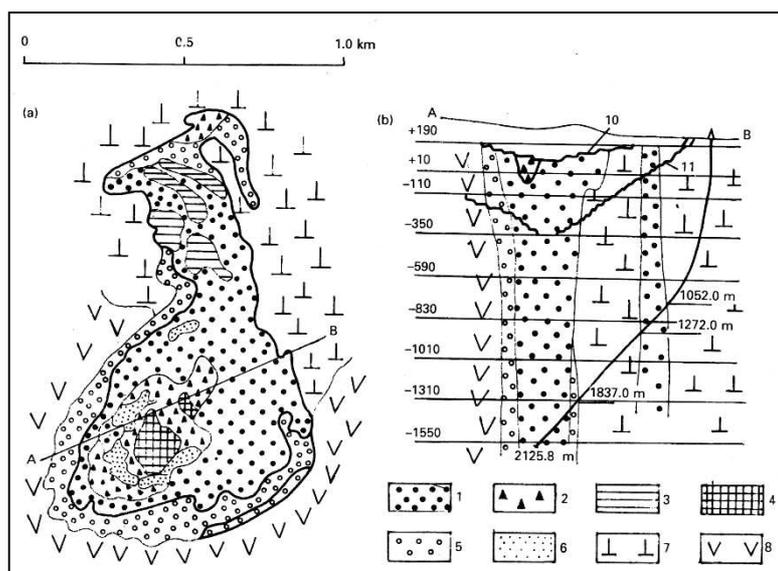
### 1-2-2-1- Gisements de phosphate du complexe igné de Kovdor

Le complexe igné de Kovdor a été découvert en 1933 et exploré après la seconde guerre mondiale (Khukharenko *et al.*, 1965 in Ilyin, 1989). Il est situé près de la frontière finlandaise à environ 150 km du complexe de Khibiny (la plus grande intrusion alcaline au monde) (Ilyin, 1989) (Figure 1.9).



**Figure 1.9 :** Carte de la province alcaline de Kola montrant les intrusions alcalines Protérozoïques et Paléozoïques (Lee *et al.*, 2006).

Le complexe de Kovdor est l'une des nombreuses intrusions de Karelia et de la péninsule de Kola mis en place dans les roches métamorphiques archéennes ou protérozoïques du bouclier baltique durant le paléozoïque moyen (Calédonien) (Khukharenko *et al.*, 1965 in Ilyin, 1989). Le massif de Kovdor est une intrusion complexe multiphasique et concentrique (Figure 1.10). Il se situe le long du graben de Kandalaksha orienté NW-SE et affleure sur une superficie de 40 km<sup>2</sup>. Il s'intruse dans les gneiss archéens et des gneiss granitiques du groupe Belomorian. Les principaux types de roches sont de la plus ancienne à la plus récente : les roches ultramafiques cumulées, melilitolites (turjaite, ultramelilitolites), foidolites (melteigite – ijolite – urtites), le complexe phoscorite–carbonatite et syénite néphélinique. Les roches ultramafiques comprennent les olivinites (> 85% olivine) et pyroxénites (> 85% clinopyroxène), et constituent le noyau central du massif. Les melilitolites forment un anneau incomplet autour du noyau ultramafique. Le principal type de roche de melilitolites est la turjaite constituée de melilite (25–50%), néphéline (15–30%), phlogopite (20–25%) et diopside (5–25%). Les ultramelilitolites (> 85% mélilite et <5% néphéline) forment des corps lenticulaires dans les turjaites. Les foidolites sont très hétérogènes en termes de texture, de granularité et de minéralogie. Ils sont principalement composés de clinopyroxène (30–65%), néphéline (10–50%), titanite (5–10%) avec des quantités mineures en apatite, magnétite, pérovskite, biotite et calcite. Les syénites à néphéline apparaissent sous forme de veines dans la partie centrale du massif (Lee *et al.*, 2006).



**Figure 1.10** : Carte géologique générale (a) et coupe transversale (b) des gisements d'apatite-magnétite de Kovdor.

1-apatite-forstérite-magnétite ; 2-apatite-calcite-magnétite ; 3-forstérite-magnétite ; 4-calcite carbonatite ; 5-apatite-silicate ; 6-dolomite carbonatite avec apatite (apatite-carbonate) ; 7-pyroxénite ; 8-ijolite (Ilyin, 1989).

Le complexe comprend, le minerai apatite-forstérite ; le minerai de forstérite-magnétite et le minerai d'apatite-forstérite-magnétite avec du tétraferrophlogopite et du clinogumite, et aussi du minerai de dolomie-magnétite avec du phlogopite vert. La partie centrale du gisement comprend des carbonatites dolomitiques (Shaposhnikov *et al.*, 1965 in Ilyin, 1989). Le minerai contient ~45% de magnétite, 25% de forstérite, 15-20% d'apatite (6 à 7%  $P_2O_5$ ), 14% de minéraux carbonatés, quelques pourcents de phlogopite et de baddeleyite comme minéraux accessoires (Ilyin, 1989; Laznicka, 2004).

Le principal minerai de phosphate est l'hydroxy-fluorapatite qui constitue 15 à 20% des roches d'apatite-forstérite à Kovdor. L'apatite contient environ 1% de F, 2% de OH et un excès de calcium dans la structure cristalline. La francolite (carbonate-apatite) apparaît dans les zones de fracture comme un produit d'altération dans les minerais de magnétite et aussi comme un résultat des altérations pré-glaciaires et récentes (Ilyin, 1989).

### 1-2-2-2- Les dépôts phosphatés du Brésil

Les dépôts de phosphate du Brésil sont parmi les dépôts phosphatés d'origine ignée, les plus importants au monde. Toutes les occurrences et tous les dépôts de phosphorites du Protérozoïque supérieur du Brésil sont localisées dans les sédiments du Bambui Group au centre du Brésil, dans les états de Goiás et Minas. Le Bambui Group est réparti en six formations qui sont de la base au sommet : Jequitai ; Sete Lagoas ; Serra de Santa Helena ; Lagoa do Jacare ; Serra da Saudade et Três Marias. Parmi ces six formations distinguées, toutes les minéralisations et dépôts de phosphorites sont localisés dans la partie inférieure des formations Sete Lagoas et Serra da Saudade. Du point de vue économique, la formation Serra da Saudade est de loin la plus importante du Bambui Group (Dardenne *et al.*, 1986).

Dans l'état de Goiás, cinq occurrences ou dépôts ont été identifiées. Ces occurrences sont généralement associées à des shales et marnes. Dans l'un des dépôts appelé Cabeceiras, les phosphorites affleurent dans une séquence gris-verte composée de shales et siltstones avec des intercalations de dolomie. La teneur moyenne en  $P_2O_5$  dans ces différents dépôts varie entre 15 et 17% avec une valeur maximale de 22% à Nova Rama, Campos Belos et Monte Alegre. A Cabeceiras, les phosphorites contiennent des unités siliceuses grises riches en grain de phosphate et intraclastes avec une teneur en  $P_2O_5$  comprise entre 10 et 15% comparativement à la roche mère argileuse adjacente qui contient en moyenne 4% de  $P_2O_5$ . Toutes les occurrences sont affectées par une altération latéritique qui a produit un minerai brun-foncé friable, avec le développement local d'une croûte siliceuse contenant de la wavellite (Dardenne *et al.*, 1986).

Dans le Minas Gerais, le Bambuí est représenté par la zone de Cedro do Abaeté, recouverte par une discordance de séquences détritiques stratiformes d'âge crétacé, contenant des minéralisations mineures de phosphorites à faible teneur en  $P_2O_5$  (Dardenne *et al.*, 1986). Le minerai de phosphate est brun, avec des apatites mal cristallisées (Guimaraes, 1967 ; Ladeira et Leal, 1972) associées à de petites apatites euhédriques et translucides remplissant des cavités et identifiées comme de la dahllite, mais probablement une carbonato-apatite. Toutefois, l'analyse chimique bien que montrant une faible teneur en fluor (0,22%), donne un rapport CaO/ $P_2O_5$  de 1 : 33 (valeur normale pour une fluorapatite). Le quartz à la taille de silt et les micas détritiques sont rares. La pyrite généralement altérée en un mélange d'hématite et de limonite est peu fréquente. La wavellite a été identifiée dans des faciès plus altérés (Dardenne *et al.*, 1986).

Les minéralisations de Rocinha et Lagamar sont les seuls dépôts économiquement exploitables connus du Bambuí Group du Brésil. On distingue trois faciès principaux dans la mine de Rocinha (CPRM, 1976) : (i) schistes rouges avec des intercalations de schistes bruns grisâtres riches en matière organique ; (ii) bandes de schistes finement laminées, légèrement jaunâtres ( $P_2O_5 < 5\%$ ), où l'apatite se concentre dans les intercalations avec une apparence en stries ou bancs ; (iii) schistes phosphatés jaunâtres avec des intercalations décimétriques de phosphorites dures, denses, gris sombre et souvent en bancs. Ces intercalations de phosphorites sont particulièrement abondantes dans la mine de Lagamar et la teneur en  $P_2O_5$  est la plus élevée dans le Bambuí Group. D'autres faciès peu abondants sont aussi présents dans la mine de Rocinha. Les brèches de failles sont souvent phosphatées et silicifiées. Les altérations latéritiques produisent localement des croûtes siliceuses dures ou des structures avec des fissures et des cavités partiellement remplies de quartz, de petites aiguilles blanches et fragiles de wavellite. Deux principaux faciès de phosphorites peuvent être distingués. Le premier est constitué de phosphorites dures massives, de couleur grise à ocre et composées d'intercalations fines, de raies de shales phosphatés. Le second faciès est essentiellement argileux et constitué de petites laminations (mm à cm) de phosphorites dans des shales verdâtres (Dardenne *et al.*, 1986).

### 1-2-3- Phosphate d'origine biogénique

Les dépôts de phosphates de type guano sont issus des réactions de déjections d'oiseaux, et dans certains cas, de chauve-souris sur des roches réceptrices dont la nature influence la minéralogie de la roche phosphatée. La plupart des grandes accumulations de guano sont formées à la surface, mais de petites quantités sont formées par des chauves-souris et dans une moindre mesure par d'autres mammifères et les oiseaux cavernicoles (Hutchinson, 1950 in McKelvey, 1967).

La plupart de ces gisements se sont mis en place le long des côtes ouest de la basse Californie, d'Amérique du Sud et d'Afrique, ainsi que sur des îles proches des courants équatoriaux. Les guanos « frais » contiennent 10 à 12%  $P_2O_5$ , mais après lessivage, la teneur en  $P_2O_5$  atteint 20 à 32%. La minéralogie des guanos est complexe. Les dépôts légèrement décomposés contiennent des oxalates d'ammonium alcalins solubles, des sulfates et des nitrates, et une variété de phosphates de magnésium et d'ammonium-magnésium. Les guanos fortement altérés se composent essentiellement de phosphates de calcium comme la monéтите ( $CaHPO_4$ ) ou la whitlockite ( $Ca_9(Mg,Fe(II))(PO_4)_6(PO_3OH)$ ). La minéralogie des roches phosphatées provenant de guano dépend de la composition de la roche hôte. Lorsqu'elle est calcaire, comme sur la plupart des coraux, le minerai de phosphate est de l'apatite. Mais si la roche est un silicate, comme dans les îles d'origine volcanique, les minéraux phosphatés sont des phosphates d'aluminium ou des phosphates de fer et d'aluminium (McKelvey, 1967).

Les dépôts phosphatés sont très répandus à la surface du globe. Ils sont inégalement répartis entre trois principaux types, classés dans l'ordre décroissant (marins, ignés et biogéniques), ayant des âges allant du Précambrien au Tertiaire. Malgré cette répartition temporelle et spatiale et aussi une très grande différence d'aspect, de pétrographie et de lithologie, toutes ces phosphorites, qu'elles soient concentrées en gisements géants ou en galets épars dans une autre roche, sont constituées du même minéral, la carbonato-fluorapatite, dont les variations chimiques restent faibles, malgré les grandes possibilités de remplacement que ce minéral présente. Cette uniformité saisissante conduit naturellement à penser qu'elle résulte sinon d'un mécanisme unique de genèse, au moins de mécanismes convergents (Prewitt, 1984).

### 1-2-4- Les phosphates de karsts continentaux

Ce type de gisement est cité pour mémoire. Ces dépôts dont les plus célèbres sont ceux du Quercy en France (Cavaillé, 1974) ne représentent qu'un volume insignifiant, mais leur importance historique est capitale car ils ont été les premiers à être exploités pour les applications agronomiques, en épandage direct. Leur exploitation s'est interrompue en 1914 pour des raisons économiques.

### 1-2-5- Les sources de phosphates résiduaire

Ces matières ne constituent pas des minerais au sens géologique du terme. Il existe diverses matières phosphatées résiduaire qui pourraient constituer une ressource, mais qui ne sont généralement pas valorisées. On peut mentionner les résidus de l'industrie de l'os, les boues de stations d'épuration, accessoirement, les produits de traitement des aciers contre la corrosion.

Dans le passé, l'industrie liée à la valorisation des os produisait le goudron d'os, utilisé en médecine vétérinaire et comme répulsif à lapins, une suie nommée "noir animal" semblable à nos charbons actifs et une scorie résiduaire formée de phosphates. Cette scorie était utilisée en alimentation animale (poissons et volailles) et comme matière première d'une céramique dite "bone china" principalement mise en œuvre pour la vaisselle de table. Les applications alimentaires ont cessé après l'affaire de la vache folle. La vaisselle en "bone china" a été abandonnée en raison de difficultés techniques liées à l'apparition trop brutale et difficile à gérer industriellement, de la phase vitreuse. Cependant, le principe d'ajouts de matières phosphatées comme fondants des silicates trouve un regain d'intérêt dans l'industrie des tuiles et briques ; les matières concernées sont les hydrogéo-phosphates résiduaire de l'industrie de la gélatine.

Les boues de station d'épuration (STEP) contiennent environ 15%  $P_2O_5$  sur matière sèche. Elles ne peuvent pas être utilisées comme amendement agricole en raison de leur contenu en métaux lourds et en résidus métaboliques de produits pharmaceutiques (Pasquini *et al.*, 2014). La minéralogie, la cristallographie et surtout la taille de porteurs de phosphate compliqueraient ici toute méthode d'enrichissement par des techniques de séparation physique solide- solide.

Il se trouve que la métallurgie permettant de valoriser ces matières pauvres ou complexes par chloruration ou carbo-chloruration à sec est sérieusement établie (Kanari *et al.*, 2016), elle pourrait constituer une alternative d'approvisionnement dans un contexte d'épuisement des réserves géologiques.

### 1-3- Typologie des minéraux de phosphate

On compte plus de 200 espèces minérales naturelles de phosphates (Fisher, 1973 in Slansky, 1980). Mais les plus abondamment répandues appartiennent à la famille de l'apatite. L'appellation apatite est donnée à tout composé minéral de formule générale :



où M est un cation bivalent ou trivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ...),  $XO_4$  est un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , ...) et Y est un anion monovalent ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , ...). Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. La plupart des études menées sur les apatites

concernent les phosphates de calcium, en raison de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions (Hadioui, 2007).

Les phosphates de calcium répondant à la formule structurale schématique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{R}_2$ , où R peut être l'ion fluor (fluorapatite), chlore (chlorapatite), carbonate (carbonato-apatite de type A) ou le groupe hydroxyle (hydroxyapatite), présentent certaines formes avec une substitution partielle du groupe  $(\text{PO}_4^{3-})$  par le groupe  $(\text{CO}_3^{2-})$  (carbonate-apatite de type B) (Agib, 1986). Parmi ces différents types d'apatite, la fluorapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) et l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) sont de loin les plus répandues (Pan et Fleet, 2002).

Les apatites des roches ignées et métamorphiques c'est-à-dire ayant subi des transformations à haute température et pression (de l'ordre de 600 °C, 120 MPa) sont bien cristallisées. Leur composition est proche de celle de la fluorapatite et une très faible proportion d'hydroxyapatite. En revanche, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et significativement substituées en carbonates (Chairat, 2005).

### 1-3-1- Typologie des apatites

#### 1-3-1-1- Structure cristallographique

La fluorapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , peut être décrite comme un système hexagonal de sphères, représentant chacune un tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cet assemblage compte des sites interstitiels octaédriques qui forment des tunnels parallèles à l'axe c. Les ions  $\text{F}^-$  et 4/10<sup>ème</sup> d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (Ca1) sont localisés dans ces tunnels, et forment des colonnes d'ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivement. Les 6/10<sup>ème</sup> restants d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (Ca2) forment des triangles de Ca autour des ions  $\text{F}^-$ . Les atomes de calcium Ca1 et Ca2 présentent une stéréochimie différente. Le Ca1 est entouré de 9 atomes d'oxygène formant un prisme trigonal, Ca2 est relié à 6 atomes d'oxygène et de fluor formant un polyèdre irrégulier (Figure 1.11) (Fleet et Pan, 1995; Pan et Fleet, 2002). Dans le "canal", l'ion  $\text{F}^-$  est remplacé par l'ion  $\text{OH}^-$  (Figure 1.12).

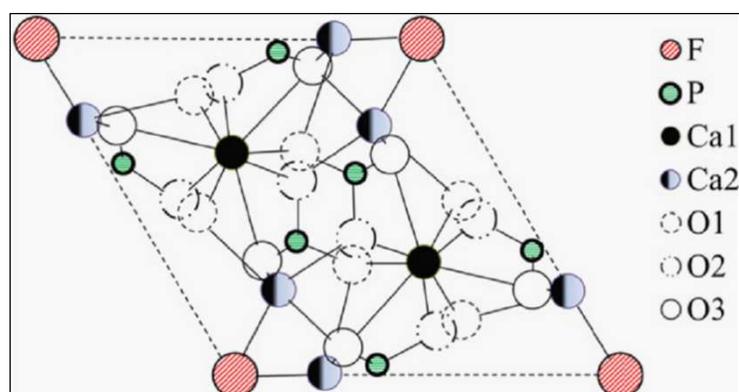


Figure 1.11 : Structure de la fluorapatite (Bandara et Senanayake, 2015).

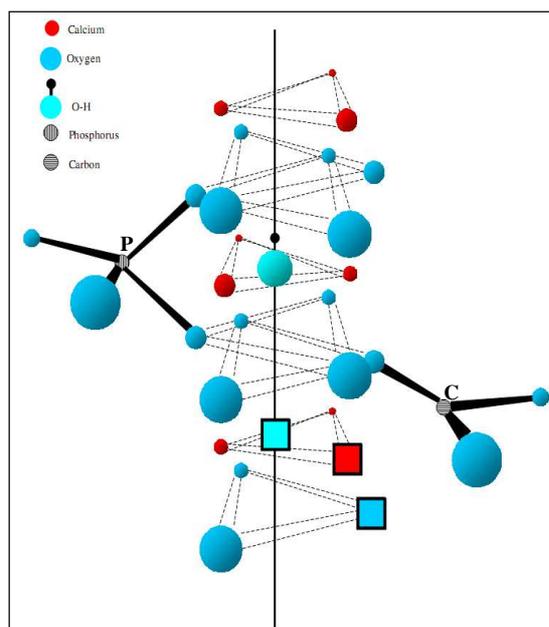


Figure 1.12 : Structure de l'hydroxyapatite (Rey *et al.*, 2009).

### 1-3-1-2-Variétés cristallographiques (substitutions anions, cations, Terres rares)

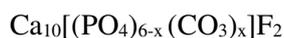
Les apatites admettent un grand nombre de substitutions réticulaires (environ le tiers du tableau périodique), souvent à des teneurs très élevées (Nriagu et Moore, 1984), ce qui leur vaut d'être qualifiées de « minéraux poubelles » (Chaïrat, 2005).

Les trois sites M, XO<sub>4</sub> et Y de l'apatite peuvent connaître des substitutions partielles ou totales par de nombreux ions. Ces nombreuses possibilités de substitutions impliquent de multiples cations métalliques (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, TR<sup>2+3+</sup>, U) qui remplacent le Ca<sup>2+</sup> dans la structure et des complexes anioniques mono, bi, tri voir tétravalents (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, etc) qui remplacent le PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Hughes et Rakovan, 2002). Dans le site Y, il est courant de trouver l'ion OH<sup>-</sup>, qui peut être substitué par des ions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> (Bang *et al.*, 1971 in Bottero-Cornillac, 1985), par des ions bivalents O<sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Trombe *et al.*, 1982 in Bottero-Cornillac, 1985). Les apatites dans lesquelles les ions OH<sup>-</sup> sont remplacés par des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont des apatites carbonatées de type A, et celles dans lesquelles des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se trouvent substitués par des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, sont des apatites carbonatées de type B (Bottero-Cornillac, 1985). Les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> constituent un « modérateur » de cristallisation, comme les ions magnésium substitués aux ions calcium. Ils inhibent la transformation du phosphate, maintenant une phase minérale mal cristallisée, moins stable et moins résistante à la dissolution acide (Winand, 1963 ; Jonas *et al.*, 1980 ; Nelson *et al.*, 1980 et Amjad *et al.*, 1984 in Bottero-Cornillac, 1985).

L'apatite la plus fréquente des roches ignées est la fluorapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> où F<sup>-</sup> peut être remplacé partiellement par OH<sup>-</sup> ou par Cl<sup>-</sup>. Les phosphates des dépôts sédimentaires ne sont pas amorphes, comme on le croyait autrefois, mais généralement cryptocristallins. Les minéraux phosphatés correspondants

sont également voisins de la fluorapatite mais ils diffèrent dans la plupart des cas par tout un ensemble de substitutions réticulaires partielles (Slansky, 1980).

La substitution la plus marquée dans les apatites sédimentaires est celle de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{CO}_3^{2-}$ , l'introduction d'ions  $\text{F}^-$  supplémentaires contribuant à préserver la neutralité électrique du cristal. Le minéral le plus fréquent est ainsi la carbonato-fluorapatite ou francolite, dont une première formule structurale simplifiée peut s'écrire :

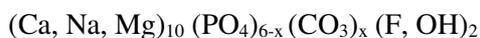


La valeur de  $x$  est variable. Elle passe par exemple de 0,39 à 1,39 avec une moyenne de 0,75 dans 18 éléments étudiés au BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière) et prélevés dans des gisements variés (Arabie, Iran, Inde, Brésil, Maroc, Bénin, Sénégal, Etats-Unis). Cette valeur  $x$  peut avoir des valeurs plus fortes, comme pour un nodule récent du fond de l'Atlantique où elle fait 1,9. En revanche, un échantillon du Nord de la Thaïlande, dont l'aspect concrétionné traduit un remaniement avec une remise en solution du phosphate, apparaît comme une fluorapatite sans  $\text{CO}_3$  (Slansky, 1980). Lehr *et al.* (1967) in Slansky (1980) présentent l'étude de 107 concentrés marchands issus de la plupart des gisements du monde. Les concentrés en provenance de gisements d'origine ignée donnent pour  $x$  des valeurs très faibles (0,07 à 0,09), alors que dans la plupart des gisements sédimentaires, le remplacement de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{CO}_3^{2-}$  est toujours plus marqué,  $x$  variant sensiblement de 0,4 à 1,4.

Une autre substitution fréquente dans les apatites sédimentaires est celle de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Lehr *et al.* (1967) ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{CO}_3^{2-}$ . Lorsque le rapport molaire  $\text{CO}_3/\text{PO}_4$  atteint 0,3 ( $x$  vaut alors sensiblement 1,4), environ 6% des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont remplacés par ( $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ ). Ces deux éléments, et essentiellement  $\text{Na}^+$ , plus abondant et monovalent, paraissent donc s'associer au fluor pour assurer la neutralité électrique du cristal d'apatite lorsque  $\text{PO}_4^{3-}$  est remplacé par  $\text{CO}_3^{2-}$  (Slansky, 1980).

Le remplacement partiel de  $\text{F}^-$  par  $\text{OH}^-$  est assez fréquent aussi dans les apatites sédimentaires. Son importance est variable : lorsque la teneur pondérale en F est inférieure à 1%, l'apatite est appelée dahllite, ou carbonate hydroxylapatite dont la formule structurale peut s'écrire  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_6(\text{OH}, \text{F})_2$ , qui constitue la fraction minérale des os et des dents (la teneur en F est alors très faible). Ce minéral plus ou moins fluoré, est abondant dans les phosphates issus de guanos mais on peut le trouver aussi, associé à la carbonate fluorapatite, au sein des phosphates d'origine marine (Slansky, 1980).

L'importance possible des substitutions par Na, Mg et OH conduisent Lehr *et al.*, 1967 à proposer pour les apatites sédimentaires la formule structurale générale suivante (Slansky, 1980) :



$x$  restant généralement compris entre 0 et 1,5.

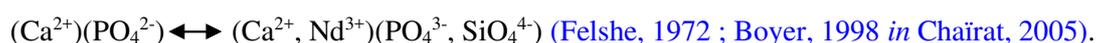
Le réseau des apatites sédimentaires accepte de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le potassium et le strontium sont souvent présents mais n'occupent en général pas plus de 2 à 3% des sites du calcium. L'uranyle remplace aussi souvent le calcium, mais dans une bien moindre proportion ; il en est de même pour le thorium et les terres rares (Slansky, 1980).

Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  présentent vis-à-vis de  $\text{PO}_4^{3-}$  des possibilités de substitution comparables à celles de  $\text{CO}_3^{2-}$  pour certains (Gulbrandsen, 1966 *in* Slansky, 1980), ou nettement inférieures pour d'autres (Mc Clellan et Lehr, 1969 *in* Slansky, 1980). Sassi (1974) a montré que les apatites du bassin de Gafsa en Tunisie peuvent contenir jusqu'à 3,55% en poids de  $\text{SO}_3$  pour 28% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui correspond à un rapport molaire  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  de 0,22.

Les apatites sédimentaires présentent des différences considérables avec les apatites des roches ignées principalement en raison de leur substitution étendue du phosphate par du carbonate (Vieillard, 1978).

On peut distinguer deux types de substitutions (Chaïrat, 2005) :

- ❖ le remplacement d'un ion par un ion de même charge mais de taille différente, entraînant une distorsion du réseau et une variation des paramètres de maille ;
- ❖ le remplacement d'un ion par un ion de charge et de taille différente (terre rare  $\text{REE}^{3+}$  en substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  ;  $\text{CO}_3^{2-}$  en substitution de  $\text{OH}^-$ , ...) ces substitutions nécessitent une compensation de charge qui s'effectue soit par le biais de substitutions couplées soit par la création de lacunes. Deux exemples sont donnés ci-dessous.



Ces substitutions dans la structure de l'apatite, entraînent un changement significatif dans le réseau cristallin et causent d'importantes perturbations dans l'arrangement interne des ions et atomes, qui pourraient conduire à la diminution de la cristallinité du minéral apatite (Legeros *et al.*, 1980 *in* Rodrigues et Brandao, 1993). De tels changements, influencent les propriétés physiques et chimiques des minéraux, principalement leur réactivité chimique y compris la solubilité en milieu acide (Pacl *et al.*, 1977 *in* Rodrigues et Brandao, 1993 ; Chaïrat, 2005).

### 1-3-2- Typologie des minerais de phosphates selon la gangue

Dans un gisement de phosphate, différents types de minéraux ou impuretés de diverses origines et histoires géologiques, appelées « gangue » sont associés aux phosphates (Zapata et Roy, 2004). Selon la minéralogie, ces gangues sont : (i) carbonatée et (ii) silico-carbonatée.

### **1-3-2-1- Phosphate à gangue silicatée**

Le silicate le plus rencontré dans ce type de gangue est le quartz. Il peut être sous forme de grains détritiques ou microcristallines (Zapata et Roy, 2004). Le quartz clastique est fréquent dans l'exogangue des phosphatites exploités. Il n'est par exemple que très peu abondant dans les gisements éocène d'Afrique du Nord, mais assez abondant dans le gisement sénégalais éocène de Taïba, abondant dans une partie au moins du dépôt phosphaté infracambrien du Niger, et très abondant dans les minerais mio-pliocène de Floride et de Californie qui ne sont souvent plus des phospharénites, mais des quartzarénites phosphatées. Dans les gisements, la taille des grains de quartz est généralement inférieure à celle des éléments phosphatés (Slansky, 1980).

Les gangues silicatées peuvent être aussi argileuses, notamment dans les phosphates marins. Par exemple dans le gisement du Togo, l'argile est fréquente dans l'exogangue des phosphatites, parfois pratiquement seule, mais souvent associée à une fraction carbonatée à calcite et dolomie plus ou moins abondante, comme dans les gisements d'Afrique du nord et du Moyen-Orient. Les minéraux argileux les plus abondants des gisements du Crétacé supérieur et du Tertiaire appartiennent au groupe des smectites (montmorillonites). La kaolinite (Togo) ou l'attapulgite et même la sépiolite (Maroc, Tunisie, ...) peuvent être présentes en proportion variable. Il en est de même pour les glauconies, mais les meilleurs gisements sont peu glauconieux. Dans les dépôts phosphatés anciens, les smectites sont plus rares et on ne trouve apparemment ni attapulgite ni sépiolite. L'illite paraît être le minéral argileux dominant (Slansky, 1980).

D'autres minéraux silicatés peuvent aussi être associés aux phosphates, tels que les feldspaths, les micas (biotite, muscovite), zéolite. Les phosphates d'origine ignée peuvent contenir la néphéline, les pyroxènes et amphiboles (Zapata et Roy, 2004).

### **1-3-2-2- Phosphate à gangue carbonatée**

Parmi toutes les occurrences de phosphate, les phosphates à gangue carbonatée sont les plus répandus. Les gangues carbonatées deviennent progressivement prépondérantes dans les gisements au fur et à mesure de l'épuisement des réserves les moins carbonatées, exploitées en priorité à cause de leur grande facilité de valorisation. La calcite domine généralement dans cette gangue, mais la dolomie lui est souvent associée, devenant parfois la plus abondante (Slansky, 1980). Une faible proportion en silicates est très généralement présente dans ces types de gisement.

Parmi les éléments accessoires associés aux phosphates, on rencontre les terres rares, quelques fois en teneurs significatives. Le réseau cristallin de l'apatite relativement disposé aux substitutions ioniques, favorise la présence de ces terres rares au sein de leur structure. La monazite (Ce, La, Th, Nd)PO<sub>4</sub> et le xénotime (YPO<sub>4</sub>) sont les minéraux phosphatés porteurs de terres rares les plus connus.

## **1-4- Procédés de valorisation des minerais de phosphates**

Les minerais de phosphate nécessitent un traitement pour réduire la teneur en minéraux de gangue, tels que les carbonates, les silicates, le feldspath, le mica, la calcite, la dolomie et les argiles afin de satisfaire les exigences industrielles pour lesquelles, la teneur en  $P_2O_5$  doit dépasser 30%, le rapport  $CaO/P_2O_5$  être inférieur à 1,6, la teneur en MgO inférieure à 1% et les oxydes de fer et d'aluminium inférieurs à 2,5. (Good, 1976 ; Lawver *et al.*, 1982 ; Hollick et Wright, 1986 et Rao *et al.*, 1992 in Gharabaghi *et al.*, 2010; Sis et Chander, 2003).

Il existe plusieurs méthodes et techniques de traitement ou d'enrichissement des minerais de phosphate. Le choix se fait en fonction du minerai et des propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques des minéraux de la gangue. Les différentes méthodes de traitement des minerais de phosphate au laboratoire et dans l'industrie sont : broyage et criblage ; attrition et classification ; séparation électrostatique ; séparation magnétique ; dissolution chimique (lixiviation) ; traitement thermique ; flottation (Abouzeid, 2008).

### **1-4-1- Méthodes physiques**

#### **1-4-1-1- Voie thermique**

Traditionnellement, le traitement thermique des minerais de phosphate est défini comme le chauffage du minerai à une certaine température pour obtenir un produit ayant des propriétés spécifiques. Plus de 10% des phosphates commercialisés dans le monde comptent un traitement thermique. Les principaux objectifs visés par les traitements thermiques sont :

- Elimination d'eau : 120 – 150 °C (Séchage) ;
- Elimination de la matière organique : 650 – 750 °C (Calcination) ;
- Dissociation des carbonates : 850 – 1000 °C (Calcination) ;
- Elimination du fluor : > 1350 °C (Défluoration).

La préparation mécanique du minerai (concassage, broyage, classification), et éventuellement, la flottation précède presque toutes les opérations thermiques, pour se débarrasser de certaines impuretés libérées durant l'une ou plusieurs de ces étapes. La calcination de minerais de phosphate est nécessaire pour obtenir un produit de phosphate propre à la production de l'acide phosphorique vert clair, qui est à son tour adapté à la production d'acide phosphorique ultra pur comestible. Ce dernier produit est utilisé dans la préparation de réactifs chimiques purs, d'aliments pour bétail, de boissons gazeuses et d'autres préparations pharmaceutiques (Abouzeid, 2008).

#### **1-4-1-2- Réduction de taille et criblage**

Cette technique utilise les différences de friabilité entre les minéraux phosphatés, les minéraux de la gangue associée et ceux de la matrice de cimentation (carbonates, silice et silicates). Dans la plupart des cas, les minéraux phosphatés sont plus friables que les minéraux de la gangue. Par concassage et criblage, la fraction fine sera riche en phosphates, mais un pourcentage élevé de  $P_2O_5$  est perdu dans la fraction grossière. Un exemple d'utilisation de cette technique est l'usine d'enrichissement du phosphate de la vallée du Nil dans la zone Est Siba'eya en Egypte. La teneur en  $P_2O_5$  dans la fraction grossière (rejet) de cette usine atteint 22% (Negm et Abouzeid, 2004 *in* Abouzeid, 2008). Le broyage peut être précédé d'un traitement thermique exploitant la variation de volume d'au moins un minéral (Champetier *et al.*, 1982).

#### **1-4-1-3- Attrition, lavage et classification**

Cette technique peut être employée par exemple dans deux cas :

- a- *lorsque la gangue est constituée majoritairement de minéraux argileux* : les argiles caractérisées par leur fine granularité et la faible liaison des grains avec les pellets de phosphorites, peuvent être libérées et dispersées par attrition dans l'eau et, par la suite, éliminées par deschlammage et/ou classification. Cette technique a été utilisée pour valoriser certains minerais de phosphates côtiers de la Mer Rouge en Egypte (Khalifa *et al.*, 1972 *in* Abouzeid, 2008) ;
- b- *lorsque les minéraux de la gangue sont principalement de la silice grossière ou cherty chips* : les phosphorites sont recueillies après criblage par voie humide. La technique peut également être mise en œuvre pour séparer une fraction riche en phosphates grossiers en avant d'une section de flottation telle que dans les usines de Floride (Emich, 1984; EPA, 1993 *in* Abouzeid, 2008).

#### **1-4-1-4- Séparation électrostatique**

En combinaison avec l'attrition, le deschlammage et la séparation par gravité, la technique de séparation électrostatique a été un succès dans l'amélioration de la valorisation des minerais de phosphate par l'élimination de la silice et/ou de carbonates, mais essentiellement à l'échelle laboratoire. La faible capacité des séparateurs électrostatiques limite leur utilisation pour la production à grande échelle. Quelques résultats de traitement de minerais de phosphate sont dressés dans le **tableau 1.2** (Abouzeid, 2008).

**Tableau 1.2** : Quelques résultats de traitement de phosphate par électrostatique.

Origine	Gangue	Tout venant (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Concentré		Références
			Teneur (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Rendement (%)	
Abu-Tartour (Egypte)	Quartz, ankérite, gypse, pyrite	27,5	33	70,5	Hammoud <i>et al.</i> , 1977 in Abouzeid (2008)
Qusseir (Egypte)	Silicate	16,5	33,8	70,3	Abdel Monein, 1971 in Abouzeid (2008)
Hamadat (Egypte)	Silicate	18,2	30	76,3	Abouzeid <i>et al.</i> , 1996 in Abouzeid (2008)
Floride (USA)	Silicate	32,9*	35,3	-	Taggart, 1964 in Abouzeid (2008)

(\*) Concentré obtenu par la flottation avant le traitement électrostatique.

#### 1-4-1-5- Séparation magnétique

Lorsqu'un des constituants majeurs de la gangue est magnétique, la séparation magnétique est utilisée comme étape du flowsheet pour l'éliminer. Cette technique est principalement utilisée pour enrichir des phosphates ignés. Cependant, elle a aussi été utilisée pour valoriser certains phosphates sédimentaires, tels que les minerais de phosphates d'Abu-Tartour en Egypte, contenant dolomie, pyrite et ankérite faiblement magnétique (Abouzeid, 2008).

#### 1-4-2- Méthodes chimiques (dissolution/lixiviation)

La technique repose sur le contraste de réactivité entre les carbonates (plus solubles) et des minéraux phosphatés (dissolution plus lente). Ce phénomène de dissolution différentielle peut parfois se produire naturellement dans un gisement, par le lessivage des carbonates et de quelques silicates, laissant les minéraux résistants tel que l'apatite, la magnétite, le pyrochlore et le zircon (Zapata et Roy, 2004).

En industrie, les carbonates de calcium et de magnésium sont facilement dissous dans les acides minéraux (forts) et les acides organiques complexants (acides faibles). Dans le cas des minerais de phosphate à gangue carbonatée, bien que les acides minéraux (acide phosphorique, acide sulfurique) attaquent facilement les carbonates, ils attaquent aussi les porteurs de phosphate et causent des pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour éviter ce problème, les acides organiques (acide citrique, acide acétique) sont mieux appropriés comme agents de lixiviation des carbonates bien que leurs vitesses de réaction soient plus lentes (Gu, 2002). Quelques résultats de traitement par lixiviation sont donnés dans le **tableau 1.3**.

**Tableau 1.3** : Quelques résultats de minerais de phosphate traité par lixiviation.

Origine	Tout venant (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Concentré (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Acide utilisé	Références
Jordanie	20-29	32-34,3	Acide acétique (6%)	Abu-Eishah <i>et al.</i> , 1991 <i>in</i> Abouzeid (2008)
Um Hammad (Egypte)	25,2	32,2	Acide acétique (8%)	Ahmed, 1971 <i>in</i> Abouzeid (2008)
Turquie	10-13	30-32,6	Acide acétique (0,5 M)	Sengul, 2006 <i>in</i> Abouzeid (2008)

Les avantages et les inconvénients liés au traitement des minerais de phosphate par lixiviation sont (Gharabaghi *et al.*, 2010) :

- Avantages : très sélectif ; faible coût d'investissement des installations ; faible impact sur l'environnement ; préservation des apatites ; élimination complète des carbonates de la gangue ; acides organiques recyclables ; consommation en eau équivalente à celle des méthodes conventionnelles ; qualité et pureté élevées du produit final ; sels d'acides organiques solubles dans l'eau facilement filtrables ;
- Inconvénients : aspect économique pas bien étudié ; coûts élevés des acides organiques.

#### 1-4-3- Méthode physico-chimique : Flottation

Les techniques de traitement décrites ci-dessus sont encore peu employées dans la valorisation des phosphates. La flottation est de loin la technique la plus employée pour valoriser les minerais de phosphate. Plus de 60% des phosphates commercialisés dans le monde sont produits par flottation (USGS, 2007) *in* Abouzeid (2008).

La flottation des phosphates se fait soit par voie directe, quand le phosphate est directement flotté à pH basique, soit par voie indirecte (flottation inverse), lorsque les minéraux de la gangue sont flottés (à pH neutre pour les silicates et à pH acide pour les carbonates) et le phosphate maintenu dans la cellule de flottation. Une combinaison des deux voies peut aussi être employée dans un même flowsheet. Le choix de l'une des voies est guidé par la minéralogie de la gangue.

Un des avantages de la flottation est son applicabilité aux différents types de minerais de phosphate (marins et ignés), et surtout l'obtention de bons concentrés marchands, y compris avec les minerais très pauvres en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 1-4-3-1- Approches de séparation par la flottation de différents types de minerais de phosphate

#### 1-4-3-1-1- Flottation des phosphates à gangue silicatée

Généralement rencontrés dans les gisements d'origine ignée et métamorphique, les minerais de phosphate à gangue silicatée sont relativement faciles à valoriser par la flottation (Al-Fariss *et al.*, 2014). La flottation est employée pour les phosphates silicatés lorsque les autres méthodes moins coûteuses et moins compliquées ne parviennent pas à produire un concentré phosphate approprié à l'industrie (Gowariker *et al.*, 2009).

En flottation, la technique généralement utilisée pour valoriser les minerais de phosphate à gangue siliceuse est la flottation anionique-cationique, c'est la technique « Crago » (Hanna, 1964 ; AZCC, 1981 ; Hanna et Anazia, 1990 *in* Abouzeid, 2008). La technique Crago est une double flottation qui consiste à flotter d'abord les phosphates à pH basique avec des collecteurs anioniques, puis les silicates résiduels avec des collecteurs cationiques. La baisse de la teneur en phosphate dans les gisements ainsi que l'augmentation du prix des amines ont rendu obsolète la technique « Crago » longtemps employée pour valoriser les gisements de phosphate de Floride. Ainsi, Yu et Zhang (1999) ont proposé la technique « Crago inverse », qui consiste à flotter en premier les silicates à un pH compris entre 5 et 8 avec des collecteurs cationiques suivi par la flottation du concentré phosphates avec des collecteurs anioniques à un pH situé entre 9 et 11. Le **tableau 1.4** compare les résultats obtenus selon les deux flowsheets.

**Tableau 1.4 :** Comparaison entre les résultats des techniques « Crago » et « Crago » inverse. (Zhang *et al.*, 1997).

Procédé	Tout venant (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Acide gras (kg/t)	Amine (kg/t)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> concentré	
					Teneur (%)	Rendement (%)
Crago	8,9	7,35	0,45	2,9	30,4	84,49
Crago inverse	8,9	1,98	1,78	0	30,32	84,94

Les deux techniques donnent un concentré phosphate avec une teneur et une récupération en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> similaires. Avec des consommations en réactifs moindres, voir nulles (en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la technique Crago inverse est plus efficace et demande moins de conditionneur et par conséquent elle est plus économique pour valoriser par flottation les phosphates à gangue silicatée.

D'autres minerais de phosphate à gangue silicatée provenant de différents gisements ont pu être valorisés par la flottation.

Abdel-Khalek (2000) a expérimenté seize schémas de flottation en utilisant une machine de flottation Denver D12 pour traiter le minerai de Sebayia en Egypte, à gangue composée par ordre décroissant de quartz, calcite et montmorillonite. Parmi ces 16 schémas, celui commençant par la flottation anionique des carbonates avec de l'acide oléique à pH fixé à 5,5 avec de l'acide phosphorique ou sulfurique, suivie

par la flottation cationique des silicates avec de l'acétate d'amine (Custamine 6622-62C) à pH neutre a donné le meilleur concentré phosphate avec 30,7% de  $P_2O_5$  et 72,6% de rendement à partir d'un tout-venant contenant 20,9% de  $P_2O_5$ .

[Li et al. \(2012\)](#) ont réalisé la flottation en colonne d'échantillon de phosphate à gangue silicatée d'un gisement du Sud-Est de la Chine. Les essais de flottation ont été effectués sur un minerai broyé jusqu'à 92% de fraction granulaire inférieure à 74  $\mu m$ . Les silicates ont été déprimés avec du silicate de sodium, suivi par la flottation des phosphates avec de l'acide gras. Le concentré phosphate obtenu titrait à 27,8% de  $P_2O_5$  avec une récupération de 86% à partir d'un tout venant titrant 24,2% de  $P_2O_5$ .

Les minerais de phosphate à gangue silicatée du complexe à carbonatite du Brésil ont été flottés en colonne par [Santana et al. \(2008\)](#). Les auteurs ont expérimenté les essais de flottation sur sept fractions granulaires comprises entre -297 et -37  $\mu m$ , avec une alimentation de 19,7% de  $P_2O_5$ . De l'acide gras et de l'amidon de maïs ont été utilisés pour flotter et déprimer les phosphates et la gangue, respectivement. Le meilleur concentré phosphate a été obtenu avec les fractions granulaires comprises entre 105 et -37  $\mu m$  avec une teneur et une récupération  $P_2O_5$  de 33% et 60% respectivement.

Les phosphates à gangue silicatée sont plus faciles à valoriser par flottation, du fait que les collecteurs cationiques s'adsorbent facilement sur les silicates et sont largement plus sélectifs que les collecteurs anioniques ([Zhang et al., 1997](#)). Cette meilleure sélectivité des collecteurs cationiques vient du fait qu'ils s'adsorbent instantanément et plus fortement sur la surface des silicates.

#### **1-4-3-1-2- Flottation des minerais de phosphate à gangue carbonatée**

Les phosphates à gangue carbonatée sont les plus communs et les plus difficiles à valoriser par flottation. Les difficultés de séparation de ces minéraux, tous calciques, sont dues :

- ❖ aux similitudes entre leurs propriétés physiques et chimiques de surface leurs propriétés électrocinétiques et de dissolution ([Elgillani et Abouzeid, 1993](#); [Hanna et Somasundaran, 1976](#); [Houot, 1982](#); [Marinakis et Shergold, 1985](#); [Mishra, 1982](#); [Somasundaran et Wang, 1984](#); [Somasundaran et al., 1985](#)) ;
- ❖ à une domination de la réactivité de surface des minéraux par la présence dans le réseau, du même cation alcalino-terreux ou similaire ([Marinakis et Shergold, 1985](#)) ;
- ❖ à leur réactivité superficielle élevée avec les collecteurs (acides gras, alkyl sulfate) ([Hu et Xu, 2003](#)).

Face aux collecteurs anioniques et cationiques, ces similitudes entraînent des réponses similaires des phosphates et des minéraux carbonatés de la gangue ([Hanna et Somasundaran, 1976](#) ; [Somasundaran et Wang, 1984](#) in [Amankonah et Somasundaran, 1985](#)).

Les phosphates sédimentaires sont beaucoup plus sensibles à cette similitude de propriétés. La séparation des phosphates et des carbonates a fait l'objet de nombreuses recherches significatives et constitue toujours un véritable défi (Elgillani, 1978, 1979 ; Elgillani *et al.*, 1984 ; Elgillani, 1992 ; Elgillani et Abouzeid, 1993 *in* Abouzeid, 2008). Selon Hignett *et al.* (1977) la flottation semble mieux fonctionner si les minerais contiennent des carbonates bien cristallisés. Quand le minerai contient des carbonates mous, crayeux, la flottation est moins satisfaisante (Mew, 1980 ; Baudet, 1988 ; et Crago, 1940 *in* Abouzeid, 2008).

Dans la valorisation de la quasi-totalité des gisements phosphatés, les phosphates sont séparés de leur gangue carbonatée par flottation anionique, qui peut être directe ou inverse.

Smani *et al.* (1975) ont employé la flottation inverse pour flotter la calcite avec l'oléate de sodium et déprimer le phosphate avec du sulfate d'ammonium et de l'acide tartrique. Les minerais traités étaient des phosphates oolithiques du Maroc renfermant 29,5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le concentré obtenu titrait 34% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Abouzeid *et al.* (2009) ont aussi effectué la flottation inverse des minerais de phosphate provenant de trois gisements d'Egypte (El-Hamrawein ; Mahamid Est et Abu Tartour). En utilisant le même collecteur (oléate de potassium) et le même déprimant (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), ils ont obtenu des concentrés titrant 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec 82,7% de récupération pour El-Hamrawein, 29,1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec une récupération de 76,5% pour Mahamid Est et 29,6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec 61% de récupération. Selon les auteurs, les écarts entre les trois concentrés sont liés à la composition minéralogique des gisements, et précisément aux minéraux de la gangue.

La dolomite fait partie des minéraux des gangues carbonatées difficiles à séparer par flottation. Moudgil et Ince (1988) ont réalisé des essais de flottation en tube Hallimond, de pH 2,5 à 9,5, sur un minerai de phosphate de Jhamarkotra (Inde) riche en dolomite et composé de 18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 11,5% de MgO. De l'oléate de sodium a été utilisé comme collecteur, de l'acide sulfurique comme déprimant, de l'acide nitrique et de la potasse pour ajuster le pH. Les meilleurs contrastes de séparation ont été obtenus à des pH acides (2,5 – 4,5), avec des concentrés phosphate titrant 32-36% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, des taux de récupération de 80% et une teneur en MgO de 0,9%. Les auteurs notent que la teneur la plus élevée en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, soit 35%, a été obtenue à pH 3.

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la flottation inverse à pH acide ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ) donne les meilleurs contrastes de séparation entre le phosphate et les carbonates. Toutefois, la compréhension du mécanisme régissant la séparation de ces deux minéraux reste un défi scientifique, car les mécanismes proposés sont soit hypothétiques, soit fondés sur des calculs thermodynamiques, qui ne sont pas souvent vérifiés expérimentalement.

### 1-4-3-1-3- Flottation des minerais de phosphate pauvres

L'épuisement des réserves en phosphate à gangue silicatée facile à valoriser par flottation a amené depuis quelques années l'industrie du phosphate à exploiter les minerais à gangue carbonatée, qui sont plus difficiles à enrichir par flottation. Selon l'Office Chérifien des Phosphates (OCP), la demande actuelle en phosphate de 50 millions de tonnes par an, devrait croître à 70 millions de tonnes en 2020 pour fabriquer plus d'engrais en raison de l'augmentation de la population mondiale. Face à cette forte demande, les réserves en phosphate à gangue carbonatée riche en  $P_2O_5$  diminuent considérablement à leur tour. Pour répondre à ce besoin grandissant, les exploitations se portent davantage sur les phosphates pauvres voir très pauvres ( $P_2O_5 < 10\%$ ), et dont la grande majorité est à gangue carbonatée. L'exploitation de ces phosphates pauvres devient tellement importante que selon [Zidi \*et al.\* \(2016\)](#) les minerais de phosphates pauvres avec leurs impuretés deviennent la principale source de phosphate.

[Mohammadkhani \*et al.\* \(2011\)](#) ont expérimenté deux flowsheets (i) cationique-anionique et (ii) anionique-cationique sur des minerais de phosphate très pauvres à 5,01% de  $P_2O_5$  ; 45,8% de CaO et 6,7% de  $SiO_2$ . Le meilleur concentré a été obtenu en utilisant le flowsheet (ii). La teneur en  $P_2O_5$  dans ce concentré a atteint 21,67% avec 65,5% de taux de récupération.

Les minerais de phosphate de Sierra Espuña en Espagne composés de 5,6% de  $P_2O_5$ , 51,1% de CaO et 7,4% de  $SiO_2$  ont été enrichis par [Hernáinz \*et al.\* \(2004\)](#) dans une cellule semi-industrielle sub-aérée (Denver D-12). En choisissant une flottation anionique avec de l'acide gras comme collecteur, un pH compris entre 7 et 8, et une durée de flottation de 2 minutes maximum, les auteurs ont obtenu un concentré phosphate avec une teneur en  $P_2O_5$  comprise entre 15 et 30%. Hernáinz et co-auteurs expliquent que cette variation en teneur  $P_2O_5$  du concentré est liée au changement du pH de flottation.

[Prasad \*et al.\* \(1995\)](#) ont employé un flowsheet à double flottation pour valoriser le minerai de phosphate carbonaté du district de Jhabua en Inde, renfermant : 12,5% de  $P_2O_5$ , 32% de CaO, 26,5% de  $SiO_2$ . Dans la première étape, l'apatite et la calcite ont été flottées collectivement pour éliminer les silicates, la calcite a été séparée de l'apatite par flottation inverse dans la seconde étape. Le concentré phosphate final contenait 27,2% de  $P_2O_5$  avec 73% de récupération et un rapport CaO/ $P_2O_5$  réduit de 2,6 à 1,6.

Les différentes études présentées ci-dessus montrent que les minerais de phosphate pauvres sont effectivement valorisables par flottation anionique-cationique et flottation cationique-anionique, et ce, malgré les difficultés liées aux propriétés superficielles des minéraux. Toutefois, il ressort de cette analyse qu'une large partie des études publiées sur la séparation de l'apatite des carbonates par flottation, se limitent souvent à énumérer, ou à évoquer globalement les difficultés, sans analyser explicitement que la similitude des propriétés de surface constitue un facteur défavorable à un meilleur contraste de séparation. L'absence de cette analyse pourrait expliquer le manque d'évocation dans des travaux publiés, des difficultés rencontrées pendant la séparation de l'apatite des carbonates par flottation.

### 1-4-3-2- Mécanismes d'adsorption des réactifs utilisés dans la flottation des phosphates

Pour valoriser un minerai, la flottation fait appel à des réactifs chimiques (minéral et/ou organique) pour modifier certaines propriétés superficielles minérales dans le but d'influencer le comportement hydrophobe ou hydrophile des minéraux constituant le minerai. La connaissance des propriétés à l'interface solide/liquide est nécessaire pour comprendre les phénomènes interfaciaux tels que, la floculation, l'adsorption et la flottation (Somasundaran et Agar, 1967). Parmi ces propriétés superficielles, la solubilité, la charge de surface, le point isoélectrique et le point de charge nulle jouent un rôle général déterminant dans la séparation par flottation des minéraux, en particulier des minéraux calciques.

- ❖ *La solubilité* : est le paramètre contrôlant la libération des espèces ioniques dans la solution. En effet, les minéraux présentant une solubilité élevée flottent moins en raison de l'instabilité à leur interface minéral/solution, qui ne favorise pas la formation de couche hydrophobe stable. Les apatites de forte solubilité flotteraient moins que les apatites moins solubles (Rodrigues et Brandao, 1993). La solubilité d'un minéral influence fortement sa sélectivité vis à vis des tensioactifs (Somasundaran et Nagaraj, 1984).
- ❖ *La charge de surface* : correspond au degré d'ionisation des groupements fonctionnels superficiels d'un solide, qui va induire une charge de surface variant selon la nature du solide et les caractéristiques de la solution en contact (pH, force ionique...). La charge de surface dépend : (i) des réactions chimiques en surface, (ii) de la présence de défauts ou de substitutions dans le réseau cristallin, (iii) de l'adsorption d'espèces amphiphiles et (iv) de la rupture des liaisons de surface (Duc, 2002). Pour les minéraux calciques, plus la densité de site  $Ca^{2+}$  est importante, plus le minéral calcique considéré est susceptible de flotter (Duverger, 2013).
- ❖ *Le point isoélectrique (PIE)* : il est bien admis que lorsqu'un solide se dissout, des espèces négatives et positives sont présentes à la fois dans la solution, et qu'il existe une condition particulière appelée le point isoélectrique (PIE) où les deux charges sont électriquement égales (Fuerstenau et Elgillani, 1966 in Amankonah et Somasundaran, 1985). Lorsque la solution est en équilibre avec la phase solide, le PIE correspond fréquemment au pH de solubilité minimum (Beck, 1954 in Somasundaran et Agar, 1967). Il est déterminé généralement par des méthodes électrocinétiques (zétamétrie, électrophorèse, etc.).
- ❖ *Le point de charge nulle (PCN ou PZC)* : lorsqu'on est à un pH particulier de la solution, la surface devient électriquement neutre, et ce pH correspond au point de charge nulle (PCN). Quand la solution est plus basique que le PCN, les ions et complexes négatifs seront majoritaires à l'interface et la surface sera négativement chargée. De même, lorsque le pH de la solution est plus acide que le PCN, les espèces positives prédominent et la surface sera chargée positivement

(Somasundaran et Agar, 1967). Le PCN peut être aussi défini comme étant le pH pour lequel les  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  sont adsorbées en quantité égale, ce qui ne signifie pas forcément qu'aucune charge n'est présente en surface. Lorsque le PIE et le PCN sont identiques, l'ajout de solide à la solution au point correspondant au PIE, ne provoquera pas de changement du pH de la solution, étant donné que les ions  $H^+$  et  $OH^-$  à quantités égales sont consommés pour produire les espèces chimiques déjà mentionnées (Somasundaran et Agar, 1967). Contrairement au PIE, le PCN est déterminé en général par des méthodes de titration.

#### 1-4-3-2-1- Adsorption des tensioactifs cationiques

La séparation des silicates des phosphates se fait principalement par flottation cationique, comme mentionné plus haut. Les mécanismes correspondants ont été étudiés par plusieurs chercheurs d'un point de vue électrocinétique, d'adsorption, de tension superficielle, d'angle de contact, etc (Filippov *et al.*, 2012, 2010; Kou *et al.*, 2010; Mishra, 1979; Pugh, 1986; Pugh *et al.*, 1996; Rath *et al.*, 2014; Vidyadhar et Hanumantha Rao, 2007; Vidyadhar *et al.*, 2003). Ainsi, les propriétés superficielles des silicates et des phosphates qui évoluent selon le pH de la suspension eau-minéraux, jouent un rôle déterminant dans ces mécanismes de séparation.

##### a- Adsorption : tensioactifs cationiques-silicates

Chernyshova *et al.* (2000) ont étudié le mécanisme d'adsorption des alkylamines à longue chaîne sur le quartz à pH 6 – 7 par spectroscopie infrarouge et spectroscopie photoélectrique X (SPX). L'adsorption comprend (i) la formation d'une première monocouche où les cations amines sont reliés aux groupes silanols ( $SiOH$ ) par liaisons électrostatiques qui deviennent fortes au-delà d'une certaine concentration en amine à l'interface eau-minéral. En effet, les  $SiOH$  s'hydrolysent facilement (acides faibles), ce qui favorise la présence du groupement  $SiO^-$  dans une large gamme de pH. La forme moléculaire de l'amine, elle n'apparaissant qu'à pH 10 ; puis (ii) changement de l'origine des espèces amines adsorbées, qualitativement et en même temps que l'ion alkylammonium attaché aux groupes silanols déprotonés ; des amines moléculaires co-adsorbent pour former une monocouche épaisse et dense constituée de deux espèces amines orientées par les interactions latérales en rendant la surface fortement hydrophobe.

Les travaux de Chen *et al.* (2004) réalisés sur la séparation des diaspores et kaolinite par flottation avec du sel d'ammonium quaternaire, ont montré que le mécanisme d'adsorption de ces amines sur ces silicates inclut des interactions d'échanges ioniques telle que la force électrostatique.

Duverger (2013) cite Buckenham et Rogers, 1954 ; Sandvik et Solbakken, 1968 ; Smith et Akhtar, 1976 ; Smith et Scott, 1990 et Andersen *et al.* (1991) dont les travaux résument les mécanismes d'adsorption des amines en deux types en fonction du pH de la suspension :

- ❖ Pour des pH inférieurs au  $pK_a$  de dissociation des amines, l'adsorption est de type électrostatique entre la tête polaire du tensioactif chargée positivement et les sites de la surface

du minéral chargé négativement (dans le cas où le pH de la suspension dépasse le point isoélectrique ou point de charge nulle du minéral) ;

- ❖ Pour des pH supérieurs au pKa de dissociation des amines en solution aqueuse, l'adsorption du réactif cationique est de type moléculaire, le réactif étant sous la forme de R-NH<sub>2</sub>.

[Bijsterbosch \(1974\)](#) a étudié les mécanismes d'adsorption du dodecyltriméthylammonium (DTA) et cetyltriméthylammonium (CTA) sur des silicates. Les résultats soutiennent le modèle selon lequel, à faible concentration de tensioactifs, il se forme une monocouche due à l'interaction entre les charges opposées se trouvant à la surface des silicates et les ions tensioactifs. A des concentrations élevées en tensioactifs, une bicouche se formerait plutôt.

[Menezes \*et al.\* \(1989\)](#) ont utilisé les techniques de mesures d'angle de contact et de potentiel zêta, pour étudier l'adsorption de tensioactifs cationiques sur du quartz. Leurs résultats ont aussi montré la formation d'une bicouche, ainsi qu'un mouillage de la surface du quartz à des concentrations élevées en tensioactifs.

[Fuerstenau et Jia \(2004\)](#) ont étudié le mécanisme d'adsorption du chlorure de dodecylpyridinium sur du quartz en utilisant plusieurs techniques (isothermes d'adsorption, potentiel zêta, stabilité de la suspension, angle de contact, temps d'induction et réponse de la flottation). Quatre régions d'adsorption (physique) ont été distinguées selon l'augmentation de la concentration du tensioactif. A faible concentrations, l'adsorption est essentiellement contrôlée par des interactions électrostatiques. Mais lorsque les ions tensioactifs adsorbés commencent à s'associer en hemimicelles à la surface, alors, l'adsorption est contrôlée par des interactions de chaînes hydrophobes. L'apparition de la dernière région est marquée par la formation d'une double couche ou son équivalent, constituée par les ions tensioactifs adsorbés.

[Filippov \*et al.\* \(2010\)](#), expérimentant un mélange d'amines dans la séparation entre magnétite et silicates par flottation cationique inverse concluent que ce mélange d'amines conduit à former une couche hydrophobe à la surface du silicate ferromagnésien.

[Filippov \*et al.\* \(2014\)](#) rapportent [Gaudin et Fuerstenau \(1955\)](#) et [Somasundaran et Fuerstenau \(1966\)](#) qui indiquent que l'adsorption des cations d'amine à la surface des silicates à partir d'une solution en dessous de la concentration micellaire critique, se fait seulement sur les surfaces chargées négativement à travers des forces électrostatiques et hydrophobes. A partir d'une certaine concentration dans la double couche électrique, des agrégats 2D de cations d'amines appelés hemimicelles se forment à l'interface solide-liquide. Cette concentration en amine correspond à la concentration hemicellaire critique (CHC).

Selon cette analyse bibliographique, les mécanismes d'adsorption des collecteurs cationiques à la surface des silicates est une attraction électrostatique (physisorption), gouvernée par la formation de

mono ou bicouches, constituées par des cations tensioactifs adsorbés à la surface. Les mono et bicouches se forment respectivement avec les faibles et fortes concentrations en tensioactifs.

#### **b- Adsorption tensioactifs cationiques-minéraux calciques**

Dans la littérature, les mécanismes d'adsorption des tensioactifs cationiques sur les minéraux calciques, montrent des variations significatives d'un système à l'autre. Les études de [Taggart et Arbiter \(1946\)](#) et [Andersen \*et al.\* \(1991\)](#) suggèrent que l'adsorption des amines à la surface des minéraux calciques résulte d'échanges d'ions. En revanche, plusieurs travaux soutiennent que c'est plutôt une attraction électrostatique (physisorption), qui gouverne l'adsorption des amines à la surface des minéraux calciques chargés négativement ([Dobbias et Spurny, 1960](#) ; [Andersen \*et al.\*, 1991](#) ; [Zhang \*et al.\*, 2012](#) *in* [Duverger, 2013](#)).

[Hiçyılmaz \*et al.\* \(1993\)](#) ont effectué des tests d'adsorption et de désorption d'amines sur un mélange de deux minéraux calciques (scheelite et calcite). L'adsorption de l'amine sur la scheelite et la calcite est de type physisorption, mais davantage sur le premier que sur le second minéral.

Selon [Atademir \*et al.\* \(1981\)](#) l'adsorption des collecteurs cationiques sur la scheelite est principalement d'origine électrostatique, et les tensioactifs cationiques ont un potentiel limité dans la valorisation de la scheelite, mais s'adsorbent fortement sur les oxydes et les silicates.

Les tensioactifs cationiques s'adsorbent aussi par attraction électrostatique à la surface des minéraux calciques, notamment celle de la calcite.

#### **1-4-3-2-2- Adsorption tensioactifs anioniques-minéraux calciques**

Depuis le début de la séparation entre apatite et calcite par flottation, les acides gras ont été les collecteurs majoritairement utilisés. Lawrence et Roca (1931), Stickney et Wells (1955), Buckenham et MacKenzie (1961), Town *et al.* (1966, 1967), Predali (1969), Smani *et al.* (1975) et Johnston et Leja (1978) ont étudié le comportement de ces minéraux avec différents types d'acide gras ([Mishra, 1982](#)).

Le mécanisme d'adsorption des tensioactifs anioniques (acides gras) à la surface des minéraux calciques, est considéré par beaucoup comme une chimisorption ([Peck, 1963](#) ; [Fuerstenau et Miller, 1967](#) *in* [Mishra, 1982](#)). Les collecteurs anioniques peuvent s'adsorber de façon électrostatique sur la surface minérale si, selon le pH, celle-ci porte des fonctions chimiques dissociées en ions chargés positivement ([Duverger, 2013](#)).

[Hu et Xu \(2003\)](#) citent [Hu et Wang, \(1990\)](#), [Hanumantha Rao \*et al.\* \(1990\)](#), [Kellar \*et al.\* \(1991\)](#), [Gong \*et al.\* \(1992\)](#) et [Jiang \(1994\)](#) selon qui, à faibles concentrations, les acides gras s'adsorbent à la surface des minéraux semi-solubles par chimisorption d'un groupe carboxylique lié à un cation réticulaire,

suivie par la précipitation de surface ou dépôt colloïdal de dicarboxylates de calcium insoluble, formés par la réaction entre l'acide carboxylique et les cations métalliques libérés par les minéraux.

Peck et Wadsworth (1965) suggèrent une chimisorption pour le système oléate/calcite et fluorapatite. Selon ces auteurs, les anions d'oléate remplacent respectivement les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{F}^-$  des réseaux de la calcite et de la fluorapatite pour former une couche d'oléate de calcium. Maltesh *et al.* (1996) proposent la formation de liaison hydrogène entre les atomes de fluor de la fluorapatite et l'oléate sous forme moléculaire (Albuquerque *et al.*, 2012).

Selon Marinakis et Shergold (1985), l'acide oléique réagit en solution avec les cations métalliques et forme des multicouches d'oléate de cation métallique à la surface des minéraux calciques. Ils proposent aussi différents mécanismes d'adsorption possibles des acides gras sur les minéraux calciques :

- attraction de Coulomb entre les anions carboxylates et les sites cationiques de surface, suivie par la formation de composés hydrophobes ;
- adsorption physique d'espèces carboxylates sur une couche de savon métallique chimiquement adsorbée ;
- précipitation de multicouches de savons métalliques sur les surfaces minérales.

Pugh et Stenius (1985) rapportent les résultats de Peck et Wadsworth (1964), qui indiquent que la chimisorption de l'oléate sur la fluorine se produit par un mécanisme d'échange d'ions où des quantités stœchiométriques d'ions fluorures sont libérées dans la solution.

Pugh et Stenius (1985) citent Somasundaran (1969) suggérant que la quantité d'acide oléique adsorbée est souvent équivalente à plusieurs monocouches, et qu'il devient difficile de déterminer si une adsorption chimique se produit d'abord, suivie d'une étape de physisorption ou la formation d'une nouvelle phase de savon métallique dans la solution. La suggestion faite ici par Somasundaran est souvent évoquée dans le cas où le collecteur est en excès. Sinon la majorité des travaux indiquent la prédominance de la chimisorption dans l'adsorption de l'oléate sur les minéraux calciques.

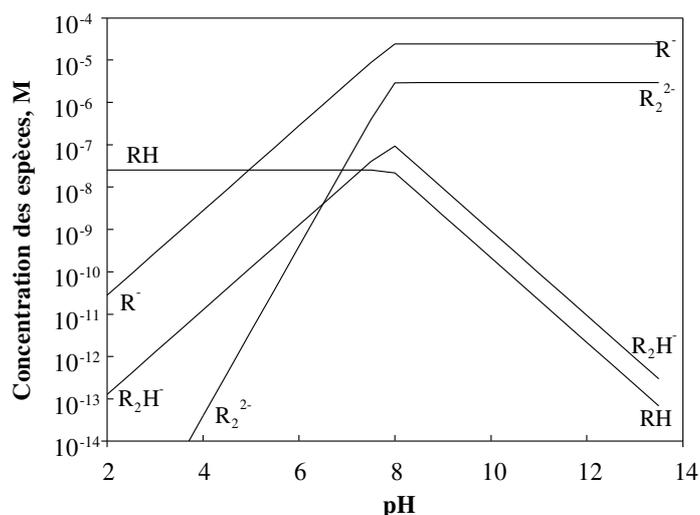
Selon Atademir *et al.* (1981), les adsorptions oléate/calcite, oléate/scheelite, ne sont certainement pas de type « physisorption réversible ».

Les interactions entre les minéraux et les acides gras (RH) impliquent des espèces issues de leur dissociation. L'acide gras se dissocie en ion  $\text{R}^-$  et sous forme de molécules neutres RH à faible pH. Dans l'intervalle intermédiaire, les espèces ioniques et moléculaires neutres peuvent s'associer pour former des complexes ion-molécule  $\text{R}_2\text{H}^-$ . L'augmentation de la concentration en tensioactifs peut entraîner leur micellisation ou leur précipitation en solution. Des espèces tensioactives peuvent également s'associer pour former d'autres agrégats tels que le dimère  $\text{R}_2^{2-}$  dans les solutions pré-micellaires. Les acides gras à longue chaîne, comme l'acide oléique ont une solubilité très limitée, qui est un paramètre

sensible du pH (Somasundaran et Zhang, 2000). L'équilibre de la solution d'un acide gras peut s'écrire comme suit :



La distribution de ces espèces d'acide oléique en fonction du pH est illustrée en **Figure 1.13**.



**Figure 1.13** : Distribution des espèces aqueuses d'oléate en fonction du pH. (Somasundaran et Zhang, 2000).

Le phénomène d'adsorption est influencé par différents facteurs. Selon Marinakis et Shergold (1985) lorsque le collecteur ne s'adsorbe pas chimiquement, son efficacité dépend de la force d'adhésion du précipité à la surface du minéral, et non de la quantité du collecteur adsorbée par le minéral.

Pour comprendre l'adsorption des tensioactifs sur les minéraux, les effets de la concentration des réactifs, le pH, la force ionique et les activités des différentes espèces réactives possibles doivent être prises en compte (Somasundaran et Zhang, 2000).

Le pH est un des facteurs qui influence le plus le mécanisme d'adsorption. Selon Hanna et Somasundaran (1976), la physisorption de l'acide oléique sur la fluorapatite est prédominante à des valeurs de pH faibles, tandis que dans les conditions de pH basique, le mécanisme est purement chimique. Pour les pH inférieurs au point isoélectrique (PIE), la physisorption prédomine, puis change en chimisorption au-delà du PIE (Albuquerque *et al.*, 2012).

La flottation des minéraux calciques avec l'acide oléique est influencée par tout paramètre affectant la formation et la stabilité du précipité à la surface. Le pH est l'un de ces paramètres, à cause de son effet

sur la solubilité de ces trois minéraux, ainsi que sur l'hydrolyse des anions d'oléate en solution (Marinakis et Shergold, 1985).

Le pH auquel l'apatite présente un maximum de flottabilité varie selon les auteurs. Ainsi, Sun *et al.* (1957) pour des phosphates d'Ouganda et Rambabu, et Majumdar (1970) pour des phosphates carbonatés de Missouri en Indiana ont montré que pH 9 est le pH le plus favorable pour flotter l'apatite avec des acides gras. Pour des phosphates du district de la Mer Rouge en Egypte, Orphy *et al.* (1968) ont obtenu le maximum de récupération à des pH entre 8 et 9. Smani *et al.* (1975) rapportent que, pour les minerais de phosphates du Maroc, la meilleure flottabilité de l'apatite est obtenue à pH 4 (flottation en milieu acide) et à des pH compris entre 7 et 11 en utilisant de l'oléate de sodium comme collecteur (Mishra, 1982).

Selon l'analyse bibliographique ci-dessus, la séparation par flottation anionique des apatites des minéraux carbonatés de la gangue, est complexe. Cependant, la chimisorption des collecteurs anioniques (acides gras en général) à la surface des minéraux est le principal moteur de la séparation de ces minéraux calciques. La physisorption, la formation de liaisons hydrogène et l'attraction de Coulomb sont aussi des mécanismes d'adsorption de collecteurs possibles de séparation, mais relativement de moindre importance pour la flottation. Le pH est un des facteurs qui affecte le plus l'adsorption des tensioactifs sur les minéraux.

#### 1-4-3-2-3- Adsorption des modificateurs (déprimants)

Les déprimants les plus utilisés dans la flottation des minerais de phosphate sont mentionnés dans le **tableau 1.5**.

**Tableau 1.5** : Différents types de déprimants utilisés dans la flottation des phosphates. (Sis et Chander, 2003 modifié présent travail)

Minéraux	Inorganiques	Organiques
Phosphates (Apatite)	Acide phosphorique, acide sulfurique, acide fluosilicique, phosphate dipotassique, carbonate/bicarbonate de sodium, sulfate d'ammonium, sulfate de sodium, tripolyphosphate de sodium, tartrate de potassium.	Composé sulforganique acide diphosphonique
Carbonates	Silicate de sodium, acide fluorhydrique, acide citrique.	Amidon, gomme arabique, acide citrique, polysaccharides, polymère sulfonate aromatique,
Silicates	Silicate de sodium, hexamétaphosphate de sodium	Amidon

Les ressemblances des propriétés physico-chimiques superficielles des phosphates et des minéraux de gangue, et principalement des gangues carbonatées entraînent des réponses similaires face aux

collecteurs, ce qui empêche leur meilleure séparation par flottation. Ainsi, pour améliorer la sélectivité des collecteurs, la réponse d'un des minéraux est modifiée en faisant appel à un déprimant.

#### **a- Mécanisme de dépression des phosphates par les acides**

Les réactifs employés pour déprimer les phosphates ont fait l'objet de plusieurs études (Abdel-Khalek, 2000; Abramov *et al.*, 1993; Al-Fariss *et al.*, 1991, 2014; Anazia et Hanna, 1987; Elgillani et Abouzeid, 1993; El-Midany *et al.*, 2015; Henchiri, 1993; Hsieh et Lehr, 1985; Mohammadkhani *et al.*, 2011; Rao *et al.*, 1985; Rule *et al.*, 1982; Seth *et al.*, 1975; Shao *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2007). Les déprimants des phosphates sont généralement utilisés en flottation inverse à pH acide. Parmi ces déprimants, l'acide phosphorique et ses dérivés sont les plus employés (Sis et Chander, 2003). Dans la littérature, différentes hypothèses sur le mécanisme de dépression des phosphates sont proposées.

##### *❖ Phénomène de passivation ou de recouvrement de la surface*

Ce mécanisme décrit la formation d'une couche hydrophile et peu soluble à la surface de l'apatite, et la nature de la couche passive formée dépend du type de déprimant utilisé.

Selon plusieurs travaux entre autres ceux réalisés par Abdel-Khalek (2000) ; Elgillani et Abouzeid (1993), la dépression de l'apatite en milieu acide est due à la formation à sa surface d'une couche de  $\text{CaHPO}_4$  aqueuse lorsque de l'acide phosphorique est utilisé comme déprimant. Chaïrat *et al.* (2007) ont étudié la réaction entre la fluorapatite et l'acide phosphorique, et ils ont indiqué la formation d'une couche enrichie en phosphore ( $\text{CaHPO}_4$ ) à travers des réactions d'échange entre les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , et  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  à la surface de l'apatite ; ils suggèrent que cette couche de  $\text{CaHPO}_4$  formée contrôle la solubilité apparente de la fluorapatite. Elgillani (1978/1979) in Elgillani et Abouzeid (1993) en se fondant sur des analyses thermodynamiques conclut que la dépression de l'apatite est probablement liée à sa stabilité en milieu acide, donc  $\text{CaHPO}_4$  devient plus stable que l'apatite lorsque le pH est inférieur à 4,6 ; il ajoute aussi que la concentration des phosphates de calcium tels que  $\text{CaHPO}_4$  et  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  augmente avec la diminution du pH du système. Dorozhkin (1997) indique la formation de l'hydrogène phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (brushite), responsable de la passivation de la fluorapatite. Thomann *et al.* (1990) ; Mafe *et al.* (1992) et Shaad *et al.* (1997) in Dorozhkin (2012) évoquent la formation d'une couche auto-inhibitrice riche en calcium à la surface de la fluorapatite. Contrairement aux travaux cités plus haut, ces auteurs ne précisent ni la nature exacte de cette couche auto-inhibitrice, ni ses conditions de stabilité.

Al-Fariss *et al.* (1991) ont obtenu du  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gypse) comme couche passive à la surface de la fluorapatite, en utilisant l'acide sulfurique comme déprimant. La couche de gypse formée réduit drastiquement le taux de transfert d'ions à la fois, à partir de la fluorapatite vers la solution et inversement.

❖ *Formation de liaisons hydrogène avec l'eau*

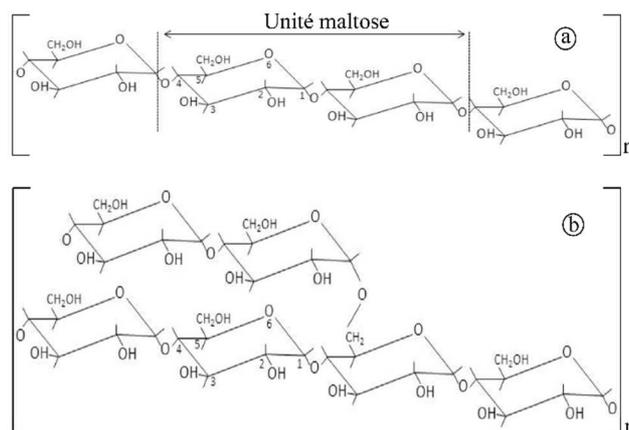
Ce mécanisme bien que probable n'a pas encore fait l'objet d'importantes études. Selon [Tanaka et al. \(1988\)](#), la dépression de l'apatite est provoquée par la formation de fortes liaisons hydrogène entre les ions orthophosphate adsorbés à la surface de l'apatite et les molécules d'eau qui entourent l'apatite, rendant ainsi le minéral plus hydrophile. D'autre part, les liaisons hydrogène formées, empêchent l'adsorption des collecteurs à la surface de l'apatite. [Anazia et al. \(1992\)](#) soutiennent également ce mécanisme de dépression de l'apatite par la formation de liaisons hydrogène. Ces auteurs indiquent en plus, que l'attaque par les acides crée des petites bulles de CO<sub>2</sub> à la surface des minéraux carbonatés (calcite, dolomie) de la gangue. Ces bulles de CO<sub>2</sub> perturbent les liaisons hydrogène autour des particules de carbonates, ce qui permettrait ainsi aux collecteurs de s'adsorber à leur surface. Ce mécanisme également soutenu par [Al-Fariss et al. \(2014\)](#) n'apporte pas de données thermodynamiques pour confirmer le détachement ou la perturbation des liaisons hydrogène à la surface des carbonates.

Cette analyse bibliographique montre que le mécanisme de dépression de l'apatite par les acides, précisément par l'acide phosphorique, implique fortement la solubilité de l'apatite et des minéraux de la gangue, ainsi que les ions orthophosphates. Une analyse *in-situ*, qui sera réalisée dans ce travail, pourrait confirmer ou pas la formation de couche passive.

Comme mentionné dans le **tableau 1.5**, d'autres réactifs sont aussi employés pour déprimer les phosphates ainsi que les carbonates et les silicates.

**b-Mécanisme de dépression par les amidons**

Les amidons sont des déprimants organiques fabriqués à base de maïs, de manioc, de riz, de pomme de terre, etc. Ils sont généralement employés pour déprimer les carbonates, et dans une moindre mesure les silicates et les phosphates. L'amidon est un glucide complexe (polysaccharide) de formule générale (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> dont la structure est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine (**Figure 1.14**). Ces deux polymères diffèrent par leur degré de branchement et leur degré de ramification. L'amylose est un polymère linéaire composé de 500 à 2000 d'unités D-glucose, reliés entre elles majoritairement par des liaisons α(1-4) et environ 1% de liaisons α(1-6). Sa masse moléculaire est comprise entre 10<sup>3</sup> et 10<sup>6</sup> Dalton. Sa structure est hélicoïdale avec un pas d'hélice de l'ordre de 10,6 Å. L'amylose se comporte dans l'eau comme une hélice flexible dont le rayon hydrodynamique varie entre 7 et 22 nm<sup>2</sup>. L'amylopectine ou isoamylose est une molécule ramifiée toutes les 24 à 30 unités D-glucose, reliées entre elles par des liaisons α(1-6) (73% pour les amidons de maïs). La chaîne totale peut contenir 10<sup>4</sup> à 10<sup>5</sup> d'unité D-glucose, et la masse moléculaire peut varier entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>8</sup> Dalton.



**Figure 1.14:** Structure de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).  
(Leja, 1982).

La qualité des amidons fabriqués à partir des tubercules et céréales se distingue par leur composition en amylopectine, en amylose et la teneur en huile. Selon [Guimarães \*et al.\* \(2005\)](#), la viscosité du gel qui est corrélée au poids moléculaire de l'amidon en solution donne une bonne indication sur la capacité de dépression de l'amidon. Les auteurs indiquent dans les mêmes études que l'amidon à base du manioc du Brésil a une viscosité plus élevée que celle de l'amidon issu du maïs.

Plusieurs mécanismes de dépression des polysaccharides sont proposés : complexation chimique, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes, interactions acide/base ([Liu \*et al.\*, 2000](#)). L'origine naturelle, la non toxicité, la biodégradabilité, et la résistance à l'oxydation plus importante par rapport aux déprimants inorganiques, constituent des avantages pour les déprimants polysaccharidiques.

La dépression par l'amidon peut s'effectuer dans une large gamme de pH compris entre 3 et 7. Le mécanisme de dépression des minéraux calciques est dû à la formation d'un complexe chimique entre les ions métalliques et les fonctions alcool de l'amidon. L'adsorption de l'amidon à la surface des silicates est régie par la formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de l'amidon et les groupements silanols des silicates ([Filippov \*et al.\*, 2013](#)).

[Somasundaran \(1969\)](#) décrit le mécanisme de dépression de l'amidon sur la calcite par la combinaison d'un complexe formé entre l'amidon et l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  superficiel et l'attraction électrostatique entre la surface négativement chargée de l'amidon et les sites positifs de la calcite.

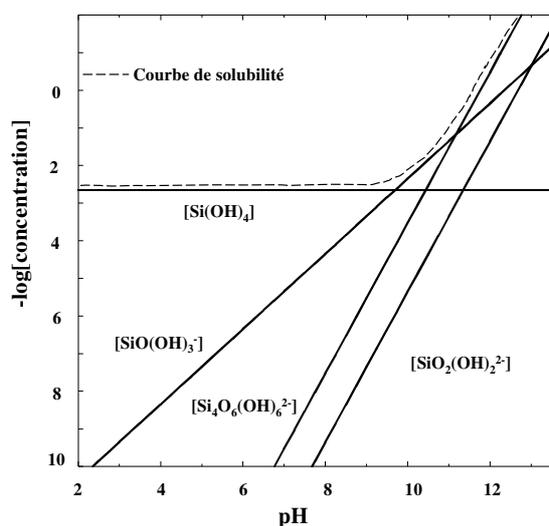
### c-Mécanisme de dépression du silicate de sodium

Le silicate de sodium est probablement un des modificateurs les plus utilisés dans la flottation. Son rôle de déprimant a fait l'objet de nombreux travaux ([Al-Thyabat, 2009](#); [Duverger, 2013](#); [Qi \*et al.\*, 1993](#); [Tohry et Dehghani, 2016](#); [Zhou et Lu, 1992](#)). Le silicate de sodium est souvent utilisé pour améliorer la sélectivité entre les minéraux peu solubles et les silicates, et également entre uniquement les minéraux peu solubles ([Sis et Chander, 2003](#)).

Le mode d'adsorption du silicate de sodium est principalement chimique et le mécanisme de dépression implique les espèces monomérique, polymérique et colloïdale, issues de son hydrolyse. En se fondant sur les différentes équations de dissolution du silicate (Ingri, 1959, Binlinskii et Ingri, 1979 et Lagerström, 1959) in [Marinakis et Shergold \(1985b\)](#), les équations ont été réarrangées pour faire apparaître le proton  $H^+$  au lieu du  $OH^-$ . Les nouvelles valeurs  $K_1'$ ,  $\beta_2'$ ,  $\beta_{24}'$  ont été déterminées sachant que  $[OH^-] = [H^+]/10^{-14}$  (**Equations 1.5 à 1.8**).



Il a été construit à partir des constantes d'équilibre le diagramme de distribution et de solubilité des différentes espèces de la silice en solution aqueuse (**Figure 1.15**).



**Figure 1.15** : Diagramme modifié de distribution et de solubilité des différentes espèces de la silice en solution aqueuse. (Stumm et Moragan, 1970 in [Marinakis et Shergold, 1985b](#)).

La **figure 1.15** montre que la solubilité de la silice amorphe est indépendante du pH lorsque le pH est compris entre 4 et 9, où le monosilicate  $Si(OH)_4$  est l'espèce la plus soluble et dominante. Lorsque le pH est supérieur 9, la solubilité augmente à cause de l'apparition d'espèces monosilicate, disilicate et d'autres ions silicates polynucléaires. A pH acide, la polymérisation est très lente, car elle dépend du pH ([Marinakis et Shergold, 1985b](#)).

Selon Chen et Tao (2004) ; Dho et Iwasaki (1990) ; Lu *et al.* (1997) ; Fortes *et al.* (2007) et Abdel-Khalek *et al.* (2000) in [Al-Thyabat \(2009\)](#), chacune de ces espèces agit différemment lors de la dépression d'un minéral et les espèces polymériques ont l'effet de dépression le plus important, car leur taille et leur poids leur donnent la capacité à couvrir une large surface du minéral. Cette prédominance

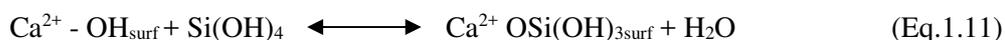
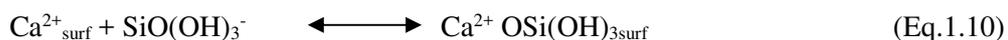
des espèces polymériques a été aussi confirmée par analyse SPX (Qi *et al.*, 1993). Fuerstenau *et al.*, (1968) in Qi *et al.*, (1993) ont indiqué l'espèce colloïdale comme responsable de la dépression de la calcite.

Le silicate de sodium est un des principaux modificateurs employés comme déprimant des minéraux silicatés. Le mécanisme qui régit cette dépression est une chimisorption. En effet, les cations issus de la dissociation des minéraux forment un complexe avec les espèces polymériques à la surface des minéraux silicatés, pour les rendre hydrophiles. Ejtemaei *et al.* (2012) rapportent Weiss (1985), qui conclue que l'espèce  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  est responsable de la dépression du quartz. L'effet de dépression de cette espèce est important entre pH 9,5 et 12.

Yuehua *et al.* (2003) ont étudié les interactions entre le silicate de sodium et différents minéraux calciques (calcite, apatite, fluorine). Leurs résultats montrent que le calcium dissous ( $\text{Ca}^{2+}$ ) à partir des minéraux calciques réagit avec l'ion silicate ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) pour former un précipité de silicate de calcium, responsable de la dépression (Eq.1.9).



Le mécanisme de dépression des minéraux calciques par le silicate de sodium dépend des limites de solubilité du silicate de calcium, qui dépend de la concentration en silicate de sodium et du pH de la solution, paramètres qui sont présents dans l'équation 1.9, (Yuehua *et al.*, 2003). Marinakis et Shergold, (1985b) proposent les équations 1.10 et 1.11 comme le mode d'adsorption du silicate de calcium. L'équation 1.7 est peu probable car  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Si}(\text{OH})_4$  qui réagissent présentent tous les deux un caractère acide. Yuehua *et al.*, (2003) estiment que les pH critiques de précipitation du silicate de calcium avoisinent 9 et 11,5 respectivement pour la calcite et l'apatite. Ce qui indique que la précipitation du silicate de calcium est plus importante sur la calcite que sur l'apatite.



### 1-5- Conclusion partielle

L'épuisement des phosphates à gangue silicatée, faciles à valoriser par flottation, amène les exploitations à se porter davantage sur les phosphates à gangue carbonatée ainsi que sur les minerais pauvres en phosphate dont la grande majorité est également à gangue carbonatée.

Certains travaux présentent les résultats de valorisation des minerais de phosphate à gangue carbonatée, y compris des minerais très pauvres en phosphate permettant d'obtenir des concentrés de phosphate à teneurs  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MgO}$  marchandes. Cependant, la valorisabilité de ces minerais de phosphate par flottation est complexe.

En flottation, l'acide phosphorique est un des modificateurs utilisés pour déprimer l'apatite notamment par voie inverse. Mais le mécanisme qui régit cette dépression n'est pas parfaitement connu. Le recouvrement de surface par une couche hydrophile et passive, et la formation de liaisons hydrogène, sont parmi les principaux mécanismes de dépression évoqués. Ces propositions sont en grande partie hypothétiques ou fondées sur des calculs thermodynamiques dont la plupart ne sont pas confirmés expérimentalement.

Cette revue révèle que l'approche *in-situ* est une des voies les moins utilisées pour comprendre le mécanisme de dépression en milieu acide, précisément par l'acide phosphorique.

Ainsi, cette thèse a pour ambition de parvenir à comprendre le mécanisme de dépression de l'apatite à pH acide, cela au travers du chapitre 3 en étudiant d'abord *in-situ* par spectroscopie Raman la réactivité de l'apatite et de la calcite avec l'acide phosphorique. L'objectif de ce chapitre 3 est de réussir à identifier *in-situ* les différentes phases qui se forment en traitant l'apatite et la calcite avec l'acide phosphorique séparément. L'étude du mécanisme sera approfondie dans le chapitre 4 à travers une étude cinétique, car une séparation minérale réussie dépend souvent de la compétition de la cinétique entre l'adsorption du collecteur et l'agent dépressif sur la surface du minéral. Dans l'optique de comprendre les interactions entre les minéraux (apatite et calcite) et l'acide phosphorique et les phases néoformées, nous étudierons dans un cinquième chapitre la réactivité d'un mélange apatite-calcite avec l'acide phosphorique.

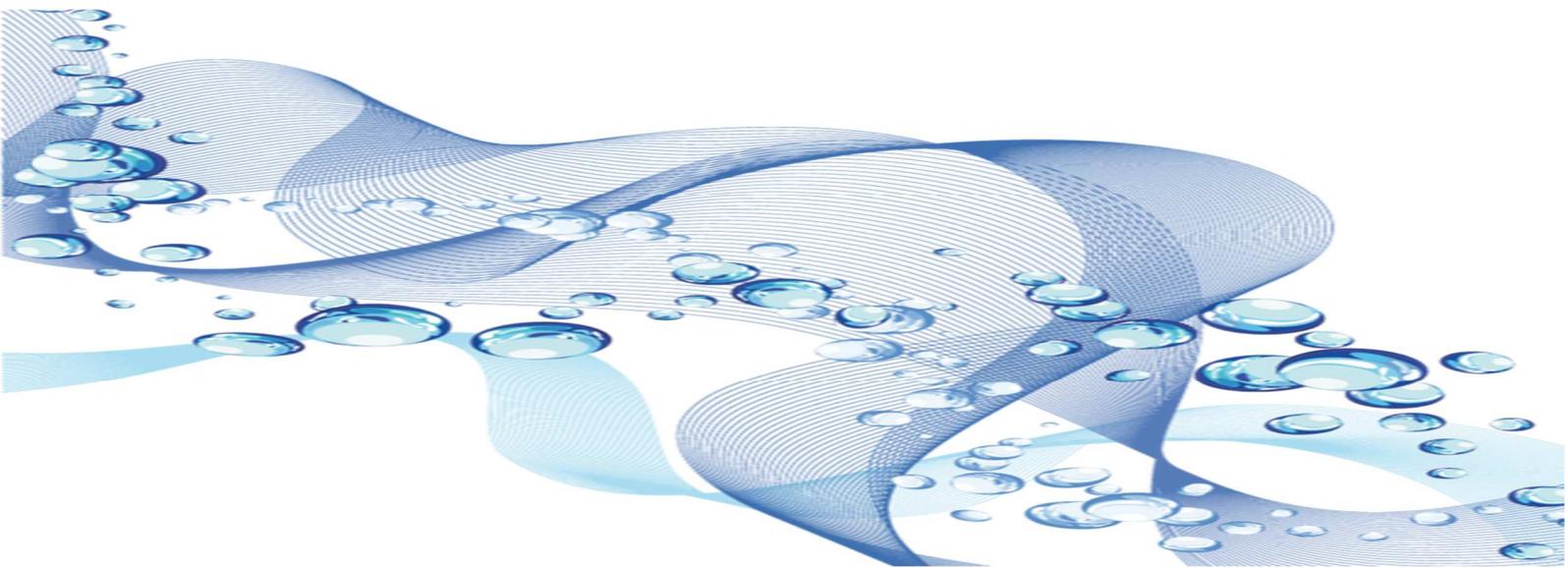
En se fondant sur les différents paramètres élucidés, une hypothèse sera formulée sur le mécanisme de dépression de l'apatite à pH acide dans sa séparation par flottation avec les carbonates. Des tests de flottation sur un minerai de phosphate à gangue carbonatée seront réalisés pour vérifier l'hypothèse émise.

---

## **Chapitre 2**

### **Matériels et Méthodes**

---



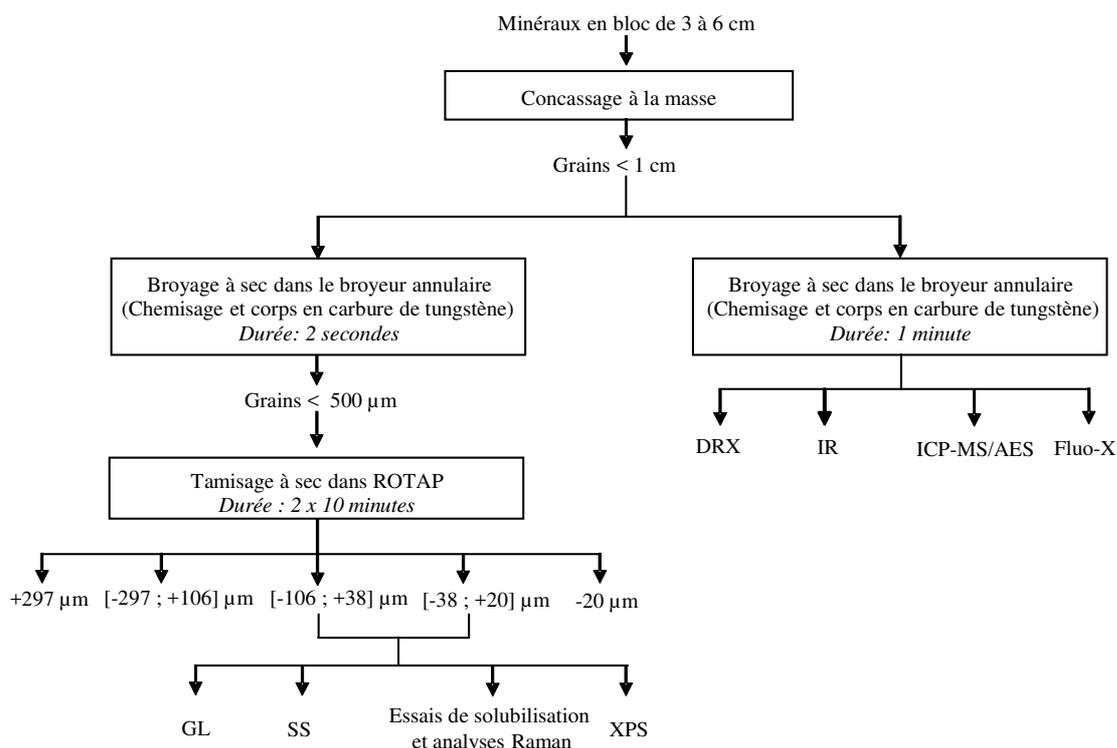
## 2-1- Matériels

### 2-1-1- Minéraux purs

Des minéraux purs ont été utilisés ici pour mener la recherche fondamentale : la calcite et la fluorapatite, toutes les deux en provenance de Madagascar.

### Préparation des minéraux

Chaque minéral pur a été préparé et conditionné pour les différentes caractérisations, et aussi pour l'expérimentation (**Figure 2.1**).



**Figure 2.1:** Schéma de préparation des minéraux purs.

(DRX : Diffraction Rayons X ; GL : Granulométrie Laser ; IR : Infrarouge ; SS : Surface Spécifique ; SPX : Spectrométrie Photoélectronique X).

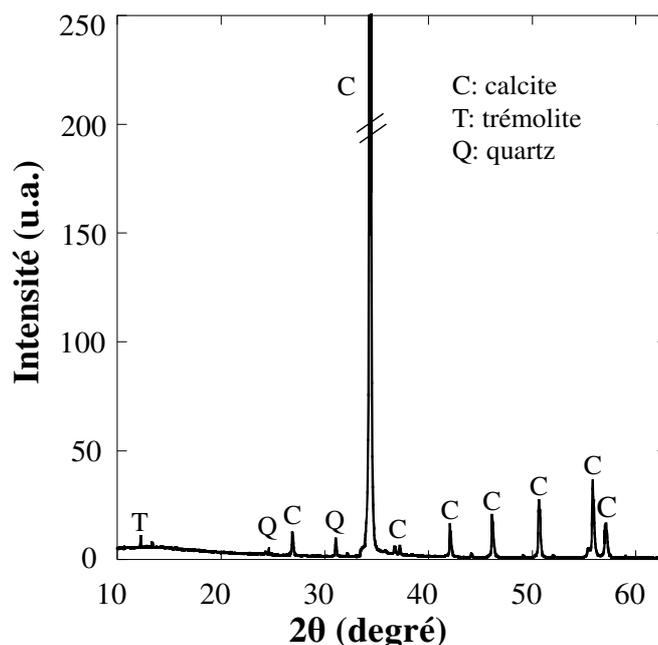
Les échantillons ont été protégés dans des sacs plastiques avant d'être concassés à la masse, afin de réduire leur diamètre de 3-6 cm à moins d'un centimètre. Les grains ont ensuite été broyés à sec pendant 2 secondes dans un broyeur annulaire à chemisage et corps broyants en carbure de tungstène pour éviter la contamination par le fer. Le choix d'une faible durée de broyage est fait pour minimiser la production de fines. Les minéraux broyés ont été tamisés aux mailles de 297 µm, 106 µm, 38 µm et 20 µm. sur une tamiseuse ROTAP pendant 2 x 10 minutes. Après les premières 10 minutes, les refus de chaque tamis ont été brassés à l'aide d'un pinceau pour détruire d'une part les stratifications et agrégats éventuellement formés, et d'autre part pour entraîner dans les tamis sous-jacents les grains coincés dans les ouvertures. Chaque fraction granulaire a été mise dans une bouteille en verre puis fermée avec de la paraffine.

La distribution granulaire de la fraction [-106 +20]  $\mu\text{m}$  utilisée pour les expérimentations a été vérifiée à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000. La calcite donne un  $d_{90}$  de 116  $\mu\text{m}$  et 4% de particules fines inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . La distribution granulaire de la fluorapatite a donné un  $d_{90}$  de 124  $\mu\text{m}$  avec une proportion de 10% de fines inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . Les courbes de distribution granulaire sont donnés en **annexe 2.1**. La fraction [-106 +20]  $\mu\text{m}$  a été choisie par ce qu'elle correspond à la tranche granulaire utilisée pour les essais de flottation (cf. **chapitre 6**).

La surface spécifique est une propriété très importante dans la réactivité des particules. En effet, de nombreux processus physico-chimiques se déroulent à la surface des solides. Dans le cadre de ce travail, les mesures de la surface spécifique ont donné pour la calcite et la fluorapatite 0,6 et 0,8  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement. La surface spécifique peut être influencée par la forme du solide, les irrégularités ou rugosité de surface, la taille et la porosité interne du solide (Feller *et al.*, 1992; Santamarina *et al.*, 2002; Tokunaga *et al.*, 2003).

Afin d'évaluer le degré de pureté des minéraux utilisés, des analyses en diffraction des rayons X (DRX), en spectroscopie infrarouge et en spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif (ICP- AES), spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) ont été réalisées. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont aussi été effectuées.

Le diffractogramme-X de la calcite (**Figure 2.2**) montre que le minéral est relativement pur et ne contient pas d'autres minéraux en proportion significative à l'exception du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et de la trémolite [ $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ ]. L'analyse chimique (**Tableau 2.1**) révèle 0,3% de MgO qui peut être attribué à la trémolite ou lié à la substitution d'une partie du Ca par du Mg dans la structure de la calcite. A l'exception du strontium (101 ppm) tous les autres éléments en trace ont des teneurs inférieures à 2 ppm.



**Figure 2.2:** Diffractogramme de la calcite.

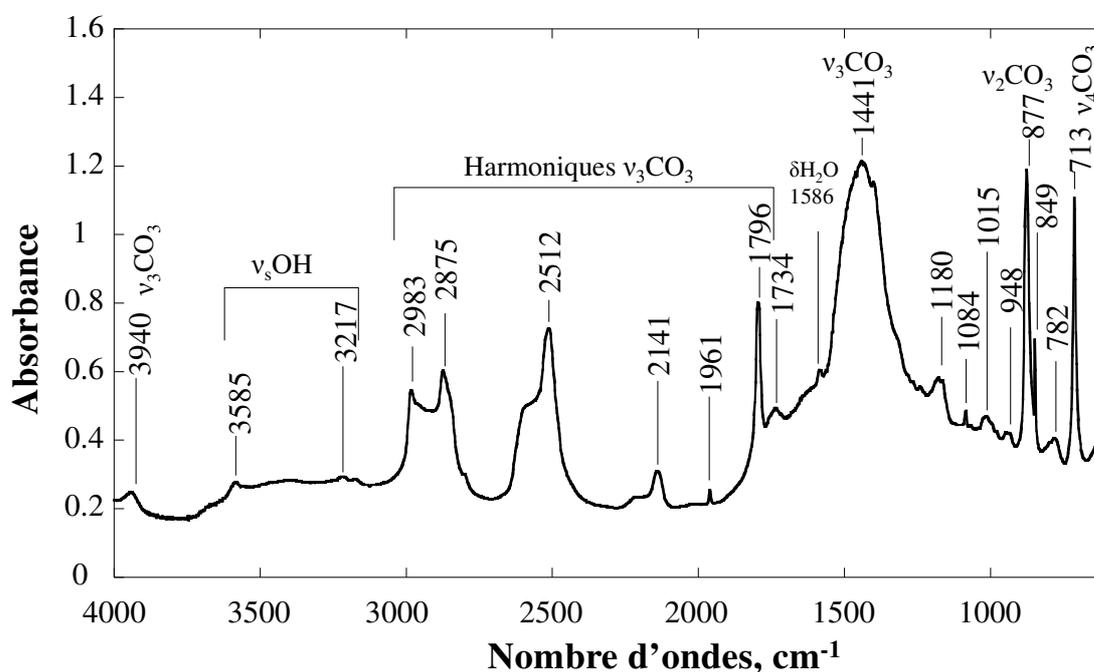
**Tableau 2.1:** Composition chimique de la calcite en éléments majeurs (haut) et en traces (bas).

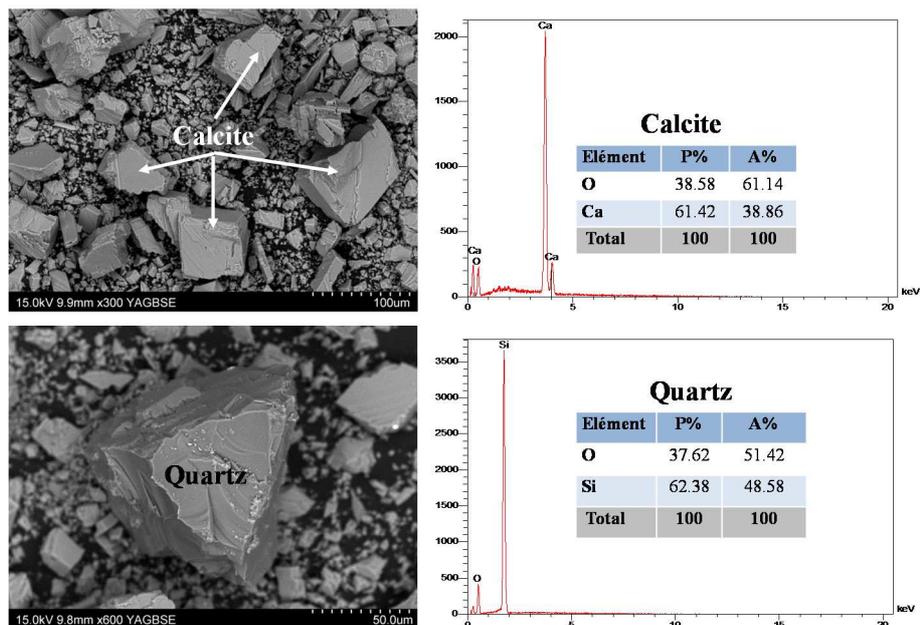
Oxydes	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P.A.F	Total
Teneur, %	55,16	-	-	0,29	0,06	0,05	-	0,02	-	-	41,9	97,48

*P.A.F : Perte Au Feu*

Eléments	Ba	Ce	Cr	La	Nb	Rb	Sn	Sr	Th	Zn	Zr
Teneur, ppm	1,8	0,4	-	0,3	0,1	0,8	1,4	101	0,1	-	0,9

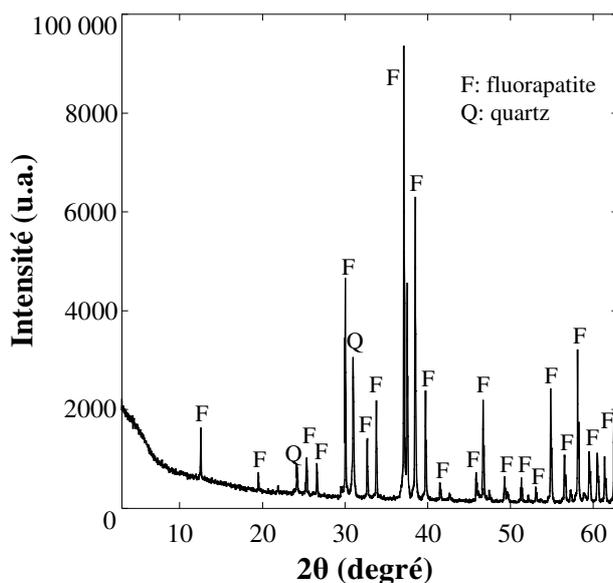
Le spectre infrarouge de la calcite (**Figure 2.3**) obtenu en réflexion diffuse montre principalement les élongations dues aux vibrations des groupements carbonates (3940 ; 2987 ; 2875 ; 2514 ; 2142 ; 1795 ; 1444 ; 1402 ; 873 et 713 cm<sup>-1</sup>) (Farmer, 1975; Van Olphen et Fripiar, 1979). Les pics de faible intensité identifiés à 3585 et à 1587 cm<sup>-1</sup> sont attribués respectivement aux vibrations du groupement OH avec un mode de vibration d'élongation symétrique des deux liaisons O-H, et aux vibrations OH avec une vibration de déformation angulaire H-O-H (Frost *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2004). Par ailleurs, comme dans l'analyse chimique le spectre infrarouge ne révèle pas d'impureté liée aux silicates. Les clichés et les analyses par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) (**Figure 2.4**) par microscopie électronique à balayage attestent une prédominance de la calcite.

**Figure 2.3 :** Spectre infrarouge en réflexion diffuse de la calcite.



**Figure 2.4:** Clichés et analyse EDS de la calcite et d'un grain de quartz.  
(P% : pourcentage poids, A% : pourcentage atomique).

Les analyses DRX (**Figure 2.5**) et chimiques (**Tableau 2.2**) de la fluorapatite employée ont montré de faibles quantités en quartz ainsi que des impuretés portant du césium (2649 ppm), thallium (1781 ppm) et de lanthane (1214 ppm). Les rapports Ca/P= 1,79 et Ca/F= 5,96 de l'apatite utilisée diffèrent des valeurs stœchiométriques théoriques de l'apatite Ca/P= 1,67 et Ca/F= 5. Ceci indique un déficit en phosphore et en fluor par rapport au calcium, qui peut être dû à une substitution dans le réseau cristallin de l'apatite du groupement  $PO_4$  et du F par du  $CO_3$ , comme indiqué par [Baig et al. \(1996\)](#); [Chhetry et al. \(1999\)](#) et [Hsu et al. \(1994\)](#) dans les apatites carbonatées.



**Figure 2.5 :** Diffractogramme de la fluorapatite.

**Tableau 2.2** : Composition chimique de la fluorapatite en éléments majeurs (haut) et en traces (bas).

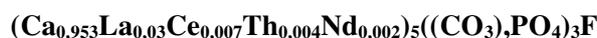
Oxydes	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	F	P.A.F	Total
Teneur, %	53,45	37,73	3,89	-	-	-	0,05	-	-	0,03	3,04	0,6	98,64

P.A.F : Perte Au Feu

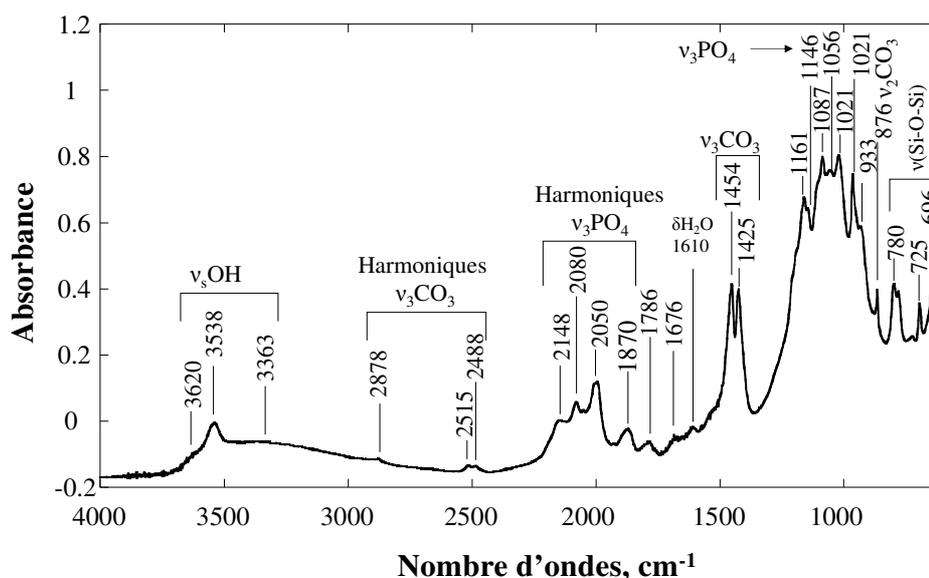
Elément	Teneur, ppm						
As	26,42	Er	18,39	Nb	2,887	Ta	0,23
Ba	6,87	Eu	13,65	Nd	957,9	Tb	8,88
Be	< L.D.	Ga	13,06	Ni	< L.D.	Th	1781
Bi	0,46	Gd	75,52	Pb	40,48	Tm	2,17
Cd	< L.D.	Ge	2,07	Pr	296,9	U	71,66
Ce	2649	Hf	0,13	Rb	0,57	V	23,04
Co	7,60	Ho	7,36	Sc	3,53	W	43,23
Cr	< L.D.	In	< L.D.	Sb	< L.D.	Y	222,9
Cs	< L.D.	La	1214	Sm	118	Yb	12,5
Cu	< L.D.	Lu	1,71	Sn	< L.D.	Zn	< L.D.
Dy	42,66	Mo	< L.D.	Sr	549,2	Zr	7,44

(L.D. : Limite de Détection)

La reconstitution de la formule structurale de la fluorapatite étudiée à partir des analyses ICP-MS/AES montre des substitutions des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, et aussi une substitution du calcium par différents éléments chimiques.



L'analyse infrarouge de la fluorapatite (**Figure 2.6**) montre la contamination par des minéraux silicatés, probablement du quartz de par la présence des bandes à 804 ; 730 et 648 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations de déformation ν(Si-O-Si) (Madejová et Komadel, 2001).



**Figure 2.6:** Spectre infrarouge en réflexion diffuse de la fluorapatite entre 500 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

Le groupement CO<sub>3</sub> révélé par les bandes à 1450 et 1425 cm<sup>-1</sup>, et le OH avec une bande à 3540 cm<sup>-1</sup> pourraient résulter de la substitution du PO<sub>4</sub> et du F respectivement dans le réseau cristallin, comme précédemment suggéré par les rapports Ca/P et Ca/F. En se fondant sur ces substitutions, nous pouvons nommer notre apatite comme une hydroxy-fluorapatite carbonatée (HFAP-C). Okazaki (1983) et Regnier *et al.* (1994) reportent aussi ce type d'apatite dans leurs études. Les clichés et analyses EDS au MEB (Figure 2.7) indiquent un échantillon dominé par la fluorapatite avec la présence de quelques grains de quartz. La calcite et l'apatite utilisées pour l'expérimentation sont très pures (98%). L'impureté majeure pour les deux minéraux est le quartz avec des proportions comprises entre 1 et 2%.

La calcite contient un taux d'impureté négligeable en magnésium apporté par la trémolite. Compte tenu de ce degré de pureté élevé des minéraux utilisés, nous pouvons supposer que leur comportement durant les expérimentations est intrinsèque ou très faiblement affectés par un autre minéral.

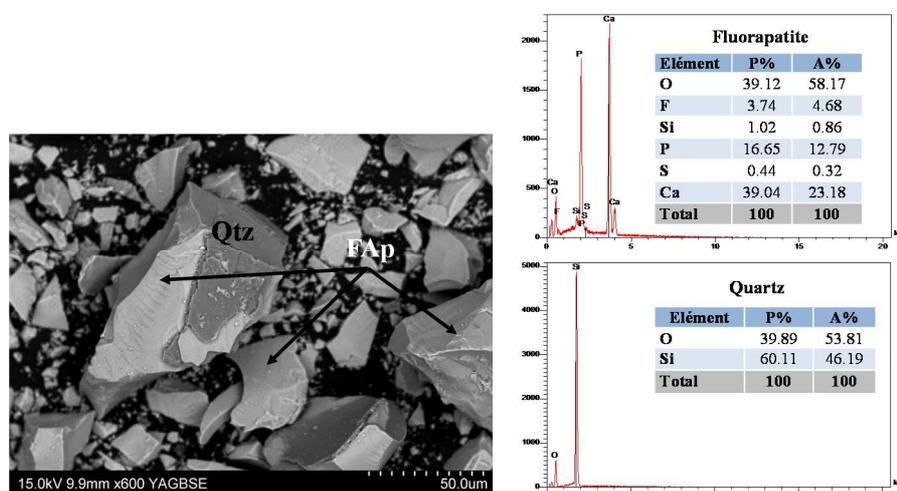


Figure 2.7: Clichés et analyses EDS de la fluorapatite (A% : pourcentage atomique, P% : pourcentage poids).

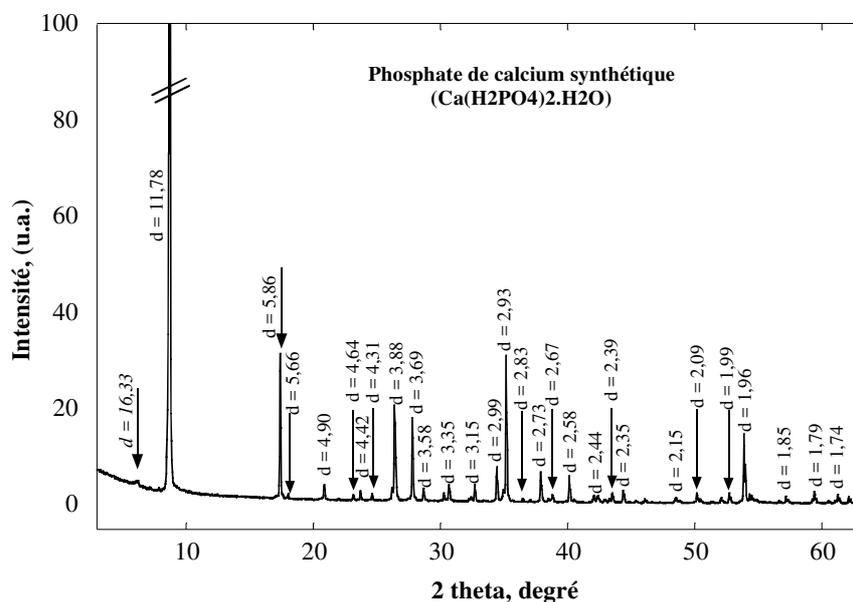
### 2-1-2- Phosphate de calcium synthétique

Afin de référencer les signatures spectrales (Raman, Infrarouge) et les principaux pics en diffraction des rayons X, du phosphate de calcium a été synthétisé dans le cadre de ce travail, selon le protocole de synthèse décrit ci-après, également utilisé par Ferreira *et al.* (2003). La préparation est effectuée à partir d'un mélange équimolaire d'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) (Eq.2.1).

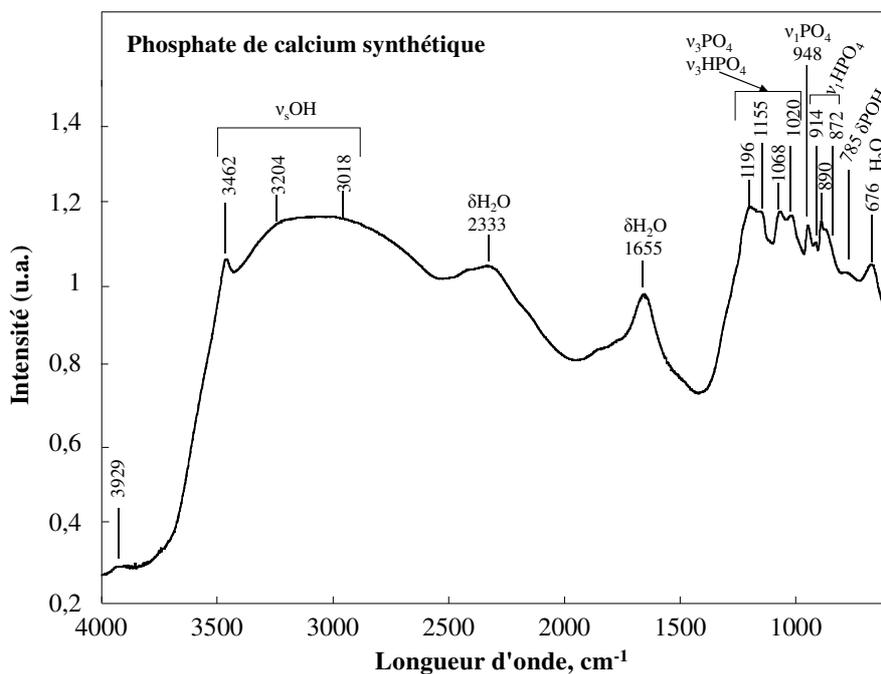


- Mettre 100 ml de solution aqueuse d'acide phosphorique dans un bécher de 300 ml ;
- Ajouter rapidement la solution d'hydroxyde de calcium à la solution d'acide phosphorique ;
- Agiter le mélange sur agitateur magnétique à 270 tours / minute pendant 3 heures ;
- Faire la filtration et sécher au dessiccateur le précipité pendant une nuit.

Les **figures 2.8 à 2.10** montrent respectivement le diffractogramme, les spectres infrarouge et Raman. La caractérisation du produit synthétisé par diffraction rayons X à partir de la base de données JCP2.ca donne un phosphate de calcium hydrate de formule  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Figure 2.8**).



**Figure 2.8 :** Diffractogramme du phosphate de calcium synthétique (Présent travail).



**Figure 2.9 :** Spectre infraouge du phosphate de calcium synthétique (Présent travail).

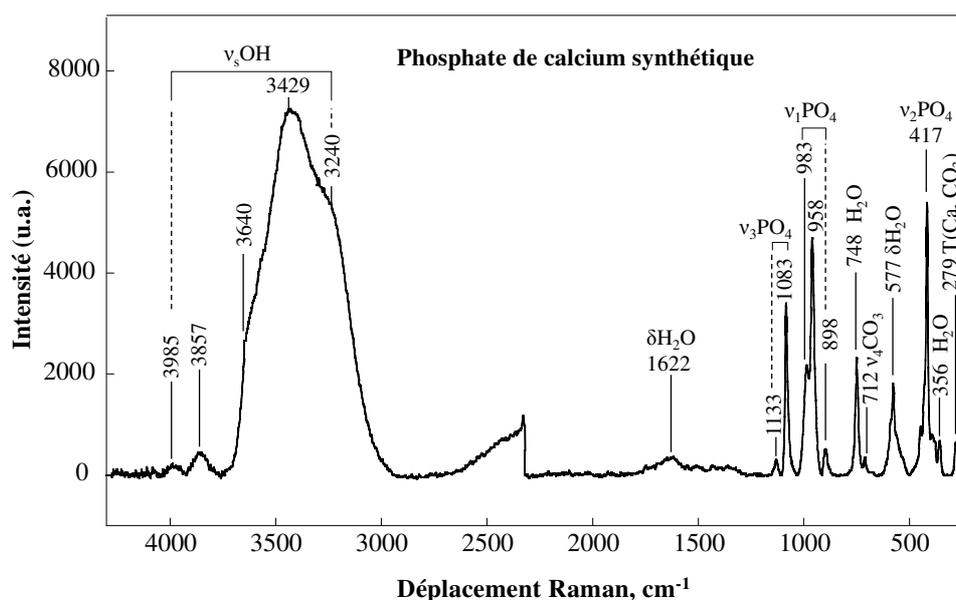
L'attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium synthétisé est illustrée dans le **tableau 2.3**.

**Tableau 2.3** : Attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium synthétisé.

Longueur d'onde, $\text{cm}^{-1}$		
Présent travail	Tortet <i>et al.</i> (1997) (Brushite)	Attribution des bandes
3929	n.d.	-
3462	3541-3480	$\nu_s \text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
3204	3282-3166	$\nu_s \text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
3018	2930	$\nu(\text{P})\text{O}-\text{H}$
2333	2385	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1655	1649	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1196	1208	$\delta \text{POH}$
1155	1135	$\nu_3 \text{PO}_4$
1068	1065	$\nu_3 \text{PO}_4$
1020	n.d.	$\nu_3 \text{PO}_4$
948	987	$\nu_1 \text{PO}_4$
914	n.d.	$\nu_1 \text{HPO}_4$
890	n.d.	$\nu_1 \text{HPO}_4$
872	877	$\nu_1 \text{HPO}_4 / \nu(\text{P})\text{O}-\text{H}$
785	795	$\delta(\text{P})\text{O}-\text{H}$
676	661	Vibrations $\text{H}_2\text{O}$

(n.d. : non détecté)

La **figure 2.10** et le **tableau 2.4** donnent l'attribution des bandes Raman du phosphate de calcium synthétisé. Les bandes à  $712$  et  $279 \text{ cm}^{-1}$  respectivement dues aux vibrations  $\nu_4 \text{CO}_3$  et  $\text{T}(\text{Ca}, \text{CO}_3)$  de carbonate de calcium (e.g calcite) (Klasa *et al.*, 2013), ont été identifiées. La présence de ce carbonate de calcium pourrait être due à une carbonatation de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) à partir duquel le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a été préalablement préparé ou de la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Xu (1996) attribue la bande  $280 \text{ cm}^{-1}$  à des vibrations de faible fréquence dans le réseau de la brushite.

**Figure 2.10** : Spectre Raman du phosphate de calcium synthétique (Présent travail).

**Tableau 2.4 :** Attribution des bandes Raman du phosphate de calcium synthétisé.

Déplacement Raman, $\text{cm}^{-1}$		
Présent travail	(Xu, 1996) (Brushite)	Attribution des bandes
3985		
3857	n.d.	$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
3640		
3429	n.d.	$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
3240	n.d.	$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
1622	n.d.	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1133	1119	$\nu_3\text{PO}_4$
1083	1083	$\nu_3\text{PO}_4$
	1060	$\nu_3\text{PO}_4$
983	998	$\nu_1\text{PO}_4$
958	n.d.	$\nu_1\text{PO}_4$
898	880	$\nu_1\text{PO}_4$
748	784	$\text{H}_2\text{O}$
712	n.d.	$\nu_4\text{CO}_3$
577	588	$\delta\text{H}_2\text{O}$
417	414	$\nu_2\text{PO}_4$
356	383	$\delta\text{PO}$
279	280	T(Ca,CO <sub>3</sub> ) / H <sub>2</sub> O

(n.d. : non détecté)

### 2-1-3- Minerai de phosphate

Dans le but de vérifier les hypothèses formulées à partir de l'étude fondamentale, des essais de flottation ont été effectués sur un minerai de phosphate d'origine sédimentaire pour séparer la fluorapatite de la gangue carbonatée.

#### 2-1-3-1- Préparation mécanique du minerai

La **figure 2.11** illustre le flowsheet de préparation du minerai de phosphate pour la flottation. Le minerai de phosphate sous forme de carottes et de blocs de roches pouvant atteindre des dizaines de centimètre de diamètre en vrac, a été réduit à un diamètre inférieur à 1 cm au concasseur à mâchoires, puis à moins 1 mm au concasseur giratoire. Le minerai concassé à -1 mm a ensuite subi un tamisage humide à 149 et 20  $\mu\text{m}$ , pour éliminer les particules inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . Les refus à 149  $\mu\text{m}$  après un broyage en humide dans un broyeur à boulets en acier, ont été tamisés en humide à 149 et 20  $\mu\text{m}$  pour éliminer les fines produites par le broyage. Ces différentes étapes de préparation du minerai ont donné trois fractions selon la granularité :

- fraction +149  $\mu\text{m}$  : recyclée ;
- fraction [-149 ; +20]  $\mu\text{m}$  : entrée de la flottation ;
- fraction -20  $\mu\text{m}$  : fines primaires et fines secondaires (rejets).

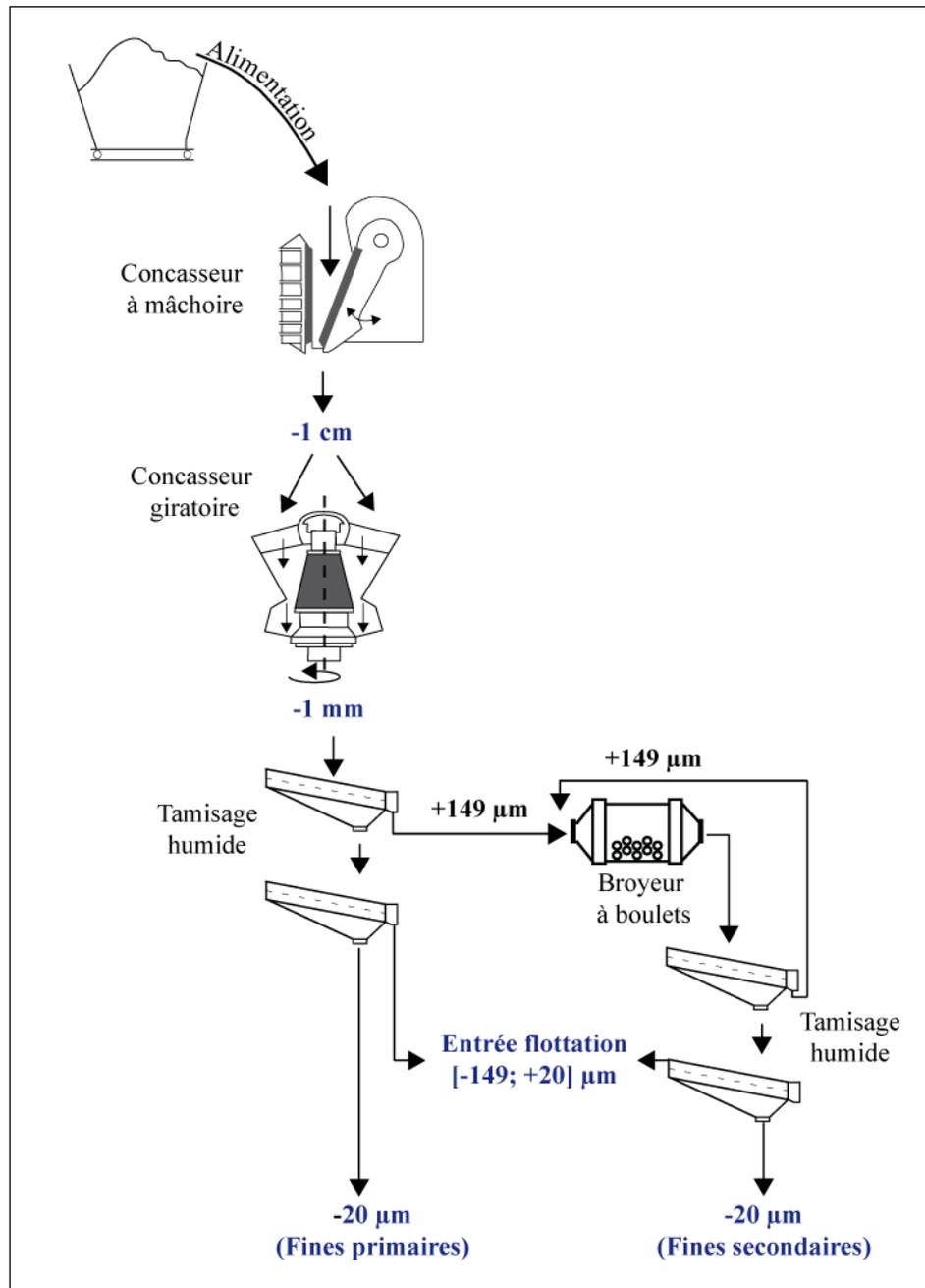


Figure 2.11 : Flowsheet de préparation du minerai de phosphate pour la flottation.

## 2-2- Méthodes expérimentales

### 2-2-1- Caractérisation minéralogique, texturale et morphologique

#### 2-2-1-1- Diffraction des Rayons X (DRX)

Les nuages électroniques des atomes diffusent les rayonnements électromagnétiques dont les rayons-X. Quand ces objets diffusants sont rangés de façon périodique, les intensités diffusées ne sont intenses que dans certaines directions de l'espace, on parle alors de diffraction. Quand une source de rayonnement de longueur d'onde proche de la distance inter atomique (rayons X) émet une onde qui arrive sur un

matériau cristallisé, on observe alors un rayonnement diffracté quand certaines conditions sont respectées (Gravereau, 2012).

Si l'on détermine les directions selon lesquelles le signal est élevé, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructives si :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq.2.2})$$

où  $\theta$  est la moitié de la déviation ;  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction» ; et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. C'est la loi de Bragg.

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On doit disposer d'une poudre cristallisée très fine de manière à avoir statistiquement toutes les orientations possibles. Un cristal parfait donne un diagramme de raies intenses et fines. Dans un cristal réel, le désordre modifie légèrement le diagramme de diffraction. La reconnaissance d'un minéral à partir de son diffractogramme, se fait grâce aux valeurs angulaires correspondant aux différents pics. Sachant la nature du rayonnement utilisé et l'angle de diffraction, on pourra lire directement l'équidistance réticulaire  $d_{hkl}$  (en Å) sur une table de Rose. La comparaison des différentes valeurs avec celles qui figurent dans les fiches JCPDS permet la détermination des différents minéraux existant dans les échantillons broyés. On peut considérer, de manière approchée que la proportion d'une espèce minérale est proportionnelle à la hauteur des pics correspondants enregistrés sur le diffractogramme (Gravereau, 2012).

Dans ce travail, la diffractométrie a été conduite sur des échantillons de poudres désorientées, en réflexion à travers une installation Bruker D8 équipée d'un tube au cobalt de longueur d'onde  $\lambda = 1,789$  Å, à 35 kV et 45 mA. Le monochromatisme sur la raie  $K\alpha_1$  est assuré par calcul (sans monochromateur). Les résultats ont été traités avec le logiciel «Eva» et la base de données "JCP2.ca 05-0586" a été utilisée.

### **2-2-1-2- Microscopie Electronique à Balayage, microanalyses chimiques par spectrométrie discriminante en énergie (MEB-EDS)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique fondée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste à faire balayer la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau électronique. En réponse, l'échantillon réémet certaines particules élémentaires et des rayonnements électro-magnétiques. Ces émissions sont analysées par différents détecteurs. Le pouvoir réémissif de la surface permet de construire des images en électrons secondaires qui rendent compte de l'orientation

des objets, donc de leur morphologie. Les électrons réémis par choc élastiques permettent une imagerie d'électrons rétrodiffusés qui rend compte des contrastes de densité. Enfin, le bombardement électronique déplace provisoirement les électrons de leurs positions d'équilibre et quand ceux-ci reviennent à leur place, ils perdent leur énergie sous la forme d'une réémission de photons-X dont le spectre (EDS) est une caractéristique élémentaire et dont l'intensité est une caractéristique d'abondance de l'élément considéré. Les observations sont faites soit sur des échantillons à l'état de poudre ou sur des sections polies dont les surfaces ont fait l'objet d'une vaporisation de carbone pour assurer la conduction superficielle (Ruste, 2013).

L'analyse MEB des échantillons a été effectuée à l'aide d'un ensemble HITACHI 500 équipé d'un détecteur d'émission-X (Si-Li) Super Quantum Delta discriminant en énergie et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés K,E. Development.

### **2-2-1-3- Détermination de la distribution granulaire**

La taille des particules a été déterminée suivant deux techniques selon la grossièreté et la résolution souhaitée.

#### **2-2-1-3-1- Tamisage**

La distribution granulaire par tamisage en voie humide ou sèche a été utilisée pour des particules grossières, ou lorsqu'il y avait nécessité d'effectuer une analyse sur une fraction granulaire donnée. Les tamisages ont été réalisés en utilisant une tamiseuse Rotap en suivant la procédure ISO 2591-1 : 1988.

#### **2-2-1-3-2- Granulométrie laser**

Pour l'analyse granulaire des particules fines, la granulométrie par diffraction laser a été employée.

La distribution granulaire est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident (diffraction laser) par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. L'interaction de la lumière avec les particules peut être décrite mathématiquement par la théorie de Fraunhofer ou celle de Mie (Tourbin, 2006).

Le granulomètre par diffraction laser employé ici est un Mastersizer 3000 (Malvern instrument Ltd.), équipé d'un laser Helium-Neon (vert) couplé à une unité Hydro Extended Volume (EV) semi-automatique qui permet de disperser l'échantillon. Les différentes caractéristiques du Malvern Mastersizer 3000 sont reportées dans le **tableau 2.5**.

L'échantillon a été mis dans un bécher contenant 500 mL d'eau déminéralisée, posé sur l'unité de dispersion, équipée d'une pompe et d'un agitateur, jusqu'à atteindre le niveau d'obscurité choisi (> 12%). Les échantillons dispersés passent dans la zone de mesure du banc optique où les particules sont éclairées par le faisceau laser. Ensuite, une série de détecteurs mesure l'intensité de la lumière

diffusée par les particules de l'échantillon pour les longueurs d'onde de lumière rouge et bleue, donnant une meilleure sensibilité dans la gamme allant de 10 à 1000 nm.

**Tableau 2.5** : Différentes caractéristiques du granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000.

Paramètres	Spécifications
Plage de taille	0,01 – 3500 $\mu\text{m}$
Détecteurs	Lumière rouge Lumière bleue
Source	Lumière rouge : <i>Max 4 mW He-Ne, 682.8 nm</i> Lumière bleue : <i>Max 10 mW LED, 470 nm</i>
Distance focale effective	300 nm
Angles de détection	0,015 – 144°

#### 2-2-1-4- Surface spécifique

La surface spécifique a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir la surface, comme c'est le cas ici.

La méthode couramment employée pour déterminer la surface spécifique est celle fondée sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller «BET». Elle consiste à déterminer la quantité de gaz adsorbé sur une monocouche. En effet, après un dégazage préalable de l'échantillon à une température donnée, un volume de gaz (azote) à température et pression connus est envoyé sur l'échantillon. L'adsorption de l'azote est effectuée à 77 K. Un test d'équilibre est effectué avant tout calcul de la quantité de gaz adsorbé. Ce calcul est effectué à partir de la différence de pression dans la cellule avant et après l'équilibre. Connaissant la quantité d'azote adsorbé et le rayon de chaque molécule d'azote, la surface spécifique de l'échantillon étudié peut être déterminée (Brunauer *et al.*, 1938).

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) du CNRS et de l'Université de Lorraine à Nancy, France. L'appareillage utilisé dans cette étude est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN, Inc, équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limite de 0,01 Pa. Les cellules contenant les échantillons à analyser sont dotées chacune d'un capteur permettant la mesure de pression dans la gamme 0-133 kPa. L'azote utilisé est fourni par Alphagaz avec une pureté supérieure à 99,995 %.

#### 2-2-2- Composition chimique

Différentes méthodes analytiques ont été employées pour déterminer les compositions chimiques élémentaires et moléculaires des échantillons. Une corrélation entre les résultats obtenus par ces méthodes a été effectuée pour contrôler la fiabilité des résultats déterminées par les méthodes d'analyse les plus rapides.

### 2-2-2-1- Spectrométrie de masse couplée à un plasma : ICP-MS et ICP-AES

Le principe du spectromètre repose sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Il consiste donc à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, pour que les atomes de la matière à analyser soient transformés en ions par un milieu extrêmement chaud : jusqu'à 8000 K mais en général autour de 6000 K pour les applications géochimiques. En effet, environ 300 g d'échantillon sont fondus dans un creuset en platine avec du  $\text{LiBO}_2$  ultra pure à 980 °C puis dissouts dans de l'acide nitrique. L'analyse chimique de la solution obtenue est effectuée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, P, K, Ti, Na) et par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) pour les éléments en traces. Les teneurs en éléments majeurs mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde et les celles des éléments en traces en ppm. La calibration a été effectuée à l'aide de géostandards internationaux selon le même protocole d'analyse.

Ces analyses ont été réalisées au Service d'Analyses des Roches et Minéraux (SARM) du CNRS à Nancy, France. L'appareillage utilisé est un Perkin Elmer Elan équipé d'un Icap 6500 avec une torche Thermo radiale pour l'analyse des éléments majeurs. Les éléments en traces ont été dosés à l'aide d'un Thermo X7 sans pré-concentration des terres rares et U/Th. Un millivoltmètre Ion 450 type MeterLab équipé d'une électrode spécifique a été employé pour l'analyse du fluor.

### 2-2-2-2- Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

L'analyse par SAA consiste à mesurer l'intensité d'un rayonnement après son passage à travers une flamme dans laquelle on a pulvérisé une solution de l'échantillon à analyser (l'absorption du rayonnement choisi en fonction de l'élément à doser est proportionnelle à la concentration). La source spectrale est une lampe à cathode creuse, lampe à deux électrodes remplie sous faible pression par un gaz inerte (néon ou argon). Les deux électrodes sont soumises à une différence de potentiel (environ 300 V). La décharge crée des ions positifs qui bombardent la cathode et l'échauffent donnant lieu à l'émission, de raies très fines de l'élément de la cathode. On réalise donc celle-ci en métal ou alliage de l'élément à doser. On définit l'absorbance A comme suit :

$$A = I_g \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Eq.2.3})$$

$I_0$  intensité du rayon incident ;  
 $I$  intensité du rayon transmis.

L'absorbance obéit à une loi de proportionnalité du type de la loi de Beer-Lambert :

$$A = K \cdot L \cdot N_0 \quad (\text{Eq.2.4})$$

avec K coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon ;

L longueur du chemin optique dans l'atomiseur ;

$N_0$  nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur.

L'appareillage utilisé est un Perkin Elmer type AAnalyst 800.

### **2-2-2-3- Dosage par colorimétrie**

#### **2-2-2-3-1-Phosphore**

Le dosage du phosphore par colorimétrie a été effectué à la longueur d'onde  $\lambda = 430$  nm d'une solution de l'acide complexe molybdovanadophosphorique. Elle repose sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide orthophosphorique et de l'acide molybdique. La réduction du complexe phosphomolybdate s'accompagne d'une coloration bleu ciel dont l'intensité est proportionnelle à la quantité du phosphore présent dans le milieu considéré. Le spectrophotomètre utilisé est de type GENESY-10VIS. Pour une meilleure comparaison des résultats, les solutions étalons et celles des échantillons étudiés ont été mises dans les mêmes conditions.

#### **2-2-2-3-2-Silicium**

Le dosage du silicium par colorimétrie a été effectué à la longueur d'onde  $\lambda = 650$  nm. Le dosage a été réalisé par la formation d'un complexe silicomolybdique et la réduction de ce dernier au complexe bleu titré au photocalorimètre.

**Remarque :** les analyses par SAA et par colorimétrie ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'Equipe Valorisation du laboratoire GeoRessources de l'Université de Lorraine (Nancy, France). Elles ont été employées pour doser les éléments majeurs (Ca, Mg, P, Si, Fe et Al) dans produits de flottation des minerais.

#### **2-2-2-4- Spectrométrie de fluorescence X (XRF)**

La spectrométrie XRF est une méthode rapide, non destructive pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments majeurs et en traces dans un échantillon, sauf en cas d'utilisation du procédé de perlage ou de pastillage.

Lorsqu'un électron d'une couche interne ( $E_0$ ) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement quelconque (photons X ou  $\gamma$ , électrons, ions, protons), un électron d'une autre couche d'énergie supérieure ( $E_1$ ) vient immédiatement ( $10^{-16}$  s) prendre sa place en émettant un photon d'énergie  $E_0 - E_1$ . C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X. Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques des atomes, l'énergie du photon émis le sera tout autant. En analysant le spectre d'émission d'un échantillon après ionisation, on est capable d'identifier les éléments qu'il contient et, en prenant les précautions nécessaires, de déterminer leurs concentrations.

Le traitement des données de mesure permet l'analyse multi-élémentaire dans le domaine des ppm (parties par million) jusqu'à 100% des éléments du sodium à l'uranium. Les éléments légers tels le sodium ne peuvent pas être mesurés. Ils sont quantifiés à l'aide d'autres méthodes analytiques.

Deux appareils de fluorescence X ont été utilisés (i) NITON XL3t et (ii) S2 RANGER, tous de l'Equipe Valorisation du laboratoire GeoRessources à Nancy, France.

#### **2-2-2-4-1- NITON XL3t**

Le NITON XL3t est un analyseur par fluorescence X composé d'une unité électronique renfermant un générateur électrique de rayons X (ensemble radiogène). L'appareil est équipé d'un tube ayant une tension maximale de 50 kV (40  $\mu$ A) ; un courant maximum de 100  $\mu$ A (20 kV) et d'une puissance maximale de 2 W. Un dispositif de filtration équipé de 5 filtres (6 positions) est monté de manière permanente sur le collimateur. Le choix des filtres utilisés est automatique selon le programme ou la gamme analytique désirée.

Les échantillons à analyser sont finement broyés ( $\varnothing < 100 \mu\text{m}$ ) puis mis dans un porte échantillon en anneau (~5g). La partie à analyser est recouverte d'un film plastique pour empêcher la perte d'échantillon, mais surtout la contamination de l'échantillon par des particules éventuellement présentes sur la fenêtre de mesure de l'appareil.

#### **2-2-2-4-2- S2 RANGER**

Le spectromètre à rayons X S2 RANGER est utilisé en analyse de fluorescence X dispersive en énergie (ED-XRF). Le S2 RANGER applique une puissance allant jusqu'à 50 watts directement sur les échantillons, ce qui a pour avantages : (i) aucune nécessité d'utiliser de l'optiques primaires ou monochromateur ; (ii) excitation des éléments à des concentrations très faibles ; (iii) bonne précision. Le S2 RANGER est équipé d'un tube à rayons X à palladium et d'un changeur automatique de filtres à 9 positions.

Les analyses sont effectuées sur une pastille confectionnée à partir de 10 g d'échantillon ( $\varnothing < 100 \mu\text{m}$ ) et 2 g de liant Cereox wax (Fluxana® GmbH & Co. KG). Les pastilles sont préparées dans un moule sous une pression de 20 tonnes après mélange dans un mélangeur à vortex.

#### **2-2-2-4-3- Comparaison des analyses ICP et XRF : calibration externe**

La quantification par XRF présente de nombreux avantages tels que le faible temps de préparation des échantillons et la rapidité des analyses. Toutefois, [Mukhtar \*et al.\* \(1991\)](#) soulignent que la méthode XRF a un inconvénient classique et majeur dû à sa faible sensibilité élémentaire. Cette faible sensibilité est en grande partie une conséquence du bruit de fond élevé, résultant de la géométrie de l'instrument et des effets de matrice de l'échantillon.

Pour effectuer un test de précision de l'analyse XRF, il est insuffisant d'évaluer uniquement un seul paramètre, mais plutôt, la performance de la procédure analytique complète, depuis la préparation de l'échantillon jusqu'aux résultats d'analyse ([Towett \*et al.\*, 2013](#)).

Ainsi, la précision de nos analyses XRF a été évaluée au moyen de normes multi-éléments avec des concentrations connues de l'ICP-OES pour les majeurs. Un total de 29 échantillons a été utilisé pour tester l'applicabilité, la précision et l'étalonnage de la méthode XRF. Ces échantillons sont des minerais de phosphate riches ou pauvres en  $P_2O_5$ , des minéraux purs de calcite, d'apatite utilisés dans les essais de solubilisation ou de flottation.

La régression simple effectuée sur les 29 échantillons montre que les concentrations dosées en éléments majeurs (P, Si, Ca, Al, Mg, Mn, Fe et K) par XRF sont assez comparables à celles obtenues par ICP-OES ( $R^2 > 89$ ). Deux méthodes d'analyse XRF ('méthode Phosphate' et 'méthode Aqua Oxide') mises au point par notre équipe et l'analyse par Niton ont été testées par rapport à l'ICP. Le **tableau 2.6** dresse les  $R^2$  obtenus ainsi que les RMSE (Root Mean Square Error), qui détermine l'écart moyen des estimations par rapport aux valeurs mesurées. Les courbes de régression simple des éléments chimiques corrélés sont en **annexe 2.2**.

**Tableau 2.6** : Evaluation de l'efficacité de la méthode XRF (éléments majeurs).

Oxydes, %	S2 / Méthode Phosphate		S2 / Méthode Aqua Oxide		Niton		Nombre de points
	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	
$P_2O_5$	0,87	0,99	1,8	0,97	1,68	0,97	29
$SiO_2$	1,34	0,99	1,75	0,98	1,16	0,99	29
CaO	1,53	0,99	3,55	0,96	1,44	0,99	20
MgO	0,1	1	0,8	0,98	0,78	0,94	24
$Fe_2O_3$	0,33	1	0,46	0,99	0,37	0,99	28
$Al_2O_3$	0	1	0,15	0,97	0,2	0,89	25
MnO	0,01	0,98	0,01	0,97	0,02	0,92	23
$K_2O$	0,09	0,91	0,06	0,93	0,05	0,98	25

Les valeurs du coefficient  $R^2$  des trois méthodes sont quasi équivalentes entre elles, et toutes proches de 1. Ce qui indique que les trois méthodes sont fiables et comparables aux analyses ICP-OES, notamment pour les éléments majeurs qui seront dosés essentiellement dans ce travail. Bien que toutes ont des valeurs en  $R^2$  proches de 1, la méthode 'S2/Méthode Phosphate' est celle qui donne un  $R^2 \geq 0,98$  pour la majorité des éléments dosés, à l'exception du  $K_2O$ . Par conséquent, nous utiliserons la méthode 'S2/Méthode Phosphate' pour déterminer la composition chimique en éléments majeurs de nos échantillons solides.

### 2-2-3- Caractérisations spectroscopiques

#### 2-2-3-1- Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge exploite le domaine d'énergie qui correspond au domaine de vibrations de liaisons chimiques (minérales et organiques). Lorsque ces vibrations sont soumises à un rayonnement électromagnétique de fréquence avoisinant celle d'une de leurs vibrations, elles entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. L'absorption du rayonnement infrarouge par les

composés organiques ou minéraux provoque deux types principaux de vibrations atomiques, (i) les vibrations de valence ou d'élongation et (ii) les vibrations de déformation angulaire. Les vibrations de valence peuvent être des vibrations symétriques ou antisymétriques. Les vibrations de déformation angulaire sont plus faibles énergétiquement que les vibrations de valence ou d'élongation. La spectroscopie consiste donc à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Les énergies de vibration des groupements moléculaires peuvent être réparties en trois domaines infrarouges : (i) proche infrarouge :  $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ nm}$  ( $\nu = 12500 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) ; (ii) moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ nm}$  ( $\nu = 4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ ) et (iii) lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ nm}$  ( $\nu = 400 \text{ à } 10 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. La spectroscopie infrarouge est applicable à la matière quel que soit son état physique (solide cristallisé, poudre amorphe, liquide et gaz). Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

La préparation de l'échantillon comprend une dilution dans du KBr (environ 15% de l'échantillon) pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, de réfraction, de diffusion et d'absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique.

Dans ce travail, les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'appareil utilisé est un spectromètre Burker Equinox IFS 55 à transformée de fourrier de GeoRessources (Nancy, France). Il est équipé d'un détecteur à large bande (6000-600  $\text{cm}^{-1}$ ) de type MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium) et à haute sensibilité.

### **2-2-3-2- Spectroscopie de Photoélectrons X (SPX)**

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm. Tous les éléments sont détectables, exceptés l'hydrogène et l'hélium. Les informations obtenues sont la composition chimique élémentaire (avec un seuil de détection de l'ordre de 0,3% atomique) et la nature des formes chimiques des éléments présents sur la profondeur analysée. L'analyse se déroule sous ultra-vide ([Briggs et Seah, 1990](#)).

L'échantillon est irradié avec des photons X d'énergie  $h\nu$  dont l'énergie est de l'ordre du keV, provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (EL), le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (EC). Propulsés dans la matière, les photons parcourent une distance, fonction de cette énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison

( $EB = hv - EC$ ), caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques grâce au déplacement chimique. L'analyse SPX permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons chimiques mais aussi leurs concentrations et donc, la stoechiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon.

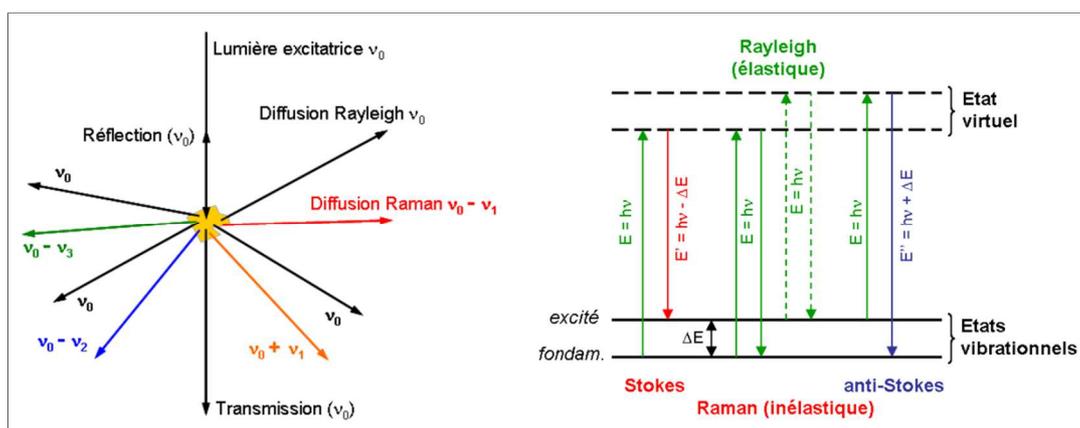
Les analyses SPX ont été effectuées sur des échantillons en poudre à l'aide d'un spectromètre SPX Kratos Axis Ultra DLD du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université de Lorraine à Nancy, France. La puissance de fonctionnement est de 120 W (8 mA et 15 kV). La source de rayons X est monochromatisée sur la raie  $K\alpha$  de l'aluminium, soit une énergie de 1486,6 eV. Les spectres sont enregistrés avec un angle de take-off de  $90^\circ$  (angle d'éjection des électrons par rapport à la surface de l'échantillon). La surface analysée est de  $700 \times 300 \mu\text{m}$ . Le spectre global a pour paramètres 1.0 eV et 160 eV. Les spectres à haute résolution ont 0,1 eV et un "analyze pass energy" de 20 eV pour le carbone et l'oxygène de 0,05 eV. Le mode hybride est employé dans chaque cas (Lentille magnétique et électrostatique). Le neutraliseur de charge est utilisé car les échantillons sont isolants. Le carbone de contamination atmosphérique fait office de référence et les liaisons C-C et C-H sont placées à 284,6 eV.

### 2-2-3-3- Spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir Chandrashekhara Venkata Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible, environ 1 photon sur 1 million (0,0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence, effet Raman. En 1930, C.V. Raman et L. Mandelstam, ont reçu le prix Nobel de physique pour cette découverte.

#### 2-2-3-3-1- Principe

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par un rayonnement électromagnétique. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux (**Figure. 2.12**). Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée (Demtröder, 1996; Ferraro *et al.*, 2003).



**Figure 2.12 :** Diffusion de la radiation incidente et échanges d’énergie en diffusion Raman. (Gilbert, 2005).

### 2-2-3-3-2- Sources du laser

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence connue et stable. Il existe des sources laser dans l’ultraviolet (UV), le violet et le proche infrarouge (NIR). La longueur d’onde du laser est choisie en fonction de la nature de l’échantillon et du but de l’analyse. Les spectromètres Raman peuvent être équipés d’un ou plusieurs lasers fournissant les radiations de différentes longueurs d’onde (**Tableau 2.7**) (Maslova, 2014).

**Tableau 2.7 :** Différentes sources de laser d’un spectromètre Raman. (Maslova, 2014).

Domaine	Longueur d’onde (nm)	Source / Couleur
Visible	457	Ar <sup>+</sup> / bleu-violet
	488	Ar <sup>+</sup> / bleu
	514	Ar <sup>+</sup> / vert
	531	Kr <sup>+</sup> / vert
	633	He : Ne / rouge
	647	Kr <sup>+</sup> / rouge
Proche infrarouge	785	Diode laser (InGaAs)
	720-1000	Ti : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cw)
	1064	Nd : YAG

### 2-2-3-3-3- Diffusion de la lumière

Lorsqu’un échantillon est excité par un rayonnement électromagnétique monochromatique de fréquence  $\bar{\nu}_0$ , la majeure partie de l’intensité lumineuse à la sortie de l’échantillon dans la direction de propagation du rayon incident est récupérée, c’est le rayonnement transmis. Une petite partie de la lumière (1 à 5% selon l’indice de l’échantillon) retourne dans la direction du rayon incident, c’est le rayonnement réfléchi. Enfin, une faible partie de l’énergie lumineuse se retrouve sous forme de rayonnement diffusé dans tout l’espace. Ce phénomène de diffusion de la lumière est connu depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, notamment

à travers la loi  $\lambda^{-4}$  de Lord Rayleigh en 1871 ([Session d'initiation aux spectroscopies infrarouge et Raman, 1988](#)).

Une analyse spectrale de la lumière diffusée à l'aide d'un monochromateur montre que la majeure partie de la lumière diffusée possède la même fréquence que la lumière incidente, mais qu'en plus une très faible quantité de rayonnement est diffusée à des fréquences différentes de  $\bar{\nu}_0$  de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  fois l'intensité incidente ([Session d'initiation aux spectroscopies infrarouge et Raman, 1988](#)).

Les fréquences émises  $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots, \bar{\nu}_i$  ne sont pas caractéristiques de l'échantillon puisqu'elles dépendent aussi de la fréquence du rayon excitateur. Par ailleurs, la différence entre les longueurs d'onde émise et excitatrice  $\Delta\bar{\nu}_i = |\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i|$ , appelée déplacement Raman, est reliée aux propriétés moléculaires du composé étudié. Le spectre diffusé est symétrique en fréquence par rapport à la raie excitatrice, il y a une raie  $-\Delta\bar{\nu}_i$  correspondant à une raie  $+\Delta\bar{\nu}_i$ . Par contre, la symétrie en intensité n'existe pas, les raies  $+\Delta\bar{\nu}_i$  étant moins intenses que les raies  $-\Delta\bar{\nu}_i$  (**Figure. 2.10**) ([Session d'initiation aux spectroscopies infrarouge et Raman, 1988](#)).

#### ➤ Notion de tenseur de polarisabilité moléculaire

Toute molécule possède un certain nombre de propriétés telles que la masse moléculaire et le volume moléculaire. Il existe toutefois d'autres propriétés qui sont caractérisées à la fois par leur amplitude et par plusieurs directions. Il s'agit alors de grandeurs tensorielles de rang  $n$  où  $n$  est le nombre de directions qu'il convient de spécifier. Le cas le plus simple est celui des propriétés tensorielles de rang 1, appelées propriétés vectorielles. On représente habituellement une grandeur vectorielle par une lettre surmontée d'une flèche. On notera par  $\vec{P}$  le moment dipolaire induit. C'est un vecteur qui détermine les probabilités d'absorption ou d'émission lors de l'interaction entre une molécule et le champ électromagnétique.

En diffusion Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un faisceau électromagnétique excitateur. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

En spectroscopie de diffusion de la lumière (spectroscopie Raman), ce n'est plus un tenseur de rang 1 qui détermine les probabilités de transition mais plutôt un tenseur de rang 2 : la polarisabilité de transition. Une grandeur tensorielle de rang 2 est représentée par une lettre surmontée de deux flèches ; ainsi, on notera la polarisabilité par  $\overleftrightarrow{\alpha}$ .

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique, son nuage électronique se déplace relativement au noyau chargé positivement. La molécule présente donc un moment électrique dipolaire.

Dans le cas où le champ électrique est faible, le moment dipolaire induit  $\vec{P}$  est proportionnel au champ électrique  $\vec{E}$ .

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Si l'on projette sur les axes oxyz d'un trièdre direct, il vient :

$$\begin{pmatrix} \vec{P}_x \\ \vec{P}_y \\ \vec{P}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.2.6})$$

où  $\overleftrightarrow{\alpha}$  est le tenseur de polarisabilité de la molécule.

Sachant que la polarisabilité représente la déformation du nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Sachant également qu'un photon peut être considéré soit comme une particule, soit comme une onde. Soit  $\vec{E}$  le vecteur du champ électrique associé à l'onde électromagnétique du photon. La propagation d'un rayonnement incident monochromatique peut s'écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\bar{\nu}_0 t) \quad (\text{Eq.2.7})$$

où  $\vec{E}_0$  est l'amplitude du champ électrique, t le temps et  $\nu$  la fréquence du photon.

Lorsque ce photon interagit avec une molécule, le moment dipolaire qu'il induit oscille à la même fréquence  $\bar{\nu}_0$ . Ce moment dipolaire induit va émettre un photon à la même fréquence ( $\nu_0$ ), c'est la diffusion Rayleigh.

Pour chaque liaison moléculaire vibrant à une fréquence particulière  $\nu$ , on peut écrire :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\bar{\nu}t) \quad (\text{Eq.2.8})$$

Q représente la variation de la position du centre de masse de la molécule par rapport à la position d'équilibre (coordonnée normale de l'un des modes de vibration).

Le tenseur  $\overleftrightarrow{\alpha}$  est une propriété moléculaire de la géométrie de la molécule et varie avec les coordonnées normales de vibration Q.

Si les mouvements de la molécule entraînent une variation de la polarisabilité et si on suppose que ces variations sont de faible amplitude, alors on admet que le tenseur de polarisabilité dépend de la position des électrons qui tournent autour du noyau.

Si la position est caractérisée par la coordonnée Q, la position ne reste pas constante au cours du temps parce que la molécule vibre ; la variation du tenseur de polarisabilité se traduit donc par :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \quad (\text{Eq.2.9})$$

Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \vec{E} + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \vec{E} \quad (\text{Eq.2.10})$$

Il est fonction de la coordonnée normale. Le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement électromagnétique polychromatique :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\bar{\nu}_0 t) + \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \vec{E}_0 [\cos(2\pi\bar{\nu}_0 t) \cos(2\pi\bar{\nu} t)] \quad (\text{Eq.2.11})$$

Sachant que :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

Donc on peut réécrire l' équation 2.11

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\bar{\nu}_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})t + \cos 2\pi(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})t] \quad (\text{Eq.2.12})$$

Il ressort donc que pour un mode normal de vibration de fréquence  $\bar{\nu}$ , le dipôle induit donne naissance à trois émissions différentes ( $\bar{\nu}_0$ ;  $\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}$  et  $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}$ ). En outre, si la molécule excitée ne peut retrouver un état énergétique stable, sous l'action d'un photon  $h\bar{\nu}_0$ , alors trois types de diffusions sont possibles :

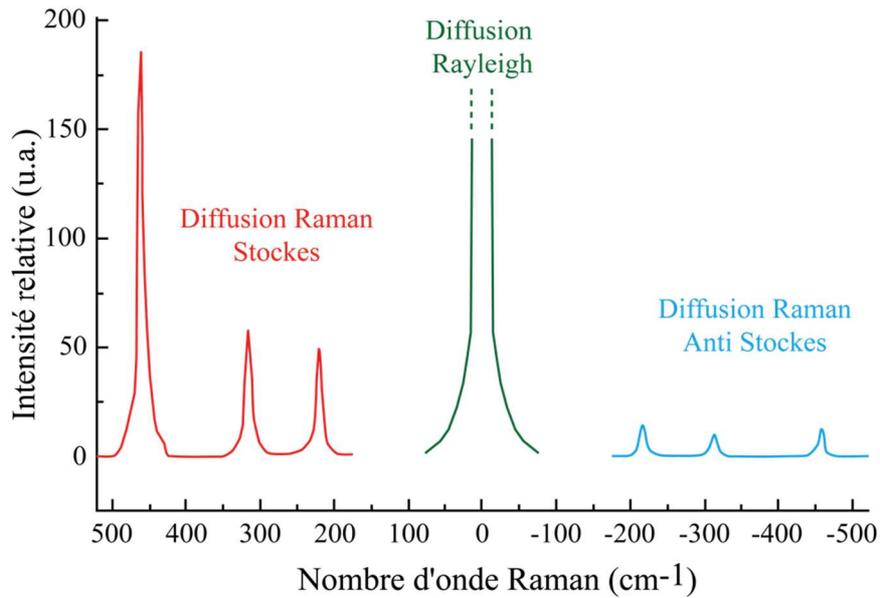
- retour au niveau initial par émission d'un photon  $h\bar{\nu}_0$  sans changement de fréquence par rapport à l'excitation ou diffusion Rayleigh ;
- retour à un niveau d'énergie supérieur en relâchant un photon  $h\bar{\nu}_1$  tel que :  $E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\bar{\nu}_0 - h\bar{\nu}_1$  avec  $h\bar{\nu}_1 < h\bar{\nu}_0$ , c'est la diffusion Raman Stokes ;
- retour à un niveau d'énergie inférieur en relâchant un photon  $h\bar{\nu}_2$  tel que  $E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\bar{\nu}_0 - h\bar{\nu}_2$  avec  $h\bar{\nu}_2 > h\bar{\nu}_0$ , c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Il apparait donc ici la symétrie en fréquence de la diffusion Raman, puisque le déplacement Raman  $\Delta\bar{\nu}$  peut être exprimé par l'expression suivante ([Session d'initiation aux spectroscopies infrarouge et Raman, 1988](#)) :

$$|\Delta\bar{\nu}| = |\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_1| = |\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_0|.$$

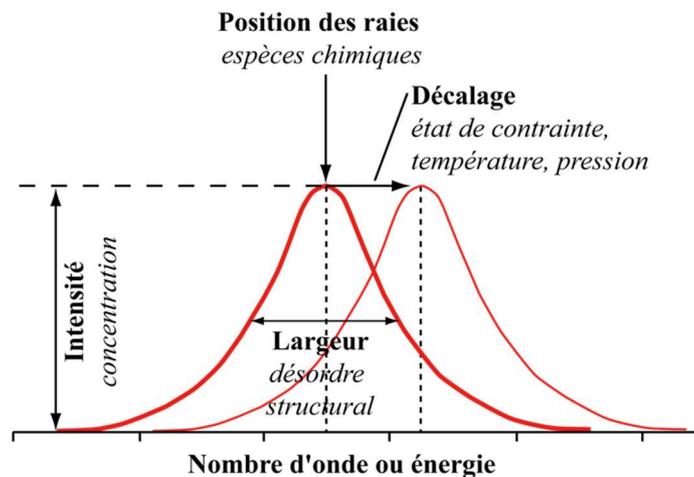
#### 2-2-3-3-4- Structure d'un spectre Raman

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh, en d'autres termes, la raie d'émission du laser employé pour la mesure (**Figure 2.13**).



**Figure 2.13 :** Différents types de diffusion. (Ferraro *et al.*, 2003).

Le spectre Raman à travers son intensité, sa largeur de bande ainsi que sa position de raie fournit des informations chimiques sur la nature des phases présentes et leur structure, et des informations physiques venant de l'état de contrainte mécanique, des gradients thermiques, etc (Colomban et Corset, 1999). La **figure 2.14** illustre la structure d'une raie Raman.



**Figure 2.14 :** Spectre Raman et différentes informations relatives. (Colomban, 2002).

➤ **Intensité d'un spectre Raman**

L'intensité d'un spectre Raman est fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, négative pour les raies anti-Stokes et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'ondes. Le nombre d'ondes  $\bar{\nu}$  est défini par la relation suivante (Maslova, 2014) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Eq.2.13})$$

avec  $\bar{\nu}$  : nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;  $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;  $\nu$  : fréquence de la radiation (Hz) et  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide.

L'intensité des raies situées du côté des plus faibles énergies (raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (raies anti-Stokes) d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice. Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux niveaux excités (Gilbert, 2005).

La dissymétrie en intensité vient du fait que les niveaux de départ sont différents (**Figure 2.13**). Selon la statistique de Maxwell-Boltzmann, leurs populations sont différentes. En effet, l'intensité de la transition  $i \rightarrow f$  est proportionnelle à la population  $N_i$  du niveau de départ  $i$  dont l'énergie est  $E_i$ , et l'intensité de la transition  $f \rightarrow i$  est proportionnelle à  $N_f$ . En écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux il vient :

$$\frac{\text{Intensités Stokes}}{\text{Intensités anti-Stokes}} = \frac{N_o \exp\left[-\frac{E_i - E_o}{kT}\right]}{N_o \exp\left[-\frac{E_f - E_o}{kT}\right]} = \exp\left[\frac{E_f - E_i}{kT}\right] \quad (\text{Eq.2.14})$$

$$\frac{I(-\Delta\bar{\nu})}{I(+\Delta\bar{\nu})} = \exp\left[\frac{h\Delta\bar{\nu}}{kT}\right] \quad (\text{Eq.2.15})$$

En tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en  $\lambda^{-4}$ ), on obtient l'équation 2.16, qui donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur correspondant à un mode de vibration dont le déplacement est  $\Delta\bar{\nu}$ . L'équation 2.15 montre donc que les raies anti-Stokes seront toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que  $\Delta\bar{\nu}$  devient important et/ou que la température s'abaisse. La mesure de leur rapport permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact des faisceaux laser.

$$\frac{I_{\text{Stokes}}(-\Delta\bar{\nu})}{I_{\text{anti-Stokes}}(+\Delta\bar{\nu})} = \left(\frac{\bar{\nu}_o - \Delta\bar{\nu}}{\bar{\nu}_o + \Delta\bar{\nu}}\right)^4 \exp\left[\frac{h\Delta\bar{\nu}}{kT}\right] \quad (\text{Eq.2.16})$$

Les spectres Raman toujours exprimés en termes de déplacements Raman, c'est-à-dire en différence de nombres d'onde de la raie Raman ( $\bar{\nu}_{\text{Raman}}$ ) par rapport à la raie laser excitatrice ( $\bar{\nu}_o$ ), et donc implicitement en différence d'énergie entre les niveaux concernés par la transition vibrationnelle, peuvent être aussi déterminés comme suit (Gilbert, 2005) :

$$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_o - \bar{\nu}_{\text{Raman}} = h^{-1} \cdot \Delta E \quad (\text{Eq.2.17})$$

où  $h$  est la constante de Planck.

Les spectres Raman se situent donc dans une région spectrale imposée par le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice. Cette particularité permet notamment de contourner la fluorescence qui est un phénomène local en variant la source du laser.

Suivant la théorie de Placzek, l'intensité d'une raie Raman diffusée à l'angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante (Gilbert, 2005) :

$$I = K \times \frac{(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_{\text{Raman}})^4}{\bar{\nu}_{\text{Raman}}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)} \times [45(\alpha'_s)^2 + 13(\alpha'_a)^2] \quad (\text{Eq.2.18})$$

où N est le nombre de molécules diffusantes,  $I_0$  l'intensité de la raie excitatrice,  $\alpha'_s$  et  $\alpha'_a$  sont les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

Ceci veut dire que l'intensité d'une raie Raman est :

- d'autant plus intense que la longueur d'onde de la raie d'excitation est courte ;
- proportionnelle à l'intensité de cette raie excitatrice ;
- proportionnelle au nombre de molécules diffusantes, vues par le spectromètre ;
- proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité produite lors de la variation.

#### ➤ Position et largeur à mi-hauteur de la raie Raman

La position de raie  $\omega_c$  est due à la fréquence vibrationnelle d'une molécule isolée ou de l'interaction avec l'environnement. En cas de contraintes externes (température, pression, ...) la raie correspondante change sa position de  $\Delta\omega$ . La position de raie est liée à l'espèce chimique analysée.

Quant à la largeur de la raie, elle est en principe rapportée comme la largeur totale à mi-hauteur, et reliée au degré de perfection de la structure du matériau. Plus il y a de défauts, plus ce paramètre augmente. La largeur des raies est très souvent moins exploitée en spectrométrie, pourtant elle est très riche en contenu d'information. En effet, toutes les dynamiques (pertes de mouvement et d'énergie) affectent la largeur des raies et nombreuses théories expliquent l'influence des différents environnements sur ce paramètre. La largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de vie effectif  $\tau$ . Les pertes rapides ( $\tau$  court) d'excitation aboutissent aux pics larges, par contre les  $\tau$  longs fournissent des pics étroits. Les collisions entre molécules peuvent aussi augmenter les taux de pertes en énergie et conduire à l'élargissement des pics (Maslova, 2014).

Selon la théorie de la diffusion Raman, le phénomène résulte du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées que celles rencontrées en spectroscopie infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge pour une molécule donnée présentent donc de grandes analogies : il y a cependant suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman pour rendre les techniques complémentaires plutôt que compétitives. La comparaison des activités infrarouge et Raman des molécules possédant un centre de symétrie montre que les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman, et vice versa. Il s'agit d'une règle appelée souvent « règle

d'exclusion mutuelle » et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques (Gilbert, 2005).

#### 2-2-3-3-5- Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman aussi appelée ‘l'autre technique vibrationnelle’ est une technique spécifique et non destructive qui conduit à une information moléculaire. La spectroscopie Raman présente les avantages suivants :

- peu de préparation de l'échantillon pour l'analyse ;
- faible quantité d'échantillon ;
- non destructive ;
- rapide et facile en mettre en œuvre ;
- études des solutions aqueuses possibles ;
- indépendante de la longueur d'onde excitatrice ;
- mesure *in-situ* possible.

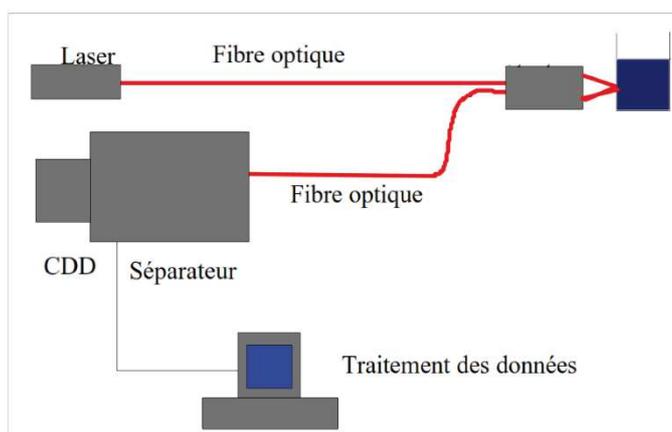
Malgré l'efficacité de la spectroscopie Raman classique pour de nombreux matériaux, quelques limitations existent (McCreery, 2005; Turrell et Corset, 1996). Comme limites ou inconvénients, la spectroscopie Raman peut entraîner des réactions photochimiques, une décomposition par échauffement. La fluorescence ou la présence d'impureté obscurcissent significativement le signal Raman. Le Raman ne permet pas d'analyser les matériaux :

- opaques : absorbent la lumière monochromatique sans produire de décalage Raman ;
- très fluorescents (impuretés, ...) : obscurcissent significativement le signal Raman ;
- à fort caractère métallique : ne monte aucun signal Raman ;
- à forte absorption dans le visible ;
- à forte réflectivité ;
- à très mauvaise qualité cristalline.

En fait, ces matériaux ont une tendance à présenter une instabilité thermique à la source d'excitation laser. Cependant, afin de surmonter ces limites des moyens spéciaux sont employés pour modifier la spectrométrie Raman classique. Il s'agit notamment de Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) avec un facteur d'augmentation de  $10^6$  et de Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS) avec un facteur pouvant atteindre  $10^{14}$  lorsque le processus fait intervenir un chromophore (Schlücker, 2011; Smith et Dent, 2005).

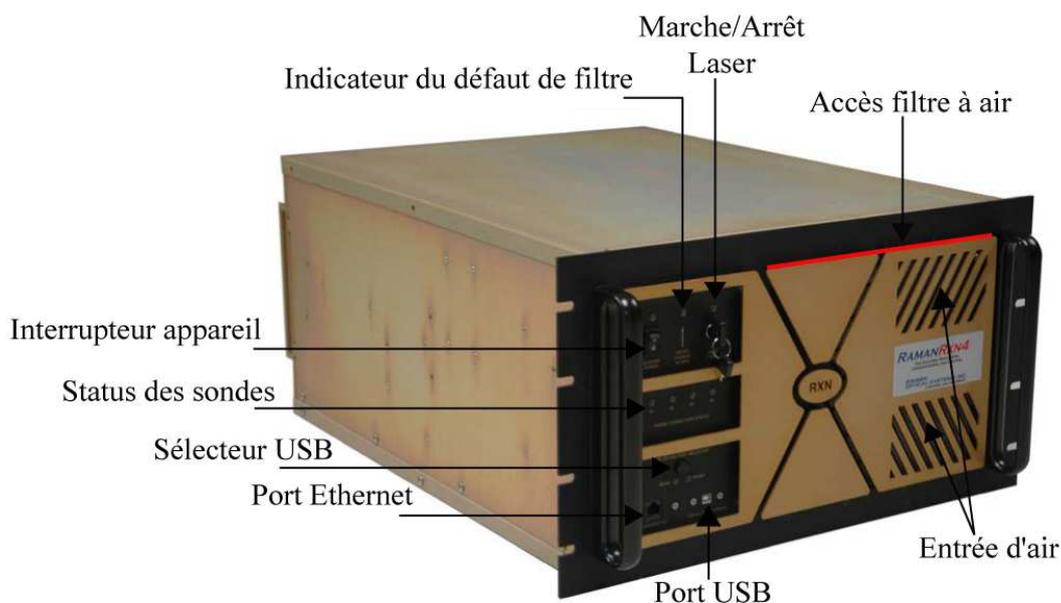
### 2-2-3-3-6- Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman est constitué d'une source laser puissante, conduit dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser. Les lumières diffusées sont recueillies par un capteur, puis acheminées via une fibre optique jusqu'au séparateur qui permet de sélectionner les longueurs d'ondes. Couplé à un détecteur CDD, celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui seront traitées informatiquement (**Figure 2.15**).

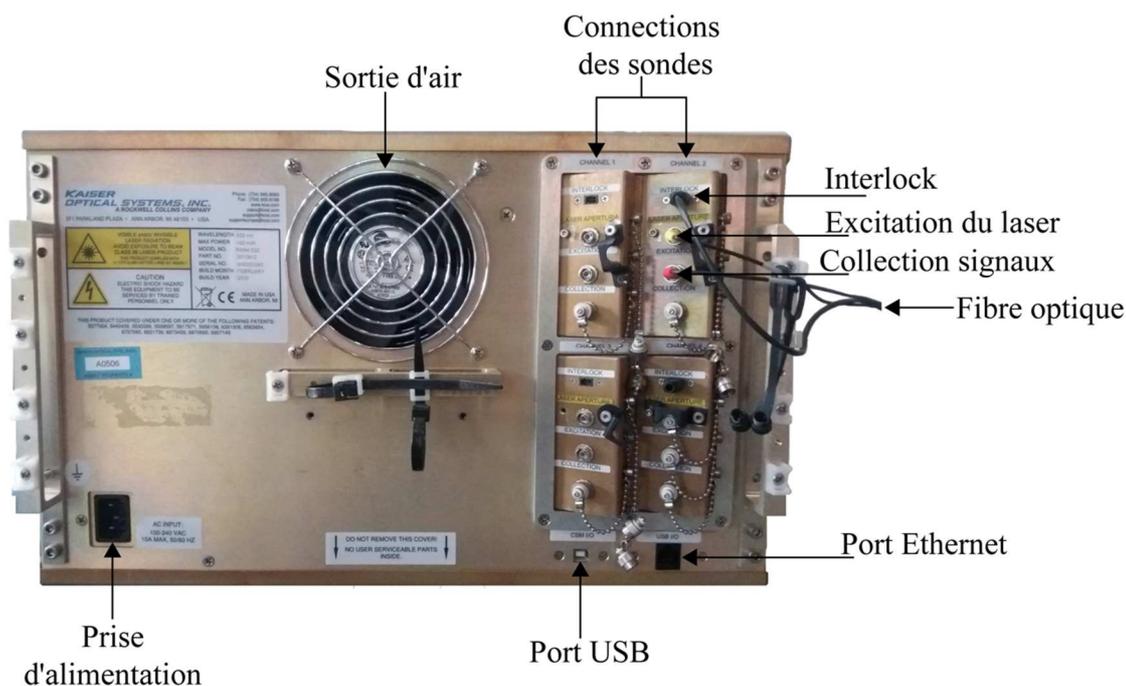


**Figure 2.15** : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman utilisé dans ce travail est un spectromètre Kaiser RXN4 fabriqué par la société Kaiser Optical Systems. Le Kaiser RXN4 est équipé d'un laser opérant à 532 nm (visible vert) à 100 mV (Invictus™ Frequency Doubled Nd : YAG Laser). Une tête MR-probe-532 est reliée au spectromètre par une fibre optique de 5 m et objectif longue focale 50\* (Olympus). L'appareil dispose de 4 têtes de mesure en séquentiel (**Figures 2.16 et 2.17**).



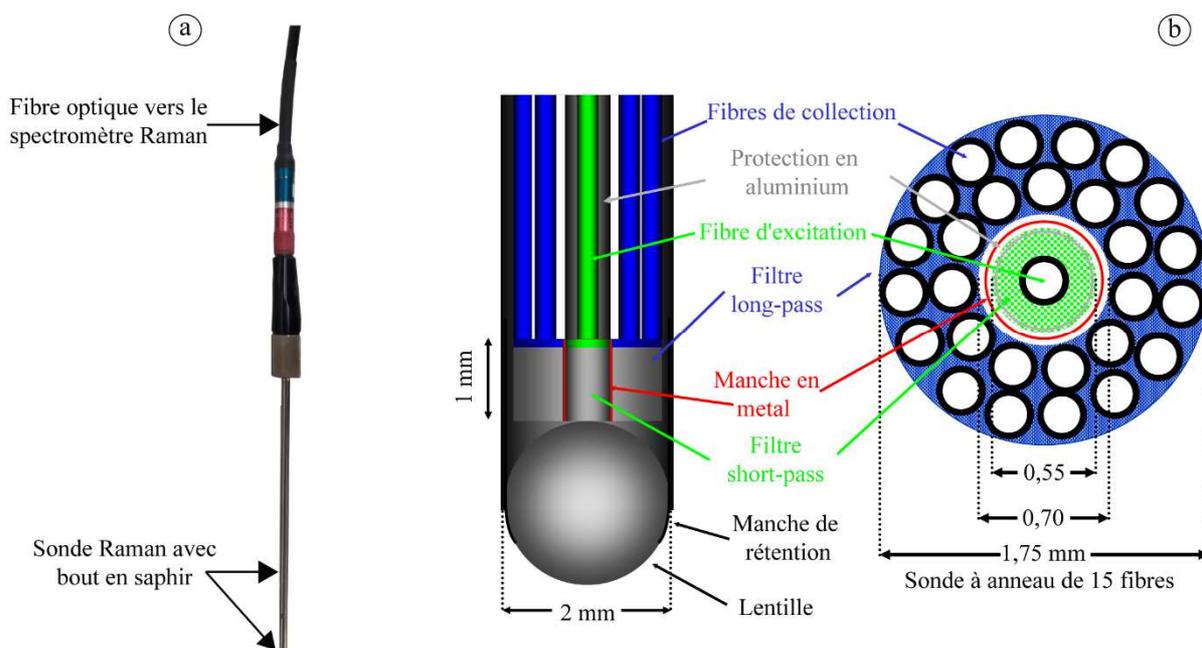
**Figure 2.16** : Description du spectromètre Raman RXN4 (face avant).



**Figure 2.17** : Description du spectromètre Raman RXN4 (face arrière).

Les spectres sont enregistrés entre  $150$  et  $4325\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $5\text{ cm}^{-1}$  grâce à un système de dispersion particulier (réseau holographique Holoplex). L'acquisition de spectres se fait via une caméra CDD de 1024 pixels. Les spectres ont été traités avec le logiciel iC Raman V4.1 (collaboration KAISER METTLER TOLEDO).

Les **figures 2.18a et 2.18b** illustrent la description de la sonde et de la fibre Raman respectivement.



**Figure 2.18** : Description sonde Raman RXN4 (a) et fibre optique Raman (b). (Motz *et al.*, 2004).

Le spectromètre Raman RXN4 est transportable et peut être équipé de sonde immergée (une petite et une grande à courte portée) et aussi d'objectif ou sonde sans contact (2 et 6 cm de focale).

Le spectromètre Raman RXN4 présente les limites suivantes :

- la fibre optique diminue un peu le signal Raman ;
- les objectifs et les sondes ont leur propre signal qui se superpose à celui de l'échantillon (saphir) ;
- fragilité de la fibre optique ;
- travail dans l'obscurité ;
- effet boîte noire du RXN4 : ouverture de fente fixe, réseau fixe (150 à 4325  $\text{cm}^{-1}$ ).

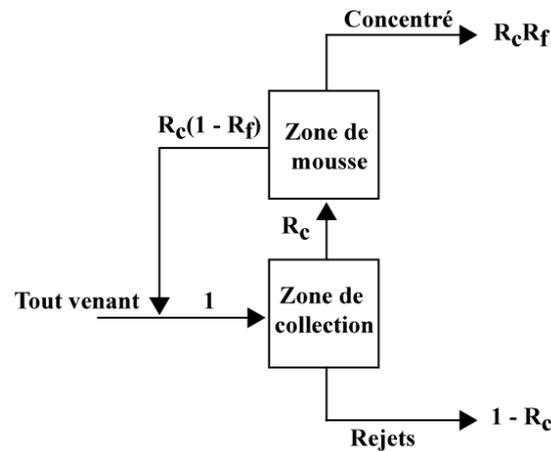
Dans ce travail, le temps d'exposition pour la calcite et la fluorapatite étaient respectivement de 3 à 5 secondes et 10 à 20 secondes.

#### **2-2-4- Flottation**

La flottation est un procédé de séparation solide-solide, solide-liquide ou liquide-liquide, mettant à profit les différences existant entre les propriétés superficielles des solides et liquides dans une solution aqueuse en présence d'air (Blazy et Jdid, 2000).

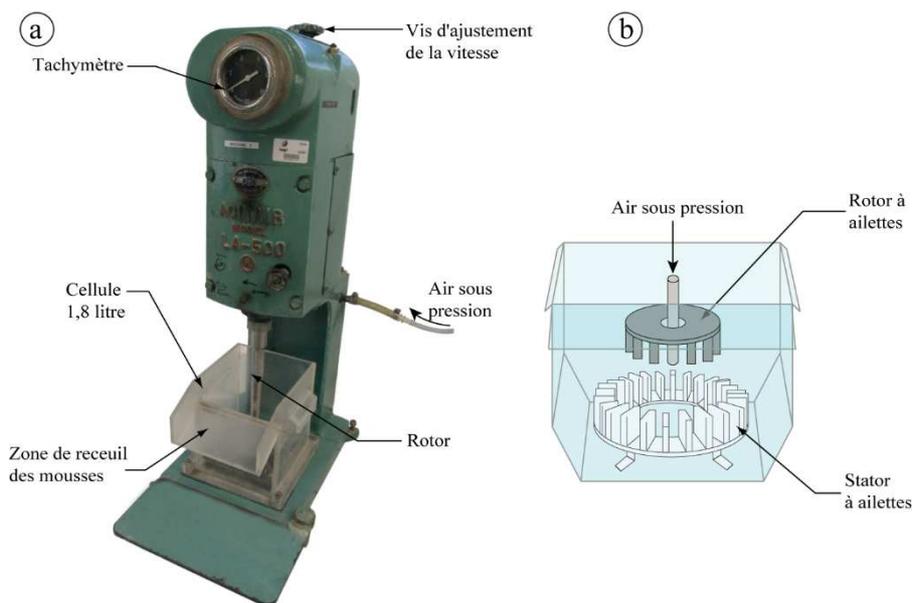
Le processus de flottation est fondé sur les contrastes d'hydrophobie entre les minéraux à séparer. Les particules hydrophobes sont captées par les bulles d'air, entraînées jusqu'à la partie supérieure de la pulpe à l'intérieur de la mousse, laquelle est récupérée par débordement. C'est donc le résultat d'interactions entre particules et bulles (Tao, 2005). Le processus de flottation comprend deux zones distinctes (**Figure 2.19**) :

- la zone de collection : zone où ont lieu les contacts entre les particules et les bulles ;
- la zone des mousses ou d'épuration : située au-dessus de la zone de collision, elle correspond à la zone où les particules entraînées se détachent de la mousse, puis sont récupérées comme produits flottés. Toutefois, quelques particules entraînées se détachent et retombent dans la zone de collection (Dobby et Finch, 1986).



**Figure 2.19** : Différentes zones dans un processus de flottation. (Falutsu et Dobby, 1989).

Les tests de flottation ont été effectués dans une machine à agitation mécanique de type Agitair LA-500 dans une cellule de 1,7 litre en volume (**Figure 2.20**).



**Figure 2.20** : Machine de flottation Agitair LA-500 (a) ; Schéma descriptif de la cellule de flottation Agitair (b) modifiée d'après (Barbery, 1984).

La cellule de flottation Agitair LA-500 est équipée d'un injecteur indépendant fait d'un disque horizontal muni de broches cylindriques s'étendant depuis le fond et tournant dans un système de chicane stationnaires (Fuerstenau et Somasundaran, 2003). L'air est soufflé dans la pulpe à travers une colonne perforée environnant le dispositif d'injection, et divisant le flux en fines bulles d'1 mm ou moins de diamètre, selon la vitesse recommandée par le constructeur (Gorain *et al.*, 1995). Selon Dreyer (1976), les principales caractéristiques des cellules de flottation Agitair sont l'action promotrice de l'écume en

flux continu, l'utilisation d'injecteurs de grand diamètre permettant de moindres vitesses, l'utilisation de zones de jonction pour rompre le flux de pulpe, l'ajout de réactifs et la maîtrise du niveau de pulpe.

Les essais de flottation ont été effectués sur une fraction granulaire [+20 ; -149]  $\mu\text{m}$ , leurs résultats sont présentés dans le **chapitre 6**. Pour chaque essai, une pulpe à 66% solide contenant 300 g d'échantillon a été agitée à 1100 tours/min pendant 10 minutes. Cette durée de 10 minutes correspond au temps global de conditionnement après ajout des différents réactifs de flottation. Cette étape de conditionnement a été suivie par celle de la flottation avec un débit d'air de 50 L/h et sous une agitation de 900 tours/min. Les produits flottés ont été collectés pendant 3 à 5 minutes. Les produits non flottés ont été d'abord décantés dans la cellule puis récupérés dans des plateaux en inox. Tous les produits de flottation ont ensuite été séchés à l'étuve à 90 °C pendant une nuit. Les flowsheets de flottation utilisés sont illustrés au **chapitre 6**.

Le pH à chaque étape de la flottation a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre WTW pH 170, étalonné avec des solutions tampon de pH 4,0 7,0 et 10,0. Ce pH-mètre qui sert aussi de dosimètre a été utilisé pour fixer le pH de conditionnement ou de flottation à des valeurs choisies. Pour ce faire, le pH-mètre est relié à une pompe qui injecte la solution de régulation du pH dans la cellule lorsque la limite (inférieure et/ou supérieure) préalablement fixée est dépassée.

### **Réactifs de flottation utilisés**

Deux collecteurs anioniques (UL01) et (UL03), tous à base de différentes proportions d'acide gras avec un additif non ionique ont été utilisés pour flotter respectivement les carbonates et les phosphates. Les silicates ont été flottés avec du Noramac (amine). De l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) avec plus de 85% de pureté du fabricant Aldrich a été utilisé comme déprimant des phosphates. Les minéraux silicatés de la gangue ont été déprimés avec le silicate de sodium (VWR BDH Prolabo) ayant un ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 3,33. Du carbonate de sodium (VWR BDH Prolabo) avec 99% de pureté a servi comme régulateur de pH. Du fuel domestique a été employé comme co-collecteur des grosses particules. De l'Aerofroth 65 a aussi été ajouté comme moussant. Les dilutions effectuées à partir de ces concentrés de réactifs ont été faites avec de l'eau déminéralisée.

### **2-3- Protocole de mise en solution des minéraux et mesures *in-situ* et *ex-situ* par spectroscopie Raman**

Ce protocole expérimental a été établi pour suivre à l'aide du spectromètre Raman toutes les transformations de phase qui peuvent s'opérer durant la solubilisation de la calcite et de la fluorapatite dans une solution aqueuse d'acide phosphorique. Selon le type de mesure réalisé à l'aide du spectromètre Raman, le protocole comprend deux parties :

➤ **Première partie : mesure *in-situ***

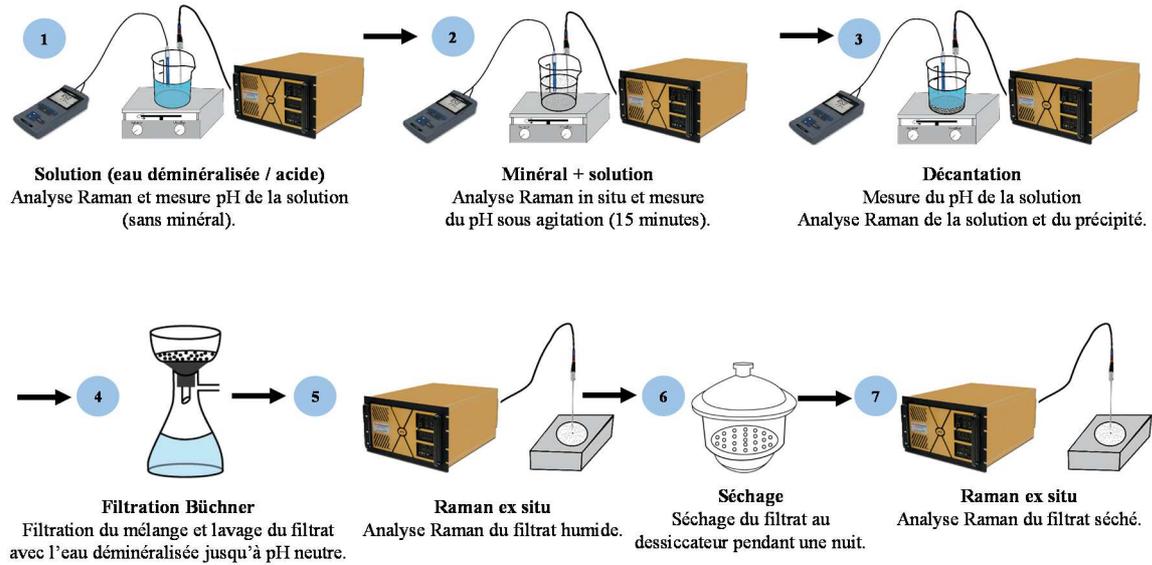
Cette première partie consiste à ajouter une quantité donnée du minéral dans une solution d'acide phosphorique de concentration comprise entre  $10^{-3}$  et 1 mol/L, puis d'agiter le mélange pendant une durée définie. Au cours de cette étape, la sonde Raman immergée dans le mélange minéral-acide permet de suivre instantanément l'apparition et la disparition des phases minérales. L'évolution du pH est aussi révélée de façon continue et à intervalle régulier, jusqu'à la fin de l'essai. Cette première partie est la plus importante, car le but est d'analyser en temps réel toutes les interactions entre le minéral et la solution.

➤ **Seconde partie : mesure *ex-situ***

Après écoulement de la durée de contact fixée, la mesure *ex-situ* avec le spectromètre Raman est effectuée sur les phases liquide et solide, avec pour objectif, d'examiner toutes les transformations éventuelles de phase qui pourraient s'effectuer d'une étape à une autre du protocole expérimental.

Les différentes étapes du dispositif expérimental sont indiquées ci-dessous et schématisées dans la **figure 2.21**.

- Mettre un bécher de 300 mL contenant 100 mL de solution (eau déminéralisée / solution d'acide phosphorique) ;
- Installer les sondes du Raman et du pH-mètre et mettre en agitation sur agitateur magnétique (300 tours/min) ;
- Rélever le pH et lancer la mesure avec spectromètre Raman sans minéral ;
- Ajouter 3 g du minéral pur de granularité [+20 – 100]  $\mu\text{m}$  aux 100 mL contenues dans le bécher et laisser le mélange en agitation ;
- Relever le pH de la pulpe (chaque minute) et laisser l'analyse Raman se poursuivre ;
- Après 15 minutes de contact, arrêter l'agitation, mettre en pause l'analyse Raman puis laisser décanter pendant deux à trois minutes ;
- Analyser à l'aide du spectromètre Raman la solution puis le solide décanté ;
- Filtrer le mélange à l'aide du filtre Büchner sur du papier Whatman (du papier Whatman n°54 avec 20  $\mu\text{m}$  de taille de pore a été utilisé) ;
- Sécher le résidu dans un dessiccateur pendant 24 h ;
- Analyser au spectromètre Raman le résidu séché.



**Figure 2.21** : Schéma descriptif du protocole expérimental de mise en solution et d'analyse Raman des minéraux.

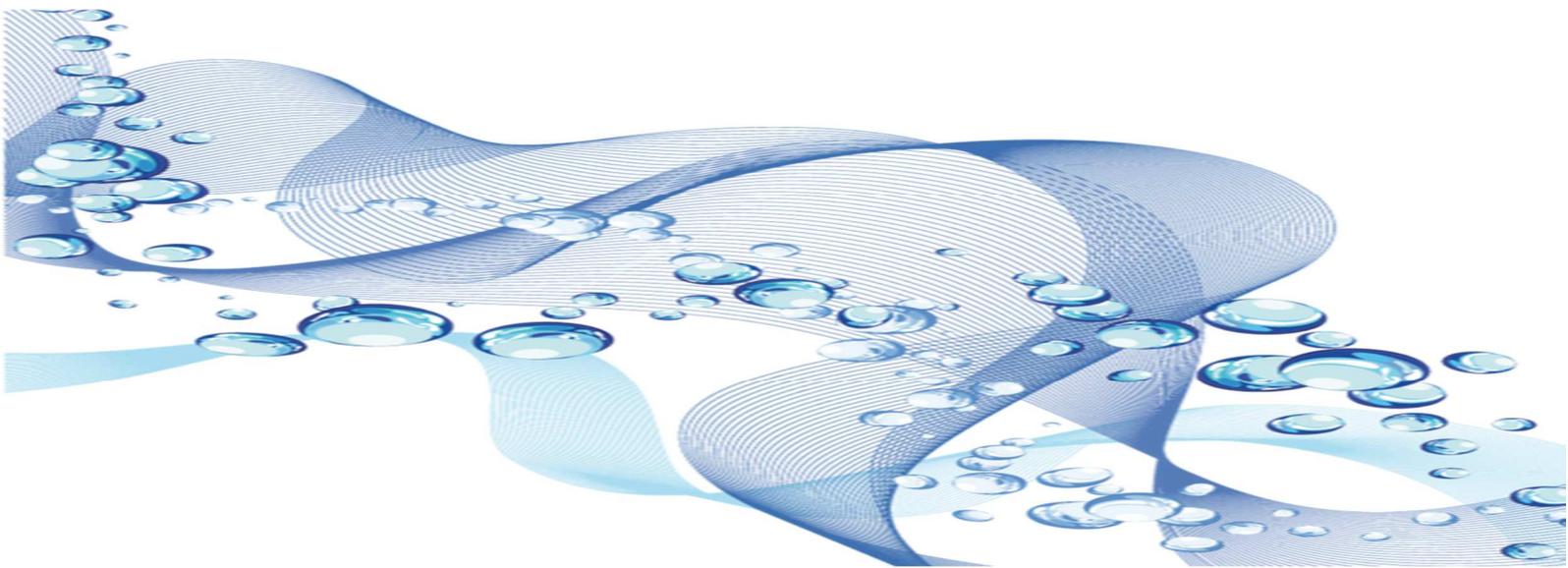
Après analyse au spectromètre Raman, les résidus secs, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par infrarouge, par spectroscopie photoélectrons X (SPX) et par microscopie électronique à balayage (MEB), dans le but de vérifier les résultats obtenus au spectromètre Raman.

---

## Chapitre 3

# Etude de la réactivité de la fluorapatite et de la calcite avec l'acide phosphorique

---



Les tests de réactivité de la fluorapatite et de la calcite ont été effectués dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique de  $10^{-3}$  à 1 M. Les pH correspondants aux solutions d'acide phosphorique préparées par dilution sont donnés dans le **tableau 3.1**.

**Tableau 3.1** : pH correspondant aux différentes concentrations des solutions de  $H_3PO_4$  utilisées.

$[H_3PO_4]$ M	0 (eau déminéralisée)	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	0,25	0,5	0,75	1
pH	6,0	3,0	2,2	1,5	1,2	1	0,8	0,7

### 3-1- Etude de la réactivité de la calcite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique

Cette étude de réactivité a été réalisée dans le but de comprendre l'influence de l'acide phosphorique sur la calcite dans les conditions de flottation de l'apatite à pH acide. Pour comprendre ce mécanisme, nous analyserons *in-situ* par spectroscopie Raman la dissolution de la calcite dans l'acide phosphorique pendant 15 minutes et *ex-situ* par spectroscopies Raman, infrarouge, photoélectronique des rayons-X, par DRX et MEB.

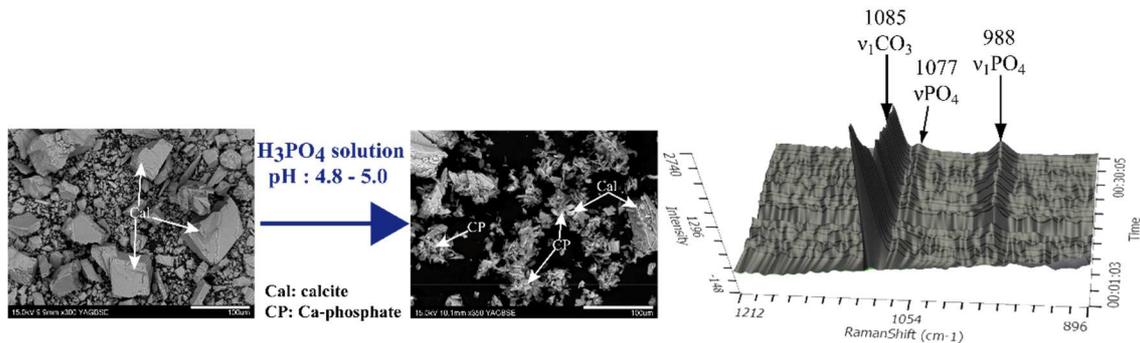
Cette étude fait l'objet d'une publication intitulée « **Solution and surface analyses of calcite reactivity in the presence of phosphoric acid** » par **L. O. Filippov\*** ; **O. B. Kaba** et **I. V. Filippova** qui sera soumise à Powder Technology.

#### 3-1-1- Résumé de l'article

Les traitements de la calcite de 0 à 1 M d'acide phosphorique et à pH fixé à 4,5 montrent la dissolution de la calcite et la formation d'une nouvelle phase de phosphate de calcium, identifiée comme une brushite ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ). Les spectres Raman et infrarouge montrent les pics caractéristiques des carbonates de la calcite et des pics phosphates dus à l'acide phosphorique et à la brushite néoformée. La disparition de la calcite est montrée par la diminution de l'intensité des pics Raman, dus aux vibrations  $\nu_1CO_3$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4CO_3$  à  $713\text{ cm}^{-1}$  et  $T(Ca, CO_3)$  à  $283\text{ cm}^{-1}$ . Cette disparition de la calcite est confirmée par la diminution de l'intensité des pics d'absorption infrarouge, attribués aux vibrations  $\nu_3CO_3$  entre  $2987$  et  $1402\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3CO_3$  à  $873$  et  $782\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_4CO_3$  à  $713\text{ cm}^{-1}$ . La formation de la brushite est montrée par l'apparition de la bande Raman à  $988\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations  $\nu_1PO_4$  à partir de  $10^{-1}$  M de l'acide phosphorique (correspondant au pH 1,5) (**Figure 3.1**).

Les spectres d'absorption infrarouge confirment la présence de la brushite par l'apparition des pics dus aux vibrations  $\nu PO_4$  dans la région spectrale  $1649 - 663\text{ cm}^{-1}$  ainsi que des bandes dues aux vibrations  $\nu OH$  à  $3450 - 3164\text{ cm}^{-1}$  et à la déformation angulaire de la molécule  $H_2O$  ( $\delta H_2O$ ) à  $2375$  et  $1216\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse DRX montre également les mêmes tendances avec la diminution de l'intensité des pics de la calcite à  $2\theta = \sim 34^\circ$  ( $d = 3,03\text{ \AA}$ ) et l'apparition des pics de la brushite à  $2\theta = \sim 13,7^\circ$  ( $d = 7,6\text{ \AA}$ ), à  $2\theta =$

$\sim 24^\circ$  ( $d = 4,4 \text{ \AA}$ ). Les analyses au MEB ont montré que les phosphates de calcium formés sur la calcite sont sous forme de particules en feuillets d'environ 273 nm d'épaisseur et 12  $\mu\text{m}$  de diamètre.



**Figure 3.1** : Photo MEB et spectre Raman *in-situ* (3D) de la calcite après traitement avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\nu\text{PO}_4$  à  $1077 \text{ cm}^{-1}$  dû au  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

La diminution de la consommation en protons avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique confirme ces changements à la surface de la calcite. La formation de ce phosphate de calcium réduit la dissolution de la calcite en formant une couche passive. En effet, ces résultats coïncident avec les travaux de [Somasundaran \*et al.\* \(1985\)](#) qui indiquent également la formation d'une couche de calcium de phosphate inhibitrice à la surface de la calcite après traitement avec de l'acide phosphorique. L'étude cinétique par spectroscopie Raman montre la formation du phosphate de calcium à partir de 2 minutes de contact avec l'acide phosphorique à pH fixé à 4,5.

En utilisant la spectroscopie Raman *in-situ* et *ex-situ* ainsi que la spectroscopie infrarouge, il a été montré qu'en traitant la calcite avec de l'acide phosphorique, du phosphate de calcium précipite à la surface de la calcite à partir de 2 minutes de contact. L'apparition de cette nouvelle phase coïncide avec (i) la diminution de l'intensité des pics (Raman et infrarouge) dus aux ions carbonates de la calcite, (ii) l'apparition de pics liés aux ions phosphate de la brushite et (iii) la baisse de la consommation en protons. Ceci montre que les ions carbonates et phosphates sont déterminants dans la réactivité de la calcite avec l'acide phosphorique.

### 3-1-2- Manuscrit

#### Solution and surface analyses of calcite reactivity in the presence of phosphoric acid

L. O. Filippov<sup>1,2\*</sup>, O. B. Kaba<sup>1</sup>, I. V. Filippova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, Laboratoire GeoRessources UMR 7359 CNRS, ENSG,  
2 rue du Doyen Roubault, TSA 70605, F54518 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

<sup>2</sup>University of sciences and technology MISIS, 4 Leninsky prospekt, 117049 Moscow, Russia

## Abstract

The reactivity of calcite in phosphoric acid solutions of concentrations between 0 and 1 M was monitored during 15 minutes with complementary *in-situ* and *ex-situ* analytical techniques of Raman and infrared spectroscopies, and XRD and SEM. The Raman and infrared spectra show the characteristic carbonate peaks of calcite and phosphate peaks attributed to phosphoric acid and to a new phosphate phase which intensity decreases and increases, respectively with increasing phosphoric acid concentration and reaction time. A similar trend was observed with increasing acid concentration in the XRD analysis of calcite which also revealed that this new phosphate phase is dicalcium phosphate dihydrate or brushite. Fine sheets of calcium phosphate particles were observed by SEM analysis covering the calcite particles at a high phosphoric acid concentration. These changes on the calcite surface were compared to the consumption of protons by the calcite pulp with increasing phosphoric acid concentration.

**Keywords:** calcite reactivity; calcite dissolution; phosphoric acid; Raman and infrared spectroscopies; XRD and SEM analyses.

## 1. Introduction

The reactivity of calcium carbonate and phosphate materials has received considerable attention because of the abundance of these materials in the environment, their importance in the living organism and their wide range applications in the industry (Abouzeid, 2008; Abu-Eishah *et al.*, 1991; Reeder, 1983; Sayilgan and Arol, 2004). The reactivity of calcium carbonate and phosphate minerals in solution, including their dissolution, is also a key factor for a successful separation of these minerals by flotation (Abouzeid and El-Jallad, 1980; El-Jallad *et al.*, 1980). The crystal structure and the presence of impurities in these sparingly soluble minerals (eg., calcite and apatite) have been found to affect their dissolution and reactivity (Baig *et al.*, 1996; Meyer, 1984). Dissolution of ions from these different minerals, followed by their interaction in solution, and their indiscriminate adsorption/precipitation on the surface of all minerals present in the ore have resulted in a poor separation of these minerals by flotation (Filippov *et al.*, 2012; Gharabaghi *et al.*, 2007; Somasundaran and Zhang, 1999). Thompson and Pownall (Thompson and Pownall, 1989) proposed that the formation of a new surface phase modifies the physical and electrical properties of the calcite surface. Numerous investigations devoted to the dissolution of calcite in acidic media can be found in the literature (Klasa *et al.*, 2013; Perassi and Borgnino, 2014; Somasundaran and Agar, 1967; Wilkins *et al.*, 2001). Their results indicate the formation of a passivation layer on the calcite surface which is associated to a decrease in calcite dissolution. This phenomenon has been observed for other minerals, such as chalcopryrite where its leaching is significantly reduced as a result of passivation of its surface with formation of a layer of polysulfide/elemental sulphur and/or precipitation of jarosite (Harmer *et al.*, 2006). The nature of this layer depends on the type and strength of the acid used for the dissolution (e.g. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,

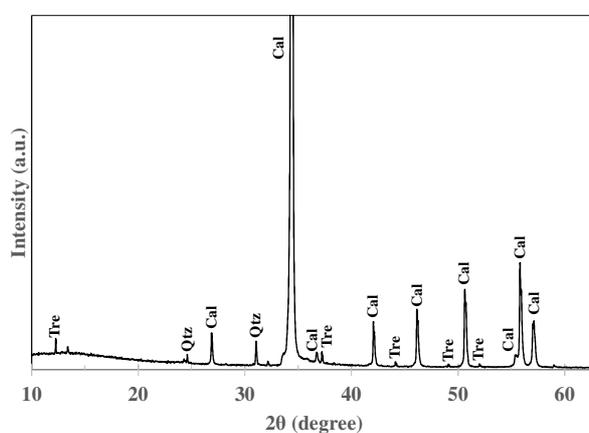
$C_2H_2O_4$ ,  $H_2SiF_6$ , HF, tannic acid). Among these acids, phosphoric acid is the most used for the separation of carbonate minerals (calcite, dolomite) from phosphate by reverse flotation, mainly in acidic flotation (Abdel-Khalek, 2000; Zhang *et al.*, 2007). The reaction between calcite and phosphoric acid gives essentially Ca-phosphate compounds as products (e.g., dicalcium phosphate dihydrate,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ; dicalcium phosphate anhydrous,  $CaHPO_4$ ; octacalcium phosphate,  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ ; tricalcium phosphate,  $Ca_3(PO_4)_2$ ; amorphous calcium phosphate ( $Ca_9(PO_4)_6 \cdot xH_2O$ ); hydroxyapatite,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) which have all different structures, compositions, solubilities and stabilities (Tung, 1998). Several studies (Cole *et al.*, 1953; Perassi and Borgnino, 2014) have suggested that the initial uptake of phosphate onto calcite occurs via chemisorption, which is then followed by a slow transformation of amorphous calcium phosphate to crystalline apatite. The formation of a protection coating on the calcite surface through pretreatment is aimed at reducing the reactivity of calcite (Mihajlović *et al.*, 2013; Wilkins *et al.*, 2001).

Although the reactivity and dissolution of calcite in phosphoric acid solution has been largely investigated there is still a lack of understanding about the exact species formed at the calcite surface, especially at low phosphoric acid concentrations, and its kinetic of formation. Therefore, in the present study, the reactivity of calcite in the presence of phosphoric acid and the species formed at its surface were measured with complementary analytical techniques as a function of reaction time and acid concentration. In particular, Raman spectroscopy was used to measure *in-situ* the kinetic of the reaction between calcite and phosphoric acid.

## 2. Materials and experimental procedure

### 2.1. Materials

The calcite sample used in this investigation is from Madagascar. Its chemical and mineralogical compositions were determined to check its purity. The XRD analysis shows that the sample is relatively pure and does not contain other minerals in significant proportion except for a small amount of quartz and tremolite (Fig.1).



**Fig. 1.** XRD patterns of calcite (Cal: calcite; Tre: tremolite; Qtz: quartz).

The chemical analysis in **Table 1** reveals the presence of Mg which can be attributed to tremolite (Fig. 1) or the substitution of Ca by Mg in the calcite structure. Its BET surface area is 0.6 m<sup>2</sup>/g. Phosphoric acid from Aldrich (high grade purity) was used in the experiments.

**Table 1.** Chemical analysis of calcite by (top) ICP-OES and (bottom) ICP-MS.

Oxides	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	F	LOI
%	55.16	-	-	0.29	0.06	0.05	-	0.02	-	-	-	41.9
Elements	Ba	Ce	Cr	La	Nb	Rb	Sn	Sr	Th	Zn	Zr	
ppm	1.8	0.4	-	0.3	0.1	0.8	1.4	101	0.1	-	0.9	

## 2.2. Analytical methods

The pH of the solution was measured with a pH meter, pH 3110 WTW model (calibrated with standard solutions of pH 4.01, 7.0 and 10.0) while a pH monitor, pH 170 WTW model, was used to keep the pH at constant values with addition of concentrated solutions of phosphoric acid.

The mineralogical composition of calcite was determined with a Bruker D8 instrument using CoK $\alpha$  radiation of wavelength 1.78026 Å. The chemical composition was determined using a Perkin Elmer Elan apparatus. An ICP-OES Icap 6500 with a radial torch Thermo was used for oxide component analysis and an ICP-MS X7 Thermo without pre-concentration of REE and U/Th was used for elemental analysis.

The particle morphology was observed using a HITACHI 500 SEM equipped with a Si-Li X-ray detector and a back scattered electron detector (KE Development).

The infrared spectra were measured using a spectrometer Bruker Equinox 55 (source GLOBAR SiC and MCT detector) equipped with a Harrick diffuse reflectance accessory. The Raman spectra were measured using a Kaiser (RXN4) spectrometer with a laser excitation wavelength of 532 nm and a fiber-optic Raman sampling probe for *in-situ* analysis. The probe with a head in sapphire produces Raman peaks at 377, 417, 447, 576 and 749 cm<sup>-1</sup>.

## 2.3. Experimental procedure

A sample of 3 g calcite in the particle size range 20 - 100  $\mu$ m was added to 100 ml of deionized water with a resistivity of 18 M $\Omega$  or phosphoric acid solutions at concentrations 0.001, 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 or 1 M and stirred at 200-300 rpm during 15 min. The pH of the solution and the Raman spectrum of the pulp were continuously recorded. At the end of the 15 min conditioning time, the pulp was filtered and dried in a desiccator for 24 hours at room temperature. The dry sample was then analysed by Raman

and IR spectroscopies, XRD and SEM. Raman spectra of calcite in solution were also measured as a function of time with continuous phosphoric acid addition to maintain the pH approximately constant at 4.6 ( $\pm 0.1$ ) during 15 minutes.

### 3. Results

#### 3.1. Change of solution pH with phosphoric acid addition

The changes of pH with time of a solution containing calcite in suspension at different concentrations of phosphoric acid are shown in Fig. 2a. Results show that the pH of the solution increases rapidly in the first 1-2 mins after addition of the mineral and then remains constant, slightly increases or slightly decreases. The change in pH, ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{15 \text{ min}} - \text{pH}_{t=0, \text{without mineral}}$ ), or consumption of protons by the calcite pulp, is reported in Fig. 2b. It increases with phosphoric acid concentration up to a maximum value at  $10^{-3}$  M acid, then slightly decreases up to  $10^{-1}$  M followed by a sharp decrease for higher acid concentrations. This is in contrast with the changes in pH measured in similar experiments using nitric acid instead of phosphoric acid in this study and those by [Somasundaran and Agar \(1967\)](#) where  $\Delta\text{pH}$  continues to increase with increasing acid concentration (Fig. 2b).

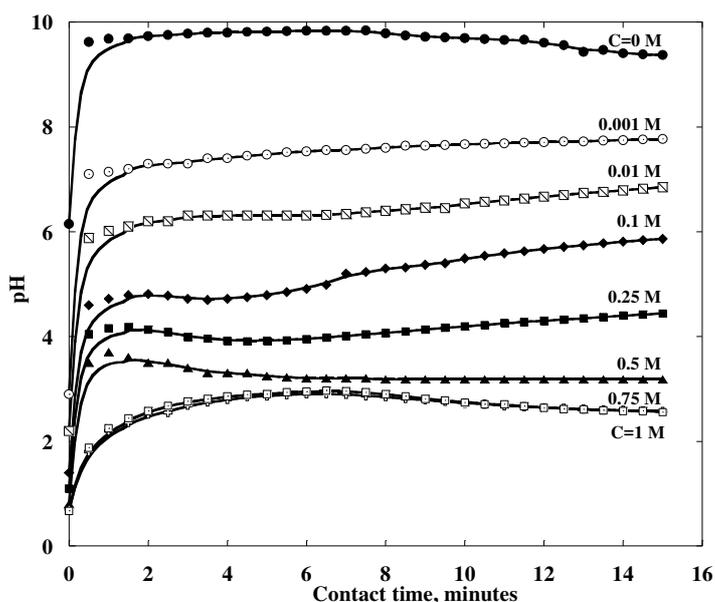
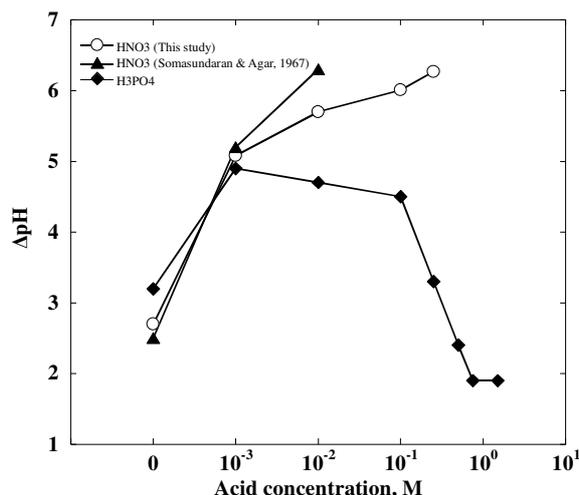


Fig. 2a. Change of calcite pulp solution pH with time at different concentrations (C) of phosphoric acid.



**Fig. 2b.** Change in pulp pH ( $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{t=15 \text{ min}} - \text{pH}_{t=0}$ , without mineral) for calcite as a function of nitric acid and phosphoric acid concentration.

These changes in solution pH following mineral addition are well known for semi-soluble minerals and have been associated in the case of calcite with the hydrolysis of carbonate and calcium ions in solution after their dissolution and at the surface to produce  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^+$ , respectively as in Eqs. 1 and 2 (Somasundaran and Agar, 1967).



The smaller change of pH after 2 min of contact of the solution with the mineral may be associated with the adsorption/precipitation of the hydrolysis products of Eq. 2 resulting in the slow diffusion of protons at the mineral-solution interface (Somasundaran and Agar, 1967). Although different mechanisms at the solid-liquid interface may be involved to explain the fast and slow changes in pH with time observed in Fig. 2a (Somasundaran and Agar, 1967), these changes may be simply related to the relatively large range of particle sizes of calcite used in this study with a faster dissolution of the finer particles and a slower dissolution of the coarser particles as reported in the literature (Fulmer *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2009).

It is interesting to compare the results obtained for calcite using nitric acid and those using phosphoric acid. Somasundaran and Agar (1967) found that the change of solution pH,  $\Delta\text{pH}$ , was related to calcite dissolution and it increased with nitric acid concentration although the final (equilibration) pH was invariably the same at approximately 8.2. This is certainly not the case using phosphoric acid where these pH changes and equilibrium pH (Figs. 2a and 2b) decrease at high phosphoric acid concentrations. This difference seems to indicate that the consumption of proton and calcite dissolution are reduced in the presence of phosphoric acid, which may be the result of a passivation of the mineral surface after the formation of calcium phosphate species at the surface or in solution followed by their

adsorption/precipitation, such as with ions species adsorption (Fredd and Fogler, 1998) or the precipitation of gypsum (Al-Fariss *et al.*, 1991), monetite (Somasundaran *et al.*, 1985) or calcium phosphate (Freeman and Rowell, 1981; Klasa *et al.*, 2013; Wilkins *et al.*, 2001).

### 3.2. Raman spectra of phosphoric acid in water

The Raman spectra of the solutions containing phosphoric acid (without mineral present) at various concentrations are shown in Fig. 3. Three peaks are present in the spectra which intensity increases with the phosphoric acid concentration: the major one occurs at  $890\text{ cm}^{-1}$  while the other two of weaker intensity are found at  $1075\text{ cm}^{-1}$  and  $1174\text{ cm}^{-1}$ . These peaks are only observed in solution of high phosphoric acid concentrations above  $0.1\text{ M}$ ; at lower concentrations these peaks are indistinguishable from the spectral background noise. These peaks correspond to  $\text{PO}_4$  symmetric vibrations (Brandão *et al.*, 2009).

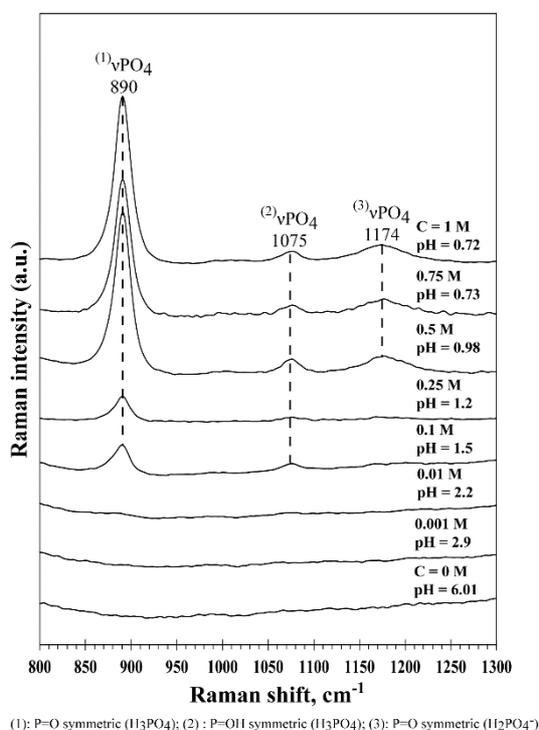


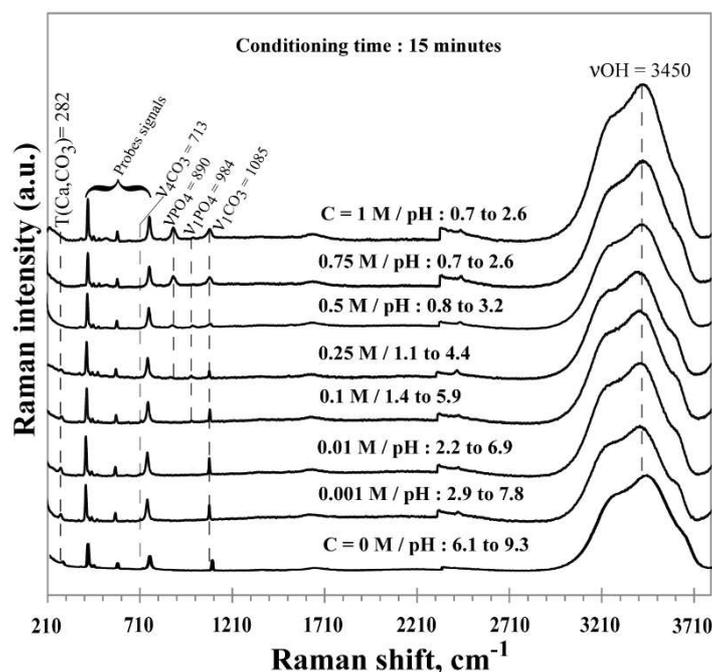
Fig. 3. Raman spectra of phosphoric acid in deionized water at different acid concentrations (C).

### 3.3. Raman spectroscopy analysis of calcite

#### 3.3.2 Raman spectra of calcite after 15 min of contact with phosphoric acid

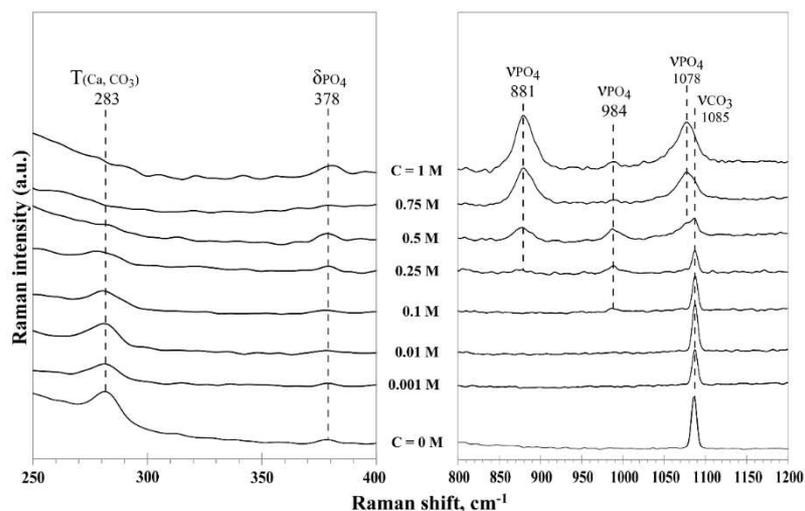
Figures 4 and 5 show the Raman spectra over the entire spectral region of calcite after contact with phosphoric acid. The spectra present a broad peak at around  $3450\text{ cm}^{-1}$  which does not change shape, intensity or position with increasing phosphoric acid concentration (Fig. 4). It is attributed to OH vibrations at the calcite surface (de Ligny *et al.*, 2013; Sánchez-Pastor *et al.*, 2016). The peak at  $890\text{ cm}^{-1}$  increases in intensity with phosphoric acid concentration and is attributed to the  $\text{PO}_4$  vibration of

phosphoric acid as it only appears in the spectra at the same acid concentration of  $10^{-1}$  M in the absence (Fig. 3) or presence of calcite (Figs. 4 and 5), and also because it is not present in the spectra of the same sample after filtration and drying in Figs. 6 and 7. The peak at  $1085\text{ cm}^{-1}$  decreases in intensity but becomes broader with increasing phosphoric acid concentration (Fig. 4). Very small peaks are observed at  $984$ ,  $713$  and  $282\text{ cm}^{-1}$  which intensity is phosphoric acid concentration dependent. Fig. 5 shows more details of the spectral regions,  $250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  and  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , of the same samples. The peaks at  $378$  and  $984\text{ cm}^{-1}$  increase in intensity with phosphoric acid concentration and are attributed to  $\text{PO}_4$  vibrations (Crane *et al.*, 2006).



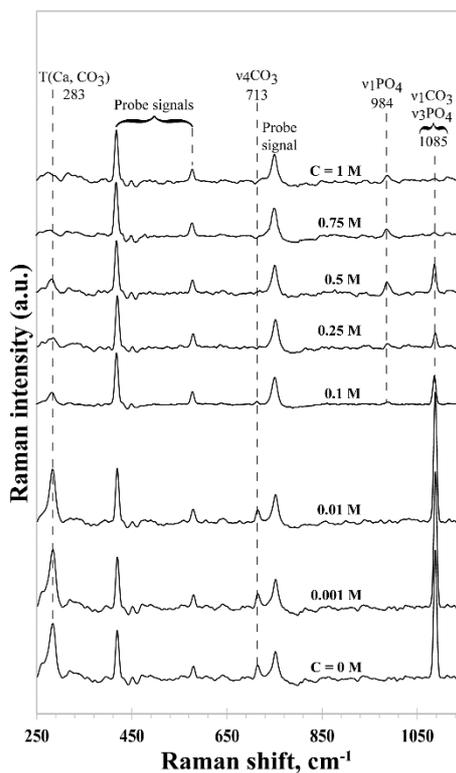
**Fig. 4.** Raman spectra ( $210$  to  $3710\text{ cm}^{-1}$  region) of calcite after  $15$  min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C).

These peaks were not observed in the Raman spectrum of phosphoric acid (Fig. 3) and therefore must originate from a new phase being formed at the calcite surface involving the phosphate group. The peak at  $283\text{ cm}^{-1}$ , translational lattice mode  $\text{T}(\text{Ca},\text{CO}_3)$  vibrations (Klasa *et al.*, 2013), is present in the calcite spectrum in the absence of phosphoric acid and its intensity decreases with increasing phosphoric acid concentration (Fig. 5). This is also the case for the  $1082\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$  peak (attributed to carbonate as it is present in the calcite spectrum; (Martinez-Ramirez *et al.*, 2003; Sánchez-Pastor *et al.*, 2016) while a distinct new peak appears at  $1078\text{ cm}^{-1}$  first as a shoulder of the  $1082\text{ cm}^{-1}$  peak at a phosphoric acid concentration of  $0.25\text{ M}$  and thereafter as the main peak. This  $1078\text{ cm}^{-1}$  peak is attributed to phosphoric acid (Fig. 3) as it increases in intensity with increasing acid concentration and because it is not present in the calcite dry samples (after removal of the liquid phase by filtration) in Fig. 7.



**Fig. 5.** Raman spectra (250 to 1200  $\text{cm}^{-1}$  region) of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C).

The peaks at 890 and 1078  $\text{cm}^{-1}$  disappear from the Raman spectra after filtering and drying the calcite sample in a desiccator (Figs. 6 and 7).

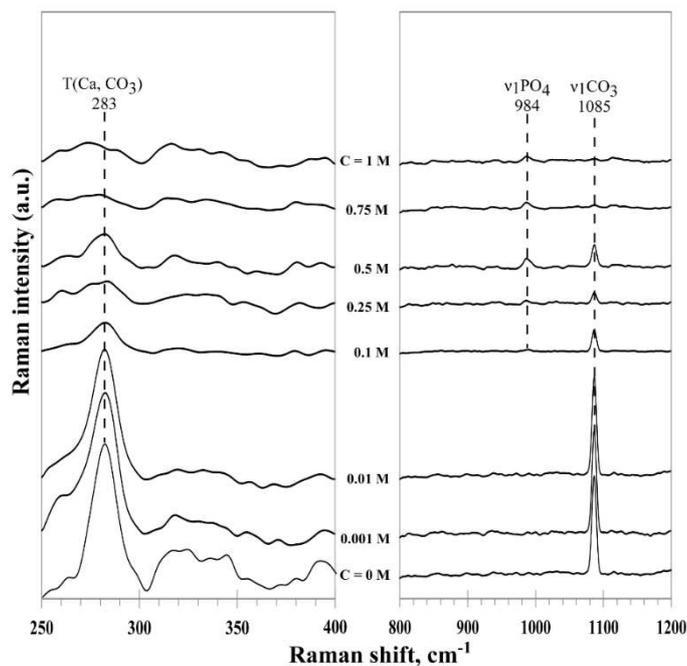


**Fig. 6.** Raman spectra (250 – 1160  $\text{cm}^{-1}$  region) of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C) followed by filtration and drying.

The peaks at 283, 713 and 1085  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to  $\text{CO}_3$  vibrations (Jehlička *et al.*, 2009; Potgieter-Vermaak *et al.*, 2006) decrease in intensity while the  $\nu_1\text{PO}_4$  peak at 984-988  $\text{cm}^{-1}$  increases in intensity with acid concentration. As this peak at 984-988  $\text{cm}^{-1}$  is not present in the spectra of calcite and

phosphoric acid, it must be attributed to a  $\text{PO}_4$  vibration of a new species formed on calcite after phosphoric acid treatment.

Indeed, a peak at  $984\text{--}988\text{ cm}^{-1}$  is observed in the Raman spectrum of several calcium phosphate species such as monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) or brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). The Raman shifts for this vibrational band ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) and references (Crane *et al.*, 2006; Cukrowski *et al.*, 2007) for these two calcium phosphate species are given in Table 2.



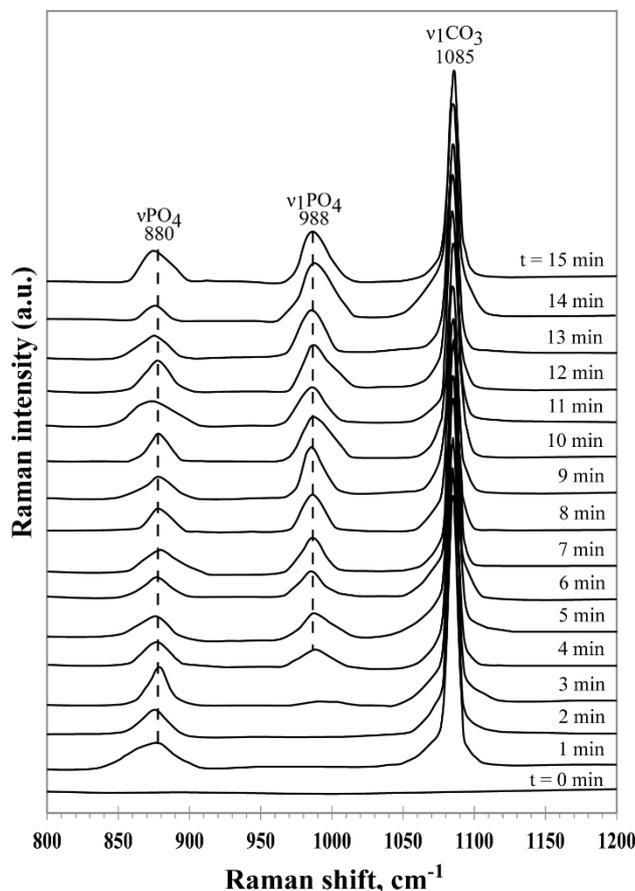
**Fig. 7.** Raman spectra ( $250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  region) of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C) followed by filtration and drying.

**Table 2.** Phosphate vibrational band ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) in Raman spectra of monetite and brushite reported by other workers and in this work.

Compound	Raman shift wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	References
Monetite ( $\text{CaHPO}_4$ )	988	This work
	985	(Cukrowski <i>et al.</i> , 2007)
	988	(Xu <i>et al.</i> , 1999)
	988	(Xu, 1996)
	983	(Casciani and Condrate, 1980)
Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	984	This work
	980-985	(Crane <i>et al.</i> , 2006)
	998	(Xu <i>et al.</i> , 1999)
	998	(Xu, 1996)
	989	(Kodati <i>et al.</i> , 1991)

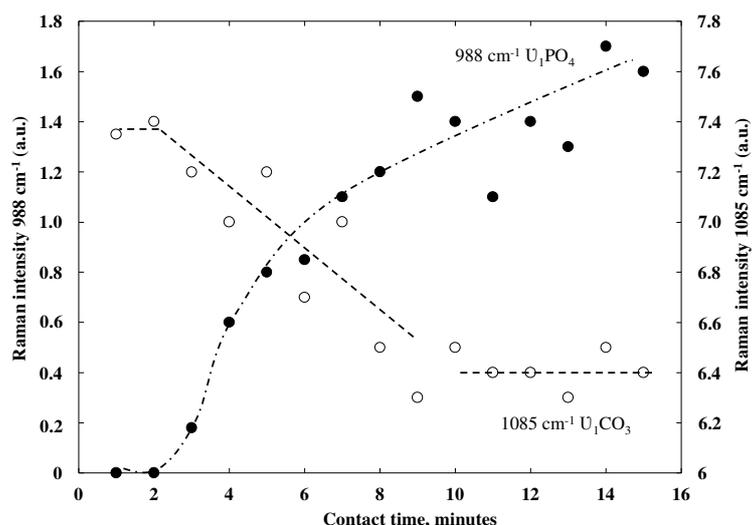
### 3.3.2 Raman kinetic analysis of calcite at pH 4.6

The Raman spectra of calcite measured *in-situ* are shown in Fig. 8a as a function of contact time with solutions of phosphoric acid at a pH maintained at 4.6 ( $\pm 0.1$ ).



**Fig. 8a.** *In-situ* Raman spectra of calcite as a function of contact time with phosphoric acid at pH 4.6.

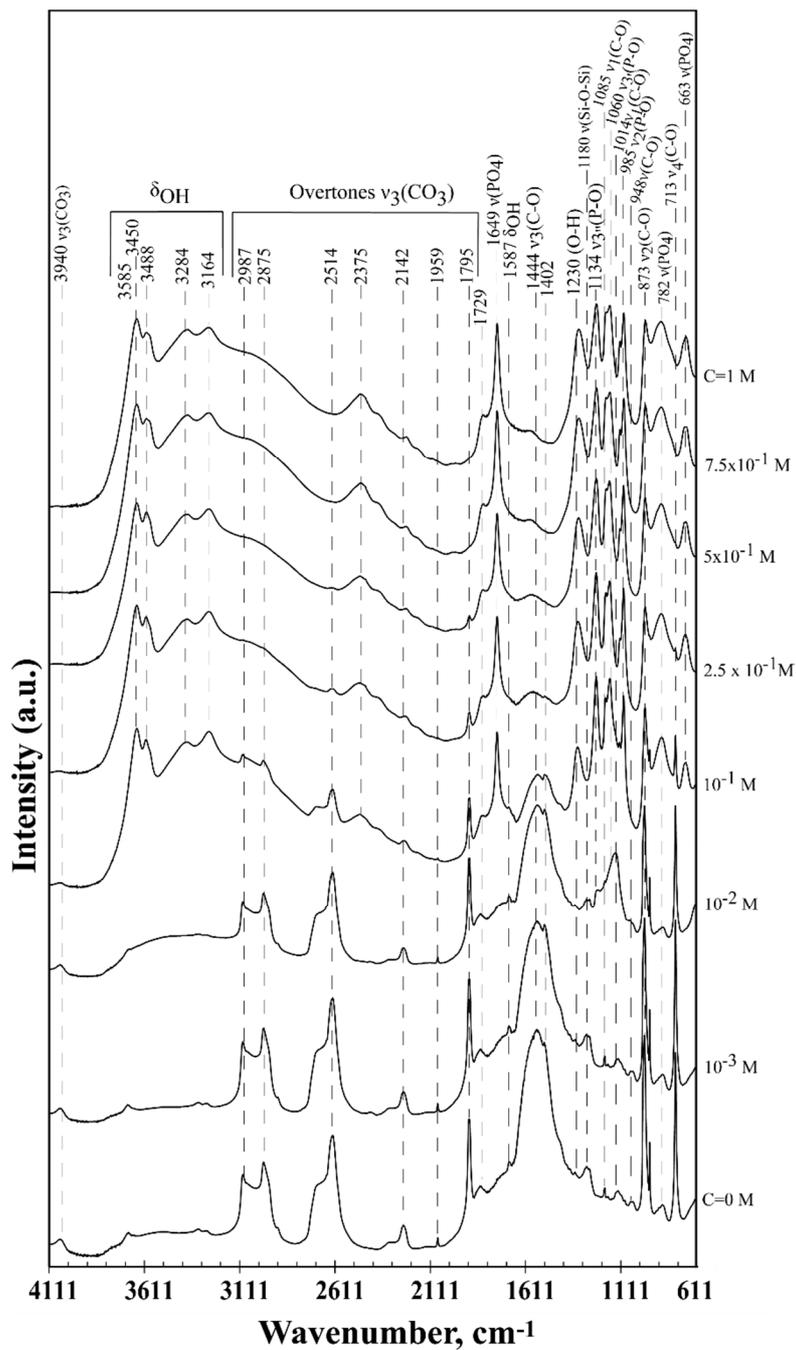
The broad peak at 880  $\text{cm}^{-1}$  belongs to phosphoric acid (Fig. 3) and its position and intensity remain more or less constant with time. After 3 minutes, a peak at 988  $\text{cm}^{-1}$  appears and increases in intensity with time. It is not present in the spectra of calcite or phosphoric acid, and should correspond to the  $\nu_1\text{PO}_4$  984  $\text{cm}^{-1}$  peak in Figs. 5 to 8 attributed to a new species formed on calcite after phosphoric acid treatment. The position of the  $\nu_1\text{CO}_3$  peak at 1085  $\text{cm}^{-1}$  remains constant with time although its intensity decreases. The phosphate peak at 1078  $\text{cm}^{-1}$  observed in Fig. 5 which was attributed to phosphoric acid is absent in Fig. 8a probably because the concentration of phosphoric acid at this pH is not high enough in solution (Fig. 3 shows that the intensity of the 1075-1078  $\text{cm}^{-1}$  peak is very small compared to that of the 880-890  $\text{cm}^{-1}$  peak). Fig. 8b shows the change in intensity of the  $\nu_1\text{PO}_4$  988  $\text{cm}^{-1}$  and  $\nu_1\text{CO}_3$  1085  $\text{cm}^{-1}$  peaks as a function of contact time with phosphoric acid. No change in intensity was observed in the first 2 min of contact with the acid as it was the case in Fig. 2a for the change of pH; then the intensity of both peaks increases sharply until approximately 8 min of contact before levelling off at longer times.



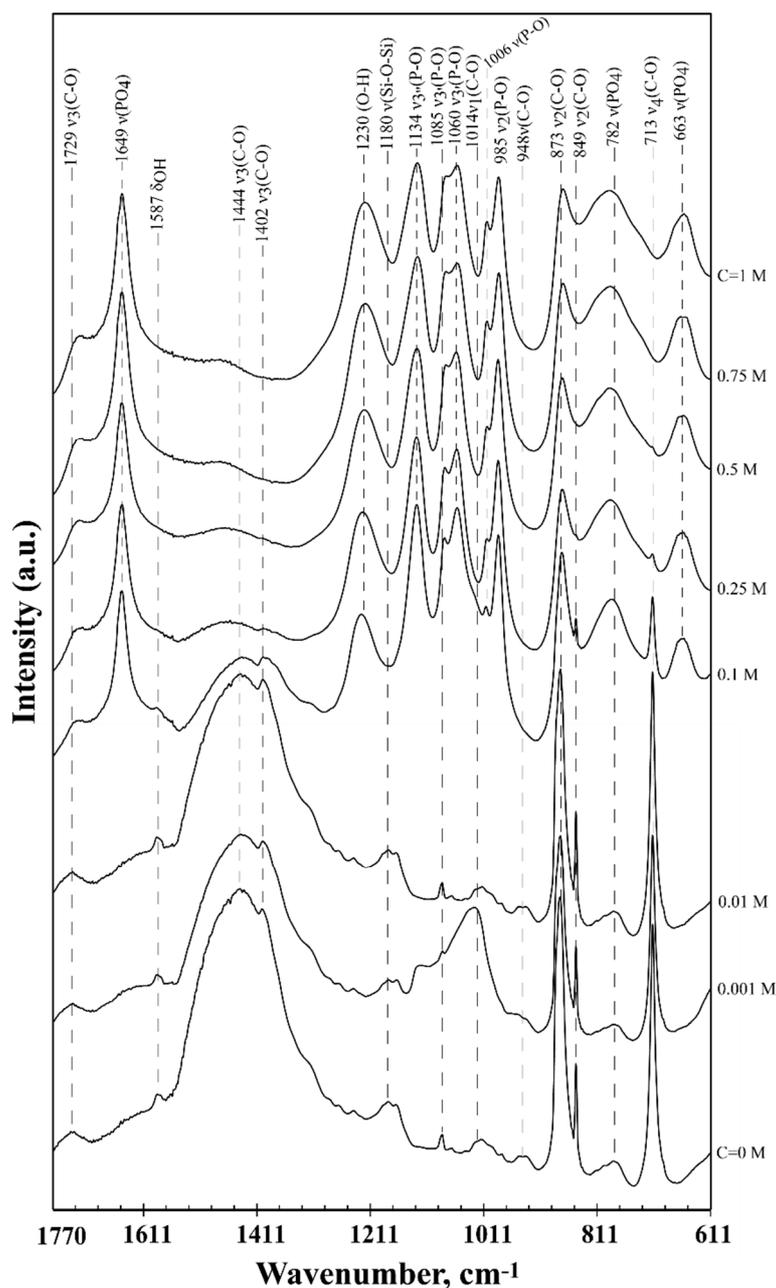
**Fig. 8b.** Change in the intensity of the  $988\text{ cm}^{-1}\nu_1\text{PO}_4$  and  $1085\text{ cm}^{-1}\nu_1\text{CO}_3$  peaks in the Raman spectra of calcite (Fig. 8a) as a function of contact time with phosphoric acid at pH 4.6.

### 3.4. Infrared spectra of calcite after treatment with phosphoric acid

Large changes were observed in Figs. 9a and 9b in the infrared spectra of calcite after treatment with phosphoric acid. With increasing phosphoric acid concentration, a large increase in the peaks associated with  $\text{H}_2\text{O}$  vibrations ( $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ), OH vibrations ( $1216\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{PO}_4$  vibrations ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ,  $985\text{--}1134\text{ cm}^{-1}$ ,  $782\text{ cm}^{-1}$  and  $663\text{ cm}^{-1}$ ) were observed (Farmer, 1975; Frost *et al.*, 2013) while the peaks associated with  $\text{CO}_3$  vibrations at  $3940$ ,  $1795$ ,  $1444$ ,  $873$  and  $713\text{ cm}^{-1}$  (Regev *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2016; Van Olphen and Fripiar, 1979) decreased in intensity. More importantly, the apparition of these  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$  and  $\text{PO}_4$  vibrations and the start of the disappearance of the  $\text{CO}_3$  vibrations occur all between phosphoric acid concentrations of  $10^{-2}$  and  $10^{-1}\text{ M}$ , which matches exactly the trends seen in the Raman spectra.



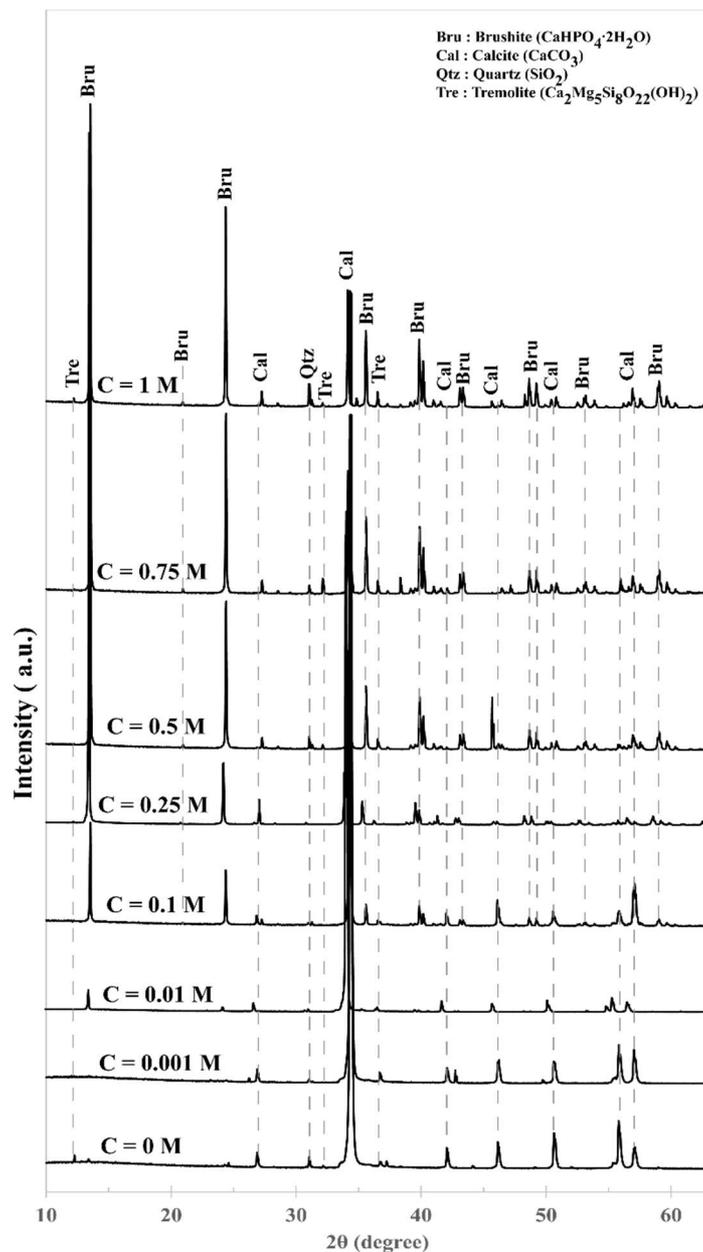
**Fig. 9a.** Infrared spectra of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C) followed by filtration and drying.



**Fig. 9b.** Infrared spectra ( $611 - 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations (C) followed by filtration and drying.

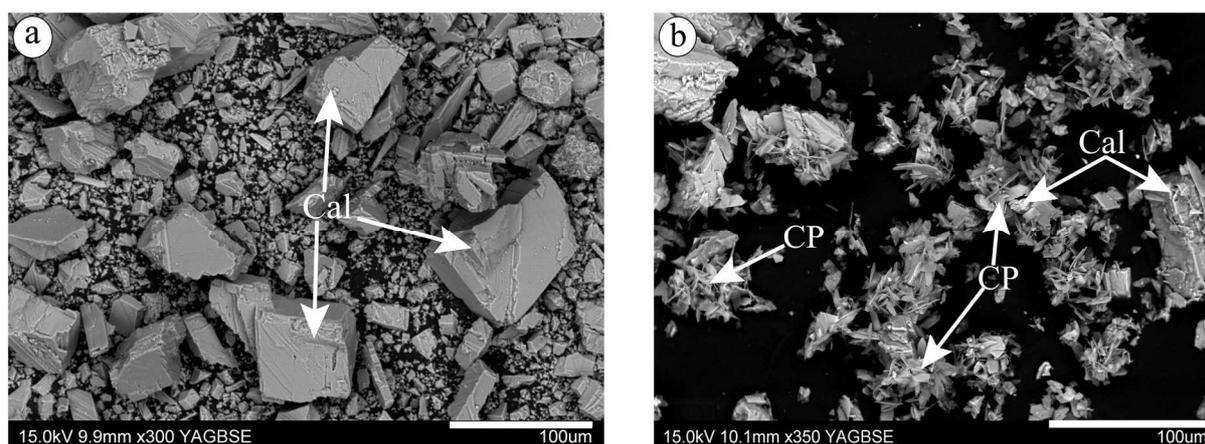
### 3.5. XRD and SEM analysis of calcite after treatment with phosphoric acid

XRD and SEM analyses were performed on calcite which has been 15 min in contact with phosphoric acid, then filtrated and dried at room temperature. As illustrated in Fig.10, brushite peaks were observed only in samples treated at a phosphoric acid concentration of  $10^{-2} \text{ M}$  and higher. These brushite peaks increase in intensity at the expense of the calcite peaks and dominate the XRD patterns at the highest phosphoric acid concentrations.



**Fig. 10.** XRD patterns of calcite after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid at different concentrations followed by filtration and drying.

The SEM images of calcite samples are shown in [Fig.11](#) and show that calcium phosphate is covering the calcite particles after treatment with phosphoric acid (0.1 M). These calcium phosphates are in sheets with a thickness of ~273 nm and a diameter of ~12 μm. The sheets are arranged in aggregates on the calcite surface.



**Fig. 11.** SEM of calcite after 15 min of contact with solutions of (a) 0 M and (b) 0.1 M of phosphoric acid followed by filtration and drying (Cal: calcite; CP: calcium phosphate).

#### 4. Discussion

The SEM analysis has shown that after treatment with phosphoric acid the calcite surface was covered with micron size calcium phosphate particles which were identified by XRD as brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Results of the infrared and Raman spectroscopic analyses are in agreement with this finding because they showed a decrease in intensity of the IR peaks associated with carbonate and an increase of those associated with phosphate and hydroxyl after phosphoric acid treatment, which can be interpreted as a hydrated phosphate species adsorbed on and covering the calcite particles. This hydrated phosphate species identified in this study as brushite may be formed directly at the surface with the replacement of carbonate by phosphate ions or in solution from the reaction between phosphoric acid and calcium ions dissolved from calcite followed by the precipitation of calcium phosphate. [Klasa \*et al.\* \(2013\)](#) have shown that calcite dissolution in the presence of phosphate ions is coupled with the precipitation of a Ca-phosphate phase on the calcite surface which was attributed to octacalcium phosphate or hydroxyapatite based on thermodynamic considerations. [Perassi and Borgnino \(2014\)](#) investigated by Raman spectroscopy calcite and montmorillonite mixture after treatment with phosphoric acid and found calcium-phosphate compounds, mainly carbonate-apatite, on the calcite surface. Investigation carry out by [Kamiya \*et al.\* \(2004\)](#) on calcite surface reactivity with di-ammonium hydrogen phosphate, concluded that hydroxyapatite ( $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH}, \text{CO}_3)_2)$ , where  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{OH}^-$  are partially substituted by  $\text{CO}_3^{2-}$ , was formed on the calcite surface.

The observation of new phosphate peaks in the Raman and IR spectra and XRD of calcite after treatment with 0.1 M phosphoric acid ([Figs. 5-10](#)) coincides with the sharp decreases in pH change, proton consumption, observed in solution in [Fig. 2b](#). Also, this phosphate phase starts to appear on calcite after only 2 min of contact of calcite with phosphoric acid ([Fig. 8b](#)), which corresponds well to the contact time where the pH of the solution containing calcite changes no more ([Fig. 2a](#)). It is possible that brushite formation and its coverage of the calcite surface after phosphoric acid treatment reduce acid diffusion

to the calcite surface and therefore decrease calcite dissolution. Indeed, Somasundaran and co-workers (Somasundaran *et al.*, 1985) have discussed the possibility that a coating of calcium phosphate species such as monetite can prevent proton diffusion and reduce apatite solubility. Wilkins and co-workers (Wilkins *et al.*, 2001) reported results on the reaction of calcite with different acids. Unfortunately, their atomic force microscopy (AFM) and dissolution experiments were only made one hour after the calcite was exposed to the acids. At that time, their AFM images showed clearly deposits of calcium phosphate crystals on calcite after treatment with phosphoric acid and etched pits at the surface which are evidence of calcite dissolution. Indeed, their calcite dissolution rate measured independently was reduced by a factor of 4 in the presence of phosphoric acid (Thompson *et al.*, 2003). The coating phenomenon or “surface passivation” of calcite decreases calcite solubility (Al-Fariss *et al.*, 2014). Ukrainczyk *et al.* (2013) also observed the formation of calcium complexes at the calcite surface after addition of etidronic acid and tartaric acid which reduce calcite dissolution. The present study has clearly shown that the formation of the a calcium phosphate phase at the calcium surface is fast, occurring in the first 2-3 minutes of contact with the phosphoric acid solution, and this phase is responsible for the reduced reactivity of calcite, including calcium dissolution and consumption of protons.

## 5. Conclusion

The changes in solution and at the surface of calcite after contact with various concentrations of phosphoric acid have been monitored with complementary analytical techniques. The trends observed in the Raman, IR and XRD analyses with increasing phosphoric acid concentration are similar with the apparition of characteristic peaks of  $\text{PO}_4$  and the disappearance of  $\text{CO}_3$  peaks all occurring at a phosphoric acid concentration between  $10^{-2}$  and  $10^{-1}$  M, and in the first 2-3 minutes of contact with the acid. Furthermore, SEM images showed that small particles of calcium phosphate, clearly identified by XRD analysis as brushite, were covering the calcite surface.

Brushite may have been formed on the calcite surface or in solution from the reaction of phosphoric acid and calcium ions dissolved from calcite, followed by its precipitation when its solubility limit is reached. This coverage of the calcite surface with tiny sheets of brushite passivates the surface and therefore is responsible for the reduced consumption of proton in solution and reactivity of calcite.

## Acknowledgements

The financial support for this work from the “Noyau d'Ingénierie et de Technologie” (NIT) foundation is gratefully acknowledged. The authors also wish to thank the members of the STEVAL pilot plant for their technical support.

## References

- Abdel-Khalek, N.A., 2000. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *Miner. Eng.* 13, 789–793.
- Abouzeid, A.-Z.M., El-Jallad, I.S., 1980. On leaching lime and calcite from calcined calcareous phosphate with triammonium citrate solution. *Int. J. Miner. Process.* 7, 147–150.
- Abouzeid, A.Z.M., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 59–84.
- Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Touqan, M., Sadeddin, W., 1991. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate. *Int. J. Miner. Process.* 31, 115–126.
- Al-Fariss, T.F., Arafat, Y., Abd El-Aleem, F.A., El-Midany, A.A., 2014. Investigating sodium sulphate as a phosphate depressant in acidic media. *Sep. Purif. Technol.* 124, 163–169.
- Al-Fariss, T.F., Ozbelge, H.O., Abdulrazik, A.M., 1991. Flotation of a carbonate rich sedimentary phosphate rock. *Fertil. Res.* 29, 203–208.
- Baig, A.A., Fox, J.L., Hsu, J., Wang, Z., Otsuka, M., Higuchi, W.I., LeGeros, R.Z., 1996. Effect of carbonate content and crystallinity on the metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 608–617.
- Brandão, R.F., Quirino, R.L., Mello, V.M., Tavares, A.P., Peres, A.C., Guinhos, F., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., 2009. Synthesis, characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.* 20, 954–966.
- Casciani, F., Condrate, R.A., 1980. Raman spectrum of monetite, CaHPO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* 34, 385–388.
- Cole, C. V., Olsen, S.R., Scott, C.O., 1953. The Nature of Phosphate Sorption by Calcium Carbonate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 17, 352.
- Crane, N.J., Popescu, V., Morris, M.D., Steenhuis, P., Ignelzi, M.A., 2006. Raman spectroscopic evidence for octacalcium phosphate and other transient mineral species deposited during intramembranous mineralization. *Bone* 39, 434–42.
- Cukrowski, I., Popović, L., Barnard, W., Paul, S.O., van Rooyen, P.H., Liles, D.C., 2007. Modeling and spectroscopic studies of bisphosphonate-bone interactions. The Raman, NMR and crystallographic investigations of Ca-HEDP complexes. *Bone* 41, 668–78.
- de Ligny, D., Guillaud, E., Gailhanou, H., Blanc, P., 2013. Raman Spectroscopy of Adsorbed Water in Clays: First Attempt at Band Assignment. *Procedia Earth Planet. Sci.* 7, 203–206.
- El-Jallad, I.S., Abouzeid, A.-Z.M., El-Sinbawy, H.A., 1980. Calcination of phosphates: reactivity of calcined phosphate. *Powder Technol.* 26, 187–197.
- Farmer, V.C., 1975. Infrared spectroscopy in mineral chemistry, in: *Physicochemical Methods of Mineral Analysis*. Springer US, Boston, MA, pp. 357–388.
- Filippov, L.O., Duverger, A., Filippova, I.V., Kasaini, H., Thiry, J., 2012. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: The role of non-ionic reagent on cationic flotation. *Miner. Eng.* 36, 314–323.
- Fredd, C.N., Fogler, H.S., 1998. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chem. Eng. Sci.* 53, 3863–3874.
- Freeman, J.S., Rowell, D.L., 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* 32, 75–84.

- Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., López, A., Belotti, F.M., 2013. Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral hureaulite –  $(\text{Mn, Fe})_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . *Vib. Spectrosc.* 66, 69–75.
- Fulmer, M.T., Ison, I.C., Hankermayer, C.R., Constantz, B.R., Ross, J., 2002. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites. *Biomaterials* 23, 751–5.
- Gharabaghi, M., Noaparast, M., Shafaei Tonkaboni, S.Z., 2007. Lar mountain phosphate ore processing using flotation approach. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. B, Eng.* 31, 447–450.
- Harmer, S.L., Thomas, J.E., Fornasiero, D., Gerson, A.R., 2006. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4392–4402.
- Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Čapoun, T., Jehlicka, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Capoun, T., Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Čapoun, T., 2009. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73, 410–419.
- Kamiya, M., Hatta, J., Shimada, E., Ikuma, Y., Yoshimura, M., Monma, H., 2004. AFM analysis of initial stage of reaction between calcite and phosphate. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 111, 226–231.
- Klasa, J., Ruiz-Agudo, E., Wang, L.J., Putnis, C. V., Valsami-Jones, E., Menneken, M., Putnis, A., 2013. An atomic force microscopy study of the dissolution of calcite in the presence of phosphate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 115–128.
- Kodati, V.R., Tomasi, G.E., Turumin, J.L., Tu, A.T., 1991. Raman Spectroscopic Identification of Phosphate-Type Kidney Stones. *Appl. Spectrosc.* 45, 581–583.
- Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J., Domingo, C., Fortes, C., Blanco-Varela, M., 2003. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cem. Concr. Res.* 33, 2063–2068.
- Meyer, H., 1984. The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J. Cryst. Growth* 66, 639–646.
- Mihajlović, S.R., Vučinić, D.R., Sekulić, Ž.T., Milićević, S.Z., Kolonja, B.M., 2013. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technol.* 245, 208–216.
- Perassi, I., Borgnino, L., 2014. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto  $\text{CaCO}_3$ -montmorillonite: Effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. *Geoderma* 232–234, 600–608.
- Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Van Grieken, R., 2006. The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review. *Cem. Concr. Res.* 36, 656–662.
- Reeder, R.J., 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Rev. Mineral. Geochemistry* 11, 1–47.
- Regev, L., Poduska, K.M., Addadi, L., Weiner, S., Boaretto, E., 2010. Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: Archaeological applications. *J. Archaeol. Sci.* 37, 3022–3029.
- Sánchez-Pastor, N., Oehlerich, M., Astilleros, J.M., Kaliwoda, M., Mayr, C.C., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W.W., 2016. Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 271–281.
- Sayilgan, A., Arol, A.I., 2004. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz. *Int. J. Miner. Process.* 74, 233–238.

- Singh, M., Vinodh Kumar, S., Waghmare, S.A., Sabale, P.D., 2016. Aragonite–vaterite–calcite: Polymorphs of  $\text{CaCO}_3$  in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India. *Constr. Build. Mater.* 112, 386–397.
- Somasundaran, P., Agar, G.E.E., 1967. The zero point of charge of calcite. *J. Colloid Interface Sci.* 24, 433–440.
- Somasundaran, P., Amankonah, J.O., Ananthapadmabhan, K.P., 1985. Mineral—solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. *Colloids and Surfaces* 15, 309–333.
- Somasundaran, P., Zhang, L., 1999. Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation, in: *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*. pp. 141–154.
- Thompson, D.W., Pownall, P.G., 1989. Surface electrical properties of calcite. *J. Colloid Interface Sci.* 131, 74–82.
- Thompson, M., Wilkins, S.J., Compton, R.G., Viles, H.A., 2003. Channel flow cell studies on the evaluation of surface pretreatments using phosphoric acid or polymaleic acid for calcite stone protection. *J. Colloid Interface Sci.* 259, 338–45.
- Tung, M.S., 1998. Calcium Phosphates: Structure, Composition, Solubility, and Stability, in: *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*. Springer US, Boston, MA, pp. 1–19.
- Ukrainczyk, M., Stelling, J., Vučak, M., Neumann, T., 2013. Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies. *J. Cryst. Growth* 369, 21–31.
- Van Olphen, H., Fripiar, J.J., 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press. ed, 368p.
- Wilkins, S.J., Compton, R.G., Viles, H.A., 2001. The Effect of surface pretreatment with polymaleic acid, phosphoric acid, or oxalic acid on the dissolution kinetics of calcium carbonate in aqueous acid. *J. Colloid Interface Sci.* 242, 378–385.
- Xu, J., 1996. *Vibrational Spectroscopic Investigations of Calcium Phosphates and dental materials*. PhD thesis. McGill University, Montreal, Quebec, Canada. 135p.
- Xu, J., Butler, I.S., Gilson, D.F.R., 1999. FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and anhydrous dicalcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55, 2801–2809.
- Zhang, P., Snow, R., Peres, A.E.C., El-Shall, H., El-Midany, A., 2007. Depressants in non-sulfide mineral flotation. *Froth Flotation. A Century Innov. Littleton, SME* 555–574.
- Zhu, Y., Zhang, X., Chen, Y., Xie, Q., Lan, J., Qian, M., He, N., 2009. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25 °C and 45 °C. *Chem. Geol.* 268, 89–96.

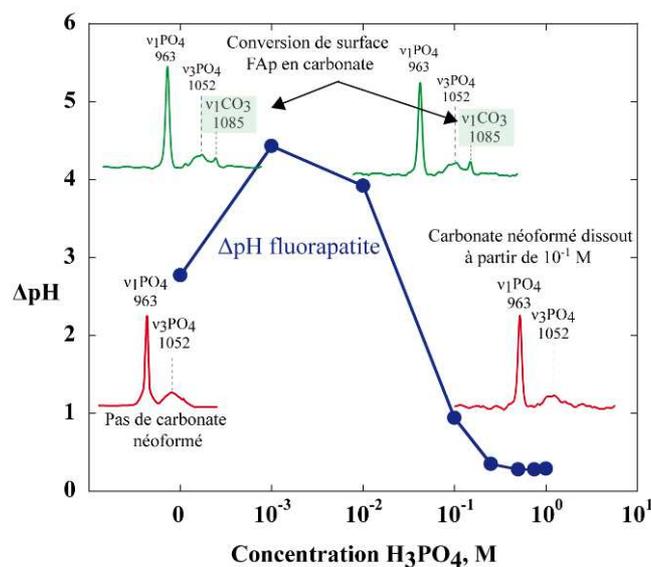
### 3-2- Etude de la réactivité de la fluorapatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique

Pour comprendre le mécanisme qui gouverne la réactivité entre la fluorapatite et l'acide phosphorique en flottation des minerais de phosphate, nous avons effectué des analyses *in-situ* par spectroscopie Raman et *ex-situ* par spectroscopies Raman et infrarouge et DRX, MEB et SPX (spectroscopie photoélectronique de rayons X). Les résultats de cette étude font l'objet d'une publication intitulée « **Reaction of carbonate(hydroxy)fluorapatite with phosphoric acid and implications in flotation** » par **O. B. Kaba, L. O. Filippov, et I. V. Filippova**, qui sera soumise à Powder Technology.

#### 3-2-1- Résumé de l'article

La réactivité de la fluorapatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique de concentrations comprises entre 0 et 1 M et à un pH fixé à 4,5 durant 15 minutes a été étudiée. Les mesures *in-situ* et *ex-situ* par spectroscopie Raman ont révélé une conversion de la surface de la fluorapatite en carbonate de calcium à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M à travers l'apparition d'un pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  dû aux vibrations de type  $\nu_1\text{CO}_3$ , qui disparaît à des concentrations en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  plus importantes. L'étude cinétique de la réactivité entre la fluorapatite et l'acide phosphorique pour un pH fixé à 4,5 pendant 15 minutes, a montré l'apparition du pic du carbonate de calcium ( $\nu_1\text{CO}_3$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ ) après deux minutes de traitement, qui ensuite disparaît à partir de la troisième minute. Cette reconversion de la surface de la fluorapatite à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M en calcite a été confirmée *ex-situ* par absorption infrarouge avec l'apparition du pic à  $713\text{ cm}^{-1}$ , dû aux vibrations  $\nu_4\text{CO}_3$  des carbonates de calcium, ainsi que par DRX avec l'apparition de la réflexion de la calcite à  $d = 3,03\text{ \AA}$  ( $2\theta = \sim 34^\circ$ ).

Dans la séparation entre apatite et carbonate par flottation, ce phénomène de conversion de surface favorise la sélectivité, en empêchant d'une part, la dissolution de l'apatite et d'autre part l'adsorption des collecteurs à sa surface. Les valeurs des  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{t=15\text{ min}} - \text{pH}_{t=0, \text{ sans minéral}}$ ) en fonction de la durée de contact et de la concentration en acide augmentent jusqu'à  $10^{-1}$  M (maximum) puis diminuent aux concentrations supérieures (**Figure 3.2**). La diminution du  $\Delta\text{pH}$  à partir de  $10^{-1}$  M explique une baisse de la consommation en protons qui pourrait être liée à une diminution de la réactivité entre la fluorapatite et l'acide phosphorique, donc une faible dissolution.



**Figure 3.2 :** Evolution du  $\Delta\text{pH}$  et du spectre Raman en fonction de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 3-2-2- Manuscrit

#### Reaction of carbonate(hydroxy)fluorapatite with phosphoric acid and implications in flotation

O. B. Kaba<sup>1</sup>, L. O. Filippov<sup>1,2</sup>, I. V. Filippova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, Laboratoire GeoRessources UMR 7359 CNRS, ENSG,

2 rue du Doyen Roubault, TSA 70605, F54518 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

<sup>2</sup>University of sciences and technology MISIS, 4 Leninsky prospekt, 117049 Moscow, Russia

#### Abstract

The carbonated hydroxyfluorapatite (C-HFAP) reactivity in phosphoric acid at concentrations between 0 and 1 M and at a fixed pH of 4.6 ( $\pm 0.1$ ) during 15 minutes was studied. The Raman spectra collected *in-situ* and *ex-situ* showed the peak at 1085  $\text{cm}^{-1}$  of calcium carbonate at  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  M that disappears at higher acid concentrations. Kinetics studies performed at a fixed pH of 4.6 ( $\pm 0.1$ ) during 15 minutes showed calcium carbonate formation after 2 minutes of conditioning which disappears after three minutes. The infrared spectra of C-HFAP in the presence of  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  M phosphoric acid showed a new peak at 713  $\text{cm}^{-1}$  that belongs to calcium carbonate vibrations which seems to be due to C-HFAP surface conversion as observed on XRD patterns. In the flotation of phosphates from carbonate minerals in acid media, implications of such conversion surface phenomena favours separation of these minerals by preventing C-HFAP dissolution and collector adsorption on its surface.

**Keywords:** Carbonated hydroxyfluorapatite; phosphoric acid; flotation; Raman and infrared spectroscopies.

## 1. Introduction

The depletion of easy to beneficiate sedimentary siliceous phosphate ores has forced the industry to use calcareous phosphate ores which are more difficult to process and therefore require further research works [1]. Beneficiation of carbonate phosphate is a world-wide problem and an unique adequate technology for processing all types of such ores on an industrial scale does not exist at present [2].

The difficulties encountered have been attributed to the similarities in the surface properties (chemical and electrical) of the semi-soluble carbonate gangue (calcite, dolomite) and phosphate minerals contained in these ores [3,4], which makes their separation by flotation a challenging problem [4]. Indeed, it was concluded that the species dissolved from one mineral adsorb/precipitate on the surface of the other mineral, before or after reaction with other species in solution [5]. These adsorbed species or precipitates are thought to passivate the mineral surface from further reaction/dissolution and to prevent collector adsorption and therefore mineral flotation.

The reverse anionic flotation method involves the flotation of carbonate minerals using anionic collectors at acidic pH values while phosphate minerals are selectively depressed with suitable reagents, such as organic and inorganic acids. Several types of acids are cited in the literature such as sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), fluosilicic acid ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), fluoric acid (HF) and tannic acid [1,6], but phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) is one of the most used depressants in the separation of phosphate from carbonate gangue minerals [7].

Thirioux et al [8] mentioned earlier results in the literature on hydroxyapatite dissolution where a surface complex of  $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$  is formed (Rootare *et al.*, 1962; La Mer, 1962) or hydroxyapatite dissolves and re-precipitate (Moreno *et al.*, 1968; Weir *et al.*, 1970; Bell *et al.*, 1978). In fluorapatite, they showed that Ca dissolves ~1.5 times more than P and ~5.5 times more than F. They suggested the growth of a new and transitory Ca- $\text{PO}_4$  surface phase that cannot be distinguished from the initial fluorapatite by characterization with SEM (scanning electron microscopy) and Raman spectroscopy. This new surface phase strongly reduces fluorapatite dissolution.

Reviews by Dorozhkin [9] mentioned earlier results in the literature on hydroxyapatite (HAp) dissolution and precipitation of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on HAp at  $\text{pH} < 4.5$ . He mentioned a change on the fluorapatite surface after reacting with phosphoric where F leaves the fluorapatite surface, the Ca/P ratio decreases from 1.67 to 1.3 and an intermediate surface layer of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (octacalcium phosphate) is formed on fluorapatite (SEM, AES results).

Chairat *et al* [10] investigated the kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at pH ranging values from 3 to 12. They reported that fluorapatite dissolution rates: decrease with increasing pH at  $3 \leq \text{pH} \leq 7$ , are pH independent at  $7 \leq \text{pH} \leq 10$ , and again decrease with increasing pH at  $\text{pH} \geq 10$ . Fluorapatite dissolution rates is facilitated by the adsorption/penetration of protons into the surface at acidic conditions, and by surface hydration at neutral and basic conditions. The relatively rapid

removal from the near surface of F and the Ca appears to be the initiated step in apatite dissolution. Chairat *et al* [11] revealed by ATR spectroscopy and solubility experiments that the F and Ca removal is coupled to phosphate hydrolysis and leads to the formation of a di-calcium phosphate leached layer (CaHPO<sub>4</sub>). Chairat *et al* [10] also mentioned that this step is rapid because they did not observe any effect of aqueous calcium or fluoride activity on fluorapatite dissolution rates suggests. Somasundaran *et al* [12] mentioned a coverage of apatite surface by monetite when the former is exposed to a solution at pH below 4.8. This calcium phosphate layer can reduce fluorapatite dissolution rates.

Attia and Fuerstenau [13] found that the solubility of hydroxyapatite increases as the pH is decreased until about pH 4.5, where monenite (CaHPO<sub>4</sub>) becomes the more stable phase. Other calcium phosphate phases, such as brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), octacalcium phosphate (Ca<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·5 H<sub>2</sub>O) or β-tricalcium phosphate (β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) may also form depending on their free energy of formation. According to thermodynamics calculations carried out by Moreno *et al.* [14] and Brown [15], brushite becomes more stable than hydroxyapatite around pH 4; however, it is a metastable phase and it should eventually convert to monenite.

Calcium carbonate minerals (eg. calcite, dolomite) are often associated to apatite. The reactivity of these minerals in acidic solutions has been considerably investigated. Wilkins *et al* (2001) reported deposits of calcium phosphate crystals after treatment of calcite with phosphoric acid which reduce strongly the reactivity of calcite from acid attack and reduce calcite dissolution rate by ~4 [16]. After exposure of calcite surfaces to phosphate containing solutions, Raman spectroscopy showed that the calcite is covered by calcium phosphate compound [17].

Indeed, Abouzeid *et al.* [7] postulated that the phosphate depression in flotation is due to the adsorption of calcium phosphate compounds on the phosphate particles. Further, Abouzeid *et al* [7] noted that the depressing action of phosphate ions on apatite is due to a stronger hydrogen-bonding interaction of phosphate ions with apatite than with carbonate minerals, because the evolution of CO<sub>2</sub> at the surface of the carbonate minerals in acidic solutions prevents phosphate ion adsorption, which results in a more selective flotation of carbonate minerals.

The literature analysis shows that most of the mechanisms proposed which govern apatite reactivity in acidic media are based either on hypothesis or on thermodynamics calculations. Although numerous studies have been performed using various analytical techniques such as infrared spectroscopy [18], XRD [19], Raman spectroscopy [17] and atomic force microscopy [17], the mechanisms of interaction of inorganic acids with apatite resulting in apatite depression are still not clearly well understood at present.

In the present study a range of complementary analytical techniques will be used to investigate the reactivity of apatite in the presence of phosphoric acid and more particularly to identify the reaction products formed at the apatite surface which may affect flotation. For this, *in-situ* and *ex-situ* Raman

and infrared spectroscopies, X-ray diffraction and scanning electron microscopy will be used to identify and monitor the species formed on apatite as a function of phosphoric acid contact time and concentration.

## 2. Materials and experimental procedure

### 2.1. Materials

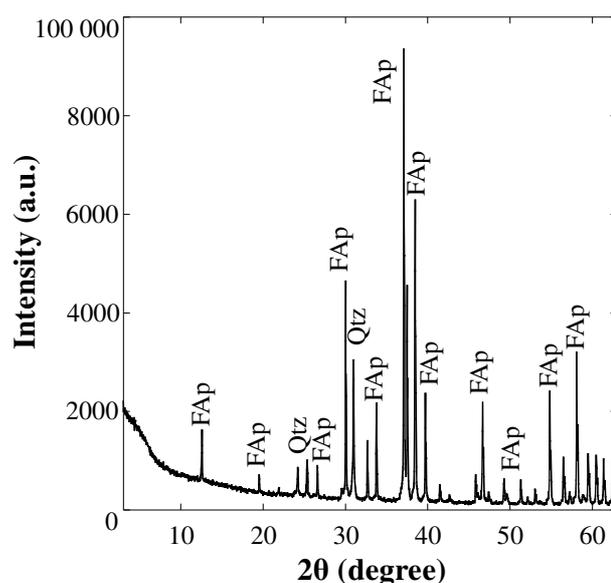
The C-HFap sample was obtained from Madagascar. Results of the chemical (Table 1) and XRD (Fig. 1) analyses reveal that this sample contains a small amount of quartz and impurities such as caesium, thallium and lanthanum.

**Table 1.** Chemical analysis of fluorapatite by ICP-OES and ICP-MS.

Oxides	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	F	LOI
(%)	53.45	37.73	3.89	-	-	-	0.05	-	-	0.03	3.04	0.6

Elements	Ba	Ce	Cr	La	Nb	Rb	Sn	Sr	Th	Zn	Zr
(ppm)	6.86	2649	-	1214	2.89	0.57	-	549.2	1781	-	7.44



**Fig. 1.** XRD patterns of fluorapatite (FAP: fluorapatite ; Qtz : Quartz).

The percentage of Ca, P and F determined from chemical analysis (Table 1), Ca/P=1.79 and Ca/F=5.96, differ from the theoretical stoichiometry of apatite, Ca/P=1.67 and Ca/F=5, and indicates a deficiency in phosphate and fluorine relative to calcium, which may be due to the substitution in the lattice of phosphate and fluorine by carbonate as it is the case in carbonated apatite [20]. The loss on ignition (LOI) may indicate the presence of a small amount of carbonate in the sample (<1%). Its BET surface area is 0.8 m<sup>2</sup>/g. Phosphoric acid from Aldrich (high grade purity) was used in the experiments.

## 2.2. Analytical methods

The pH was measured with a pH meter, pH 3110 WTW model (calibrated with standard solutions of pH 4.01, 7.00 and 10.0) while a pH monitor, pH 170 WTW model, was used to keep the pH at constant values with addition of concentrated solutions of phosphoric acid.

The mineralogical composition of the samples was determined with a Bruker D8 instrument using  $\text{CoK}\alpha$  radiation of wavelength 1.789 Å. The chemical composition of the minerals was determined using a Perkin Elmer Elan apparatus: an ICP-OES Icap 6500 with a radial torch Thermo was used for major component analysis while an ICP-MS X7 Thermo without pre-concentration of REE and U/Th was used for traces analysis. A millivoltmeter Ion 450 MeterLab equipped with a specific electrode was used to analyse fluorine. The particle morphology was observed using a HITACHI 500 SEM equipped with a Si-Li X-ray detector and a back scattered electron detector (KE Development).

The infrared spectra were measured using a spectrometer Bruker IFS 55 (source GLOBAR SiC and MCT detector) equipped with a Harrick diffuse reflectance accessory. The Raman spectra were measured in the 200 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber range using a Kaiser (RXN4) spectrometer with a laser excitation wavelength of 532 nm and a fiber-optic Raman sampling probe. The probe with a head in sapphire produces Raman peaks at 377, 417, 447, 576 and 749  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.3. Experimental procedure

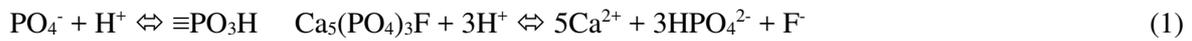
A 3 g sample of C-HFAP in the particle size range 20-100  $\mu\text{m}$  was added to 100 ml of deionized water or phosphoric acid solutions of concentrations 0.001, 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 and 1 M and stirred at 200-300 rpm during 15 minutes. The pH of the solution and the Raman spectrum of the pulp were continuously recorded. At the end of the 15 minutes conditioning time, the pulp was filtered and then dried in a desiccator for 24 hours at room temperature. The dry sample was then analysed by Raman and IR spectroscopies, XRD and SEM. The Raman spectrum of C-HFAP in solution was also measured as a function of time with continuous phosphoric acid addition to maintain the pH approximately constant at 4.6 ( $\pm 0.1$ ) during 15 minutes. The continuous addition of a concentrated solution of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  injection to keep pH constant only changes the brings a low solid/liquid ratio variation from 30 to ~29 g/l, but does not seems to affect significantly the dissolution rate.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Change of solution pH with phosphoric acid addition

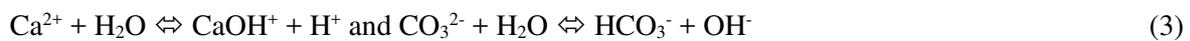
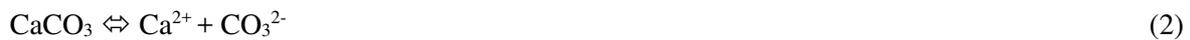
The changes of solution pH with time of C-HFAP in contact with phosphoric acid at different concentrations are shown in Fig. 2a. Results show that the pH of the solution increases rapidly in the first 1-2 minutes after addition of the mineral and then remains constant, slightly increases or slightly decreases up to an equilibration pH at 15 minutes.

The  $\Delta\text{pH}$  values increases with phosphoric acid concentration up to a maximum value at  $10^{-3}$  M acid and then decreases sharply, especially for acid concentrations higher than  $10^{-2}$  M, down to a minimum value at acid concentrations higher than 0.5 M. Phosphate minerals are known to be sparingly soluble [21]. In this study it was found that addition of C-HFAP to a phosphoric acid solution increases the pH indicating that protons have been consumed by reacting with the C-HFAP surface and/or with C-HFAP dissolution products (Eq. 1).

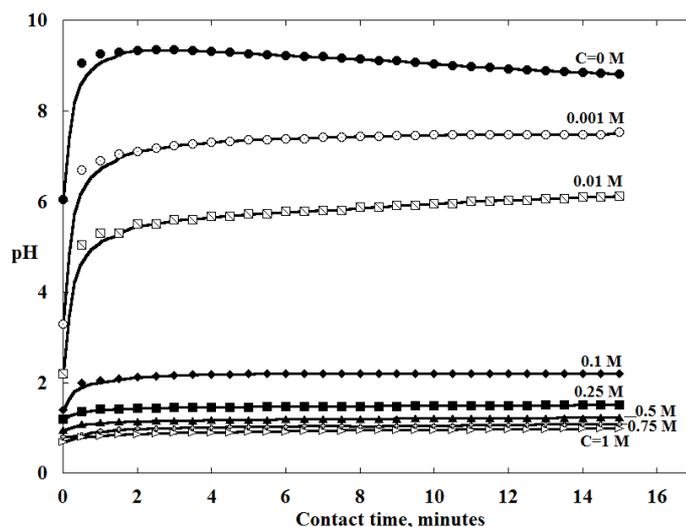


This consumption of proton (or change in solution pH,  $\Delta\text{pH}$  in Fig.2b) is drastically reduced at phosphoric acid concentrations above  $10^{-2}$  M, which may be the result of the passivation of the surface after formation of a new phase at the surface or in solution between dissolved calcium ions and phosphoric acid followed by precipitation as suggested by Somasundaran *et al* [12].

These changes in the pH solution following mineral addition are well known for semi-soluble minerals and have been associated in the case of calcite with the hydrolysis of carbonate and calcium ions in solution after their dissolution and at the surface to produce  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^+$ , respectively as in Eqs. 2 and 3 [22].

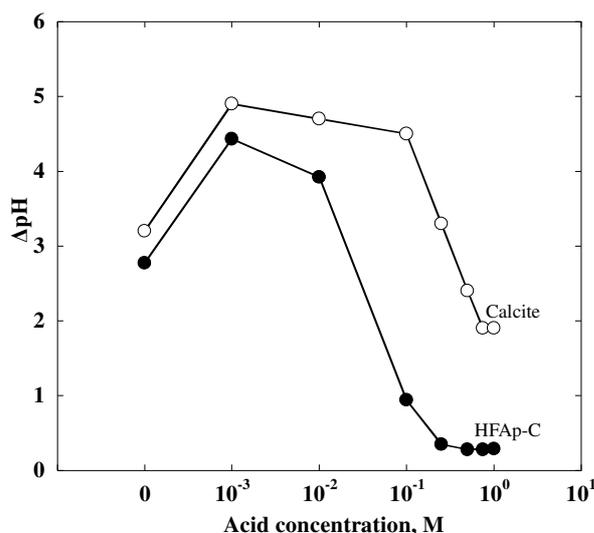


The smaller change of pH after 2 minutes of contact of the solution with the mineral may be associated with the adsorption/precipitation of the hydrolysis products of Eq. 3 resulting in the slow diffusion of protons at the mineral-solution interface [22]. Although different mechanisms at the solid-liquid interface may be involved to explain the fast and slow changes in pH with time observed in Fig. 2a [22], these changes may be simply related to the relatively large range of particle sizes of the samples used in this study with a faster dissolution of the finest particles and a slower dissolution of the coarsest particles as reported in the literature [23].



**Fig. 2a.** Change of C-HFAP pulp solution pH with time at different acid phosphoric concentrations.

The change in pH ( $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{t=15 \text{ min}} - \text{pH}_{t=0, \text{ without mineral}}$ ) or consumption of protons by the C-HFAP pulp (obtained from the results in Fig.2a) is reported in Fig. 2b.



**Fig. 2b.** Change in pulp pH ( $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{t=15 \text{ min}} - \text{pH}_{t=0, \text{ without mineral}}$ ) for calcite and C-HFAP as a function of phosphoric acid concentration.

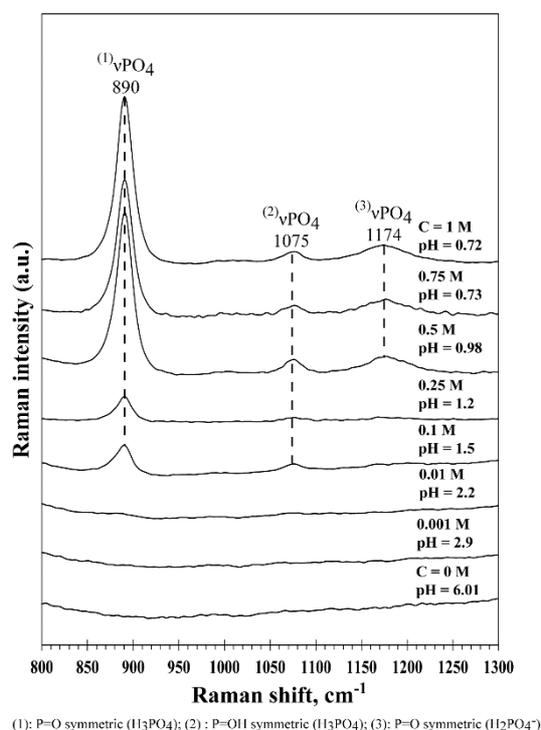
The reduction of proton consumption at phosphoric acid concentration above  $10^{-2}$  M seems to indicate that C-HFAP dissolution is reduced in the presence of high concentrations of phosphoric acid, which may be the result of a passivation of the mineral surface after the formation of calcium phosphate species (e.g., monetite; [12]) at the mineral surface or in solution followed by their adsorption/precipitation [24]. Somasundaran and co-workers [12] have discussed the possibility that a coating of calcium phosphate species can reduce apatite solubility. Several studies have shown that dissolution of apatite in phosphoric acid results in the formation of calcium phosphate species on the apatite surface [21], such as monetite [12] or brushite [25].

The sample of C-HFAP was also brought into contact with phosphoric acid at a fixed pH of around 4.6 ( $\pm 0.1$ ). To maintain the pH at this constant value, phosphoric acid was continuously added especially in the first 2 minutes during which the pH tends to increase above 4.6. After these first 2 minutes, phosphoric acid addition decreases (less proton consumption), which is probably due to a coating phenomenon that prevents proton diffusion at the water-solid interface and mineral dissolution. These results are in agreement with those reported by Schaad and co-workers [26] who investigated calcium hydroxyapatite dissolution under constant pH values of 5.0, 5.5 and 6.0, and have shown an initial rapid increase of Ca dissolution and proton consumption before both of them remain constant. The authors explain this plateau in dissolution and proton consumption by calcium adsorption at the interface during dissolution that was changing the hydroxyapatite surface state. Schaad *et al.* [26] proposed a dissolution model in which the proton diffusion process is restricted by spontaneous formation at the solid interface of an adsorbed calcium-rich layer.

### 3.2. Raman spectroscopy

#### 3.2.1. Raman spectroscopy of phosphoric acid

The Raman spectra of the solutions containing phosphoric acid (without mineral) at various concentrations are shown in Fig. 3.



**Fig. 3.** Raman spectra of phosphoric acid in deionized water at different concentrations.

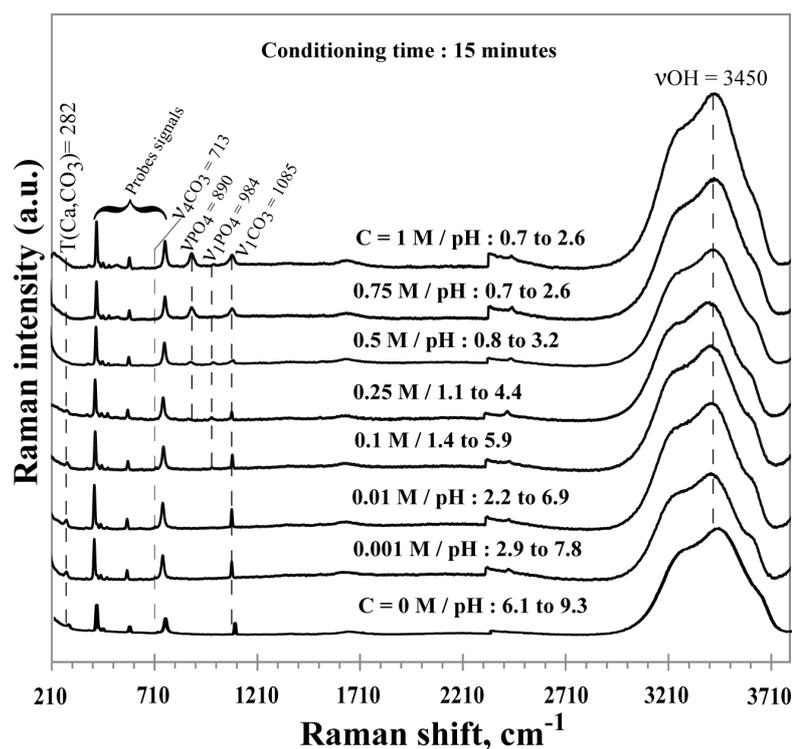
Three peaks are present in the spectra which intensity increases with phosphoric acid concentration: the major one occurs at  $890\text{ cm}^{-1}$  while the other two of weaker intensity are found at  $1075\text{ cm}^{-1}$  and  $1174\text{ cm}^{-1}$ . These peaks are only observed in solution of high concentrations of phosphoric acid from 0.1 M;

at lower concentrations these peaks are indistinguishable from the spectral background noise. These peaks correspond to  $\text{PO}_4$  symmetric vibrations [27].

### 3.2.2. Raman spectroscopy of C-HFAP

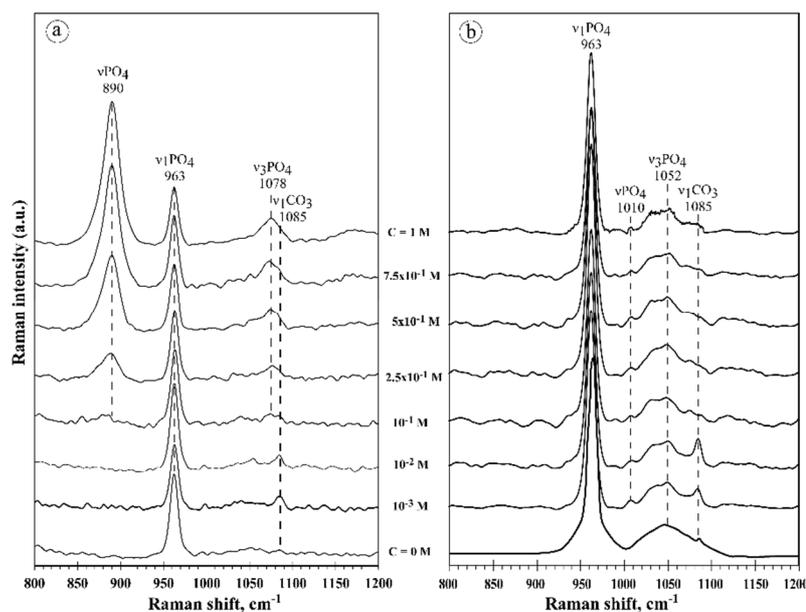
The Raman spectra of C-HFAP after 15 minutes of contact with solutions of different concentrations in phosphoric acid are shown in Figs. 4 and 5a before and in Fig. 5b after filtration and drying.

In the absence of phosphoric acid (0 M), the spectrum of C-HFAP in Fig. 4 presents a very broad and intense peak at around  $3450 \text{ cm}^{-1}$  due to OH vibration [28] and a smaller peak at  $963 \text{ cm}^{-1}$  due to  $\nu_1\text{PO}_4$  vibration [29].



**Fig. 4.** Raman spectra of C-HFAP after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations ( $300$  to  $3800 \text{ cm}^{-1}$  region).

The shape, intensity and position of these two peaks do not change with increasing phosphoric acid concentration. The  $\nu\text{PO}_4$  peak at  $890 \text{ cm}^{-1}$  which increases in intensity with phosphoric acid concentration is the same as that observed in Fig. 3 and belongs to phosphoric acid. Fig. 5 shows more details of the spectral region,  $800$ - $1200 \text{ cm}^{-1}$ , for the same samples. In particular, in Fig. 5a there is a new single peak present at  $1085 \text{ cm}^{-1}$  at low phosphoric acid concentrations and another one appearing at  $1078 \text{ cm}^{-1}$  at a phosphoric acid concentration of  $0.1 \text{ M}$  that merges with the  $1085 \text{ cm}^{-1}$  peak and makes it look broader. Although the  $1078 \text{ cm}^{-1}$  peak increases in intensity with phosphoric acid concentration, the intensity of the  $1085 \text{ cm}^{-1}$  peak increases up to  $10^{-3}$ - $10^{-1} \text{ M}$  but decreases at higher phosphoric acid concentrations.



**Fig. 5.** Raman spectra of C-HFAP after 15 min of contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations measured (a) *in-situ* and (b) after filtration and drying (800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  region).

The attribution of the peak presents at  $1085 \text{ cm}^{-1}$  is more complex, because it can be due to a  $\text{PO}_4$  or  $\text{CO}_3$  vibration. Table 2 gives different assignments of Raman bands from 1070 to  $1088 \text{ cm}^{-1}$  according to the type of minerals in the literature.

**Table 2.** Assignments of Raman bands from 1070 to  $1088 \text{ cm}^{-1}$  according to the type of minerals in the literature.

Raman wavenumber, $\text{cm}^{-1}$	Assignments according to literature	
	$\text{v}_1\text{CO}_3^{2-}$	$\text{v}_3\text{PO}_4^{3-}$
1070 in Carb-Ap	[30]* [31]*	[30]* [31]*
1071 in Carb-Hap	[32]	
1073 in Carb-Hap		[32]
1076 in Carb-Ap	[31]*	[31]*
1077 in Hap		[30]
1080 in HFAP		[33]
1080 in Hap		[33]
1081 in Fap		[34]
1084 in Brushite		[35]
1085		[36]
1086 in Calcite	[37,38]	
1086 in Mg-phosphate		[39]
1088 in Ca-phosphate		[39]
1086-1088 in Carb-phosphate	[39]	

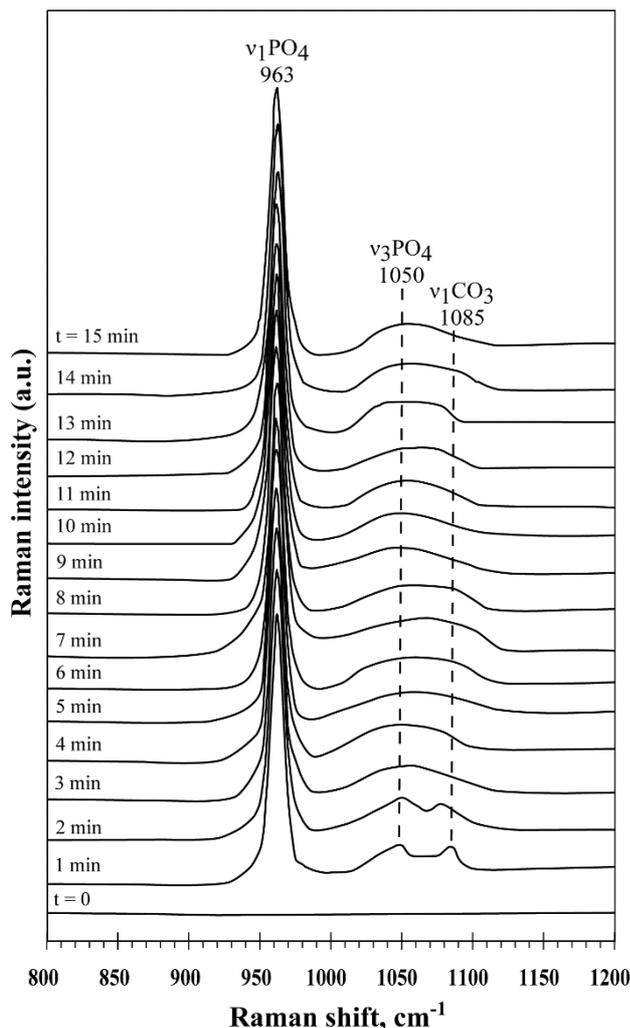
(\*) Authors suggests an overlap of  $\text{v}_1\text{CO}_3$  and  $\text{v}_3\text{PO}_4$  peaks. Carb-Ap: Carbonate-Apatite; Carb-HAp: carbonate hydroxyapatite; HAp: Hydroxyapatite; HFAP: Hydroxy-fluoroapatite; FAp: Fluorapatite; HFClAp: Hydroxy-fluoro-chloroapatite.

The peaks at  $1085 \text{ cm}^{-1}$  have been assigned in the literature to  $\text{v}_3\text{PO}_4$  vibrations [27,29] while the same peak at  $1085 \text{ cm}^{-1}$  was attributed to  $\text{v}_1\text{CO}_3$  vibrations in several studies [17,39]. Termine and Lundy [39]

investigated the  $\text{PO}_4$  vibration of some phosphate salts and assigned the peaks at  $1086\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$  to  $\nu\text{PO}_4$  in calcium phosphate and magnesium phosphate materials, but the authors found no  $\nu\text{PO}_4$  peak in the  $1086\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$  region for calcium carbonate phosphate. They explained this absence by the domination of the  $\nu_1\text{CO}_3$  band in this region for carbonate phosphate. In the present work, the Raman spectrum of C-HFAP untreated shows a peak at  $1085\text{ cm}^{-1}$ . When the sample is brought in contact with phosphoric acid, the  $1085\text{ cm}^{-1}$  peak increases in intensity up to  $0.001\text{-}0.01\text{ M}$  and then decreases and disappears at higher phosphoric acid concentrations (Figs. 5a and 5b). As we observed a strong peak at  $1085\text{ cm}^{-1}$  in our recent Raman study of a pure sample of calcite (Filippov *et al.*, to be submitted), the  $1085\text{ cm}^{-1}$  peak observed in Figs. 5a and 5b is therefore attributed to a  $\text{CO}_3$  vibration in agreement with previous studies [17,39]. It is likely that the peak at  $1078\text{ cm}^{-1}$ , or part of it, belongs to phosphoric acid (Fig. 3) as its intensity increases with phosphoric acid concentration as it is the case for the  $890\text{ cm}^{-1}$  peak and is only observed at a phosphoric acid concentration of  $0.1\text{ M}$  and above, which was also the case in Fig. 3 for phosphoric acid.

The Raman analysis performed on the C-HFAP dry sample (Fig. 5b) confirms the previous spectral interpretation with, in particular, the disappearance from the spectrum of both the  $890\text{ cm}^{-1}$  and  $1078\text{ cm}^{-1}$  peaks attributed to phosphoric acid in solution which is removed after filtration, and the presence of the  $963\text{ cm}^{-1}$  peak attributed to C-HFAP, the intensity of which remains constant (same amount of mineral in each experiment). Also, the behaviour of the peak at  $1085\text{ cm}^{-1}$  is more clearly seen in Fig. 5b than in Fig. 5a because of the absence of the  $1078\text{ cm}^{-1}$  adjoining peak; it is present in the absence of acid and increases in intensity up to a maximum value at  $0.01\text{ M}$  phosphoric acid before vanishing or drastically decreasing in intensity at higher acid concentrations. The major difference between Fig. 5a and Fig. 5b is the presence of a broad peak at around  $1052\text{ cm}^{-1}$  in the spectra of the dry sample, the intensity of which was lesser when the sample was in solution. It belongs to C-HFAP as it is also present in the absence of phosphoric acid ( $0\text{ M}$ ) and remains more or less constant in intensity and shape. It is also attributed to  $\nu_3\text{PO}_4$  vibrations [33,34].

The Raman spectrum of C-HFAP was also measured in solution (Fig. 6) as a function of contact time with phosphoric acid at a fixed pH of  $4.6 (\pm 0.1)$ . Phosphoric acid was continuously added to maintain the pH at a constant value especially in the first 2 mins (see Fig. 2). As explained previously the peak at  $963\text{ cm}^{-1}$  in Fig. 6 is attributed to  $\nu_1\text{PO}_4$  vibrations of C-HFAP and its intensity remains constant with time. The peaks at  $1050$  and  $1085\text{ cm}^{-1}$  distinct at earlier times become broader as time progresses as it was the case in Fig. 5a with increasing acid concentration. The intensity of the  $1085\text{ cm}^{-1}$  peak assigned to  $\nu_1\text{CO}_3$  as explained above, seems to decrease with time relative to that of the  $1050\text{ cm}^{-1}$  peak which is due to  $\nu_3\text{PO}_4$ . It is not possible to distinguish the  $1078\text{ cm}^{-1}$  phosphate peak belonging to phosphoric acid probably because the amount acid added was too low for its detection. The results of band component analysis of the Raman spectra are reported in Table 3.



**Fig. 6.** Raman spectra of C-HFAP as a function of contact time with phosphoric acid at pH 4.6 ( $\pm 0.1$ ) (800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  region).

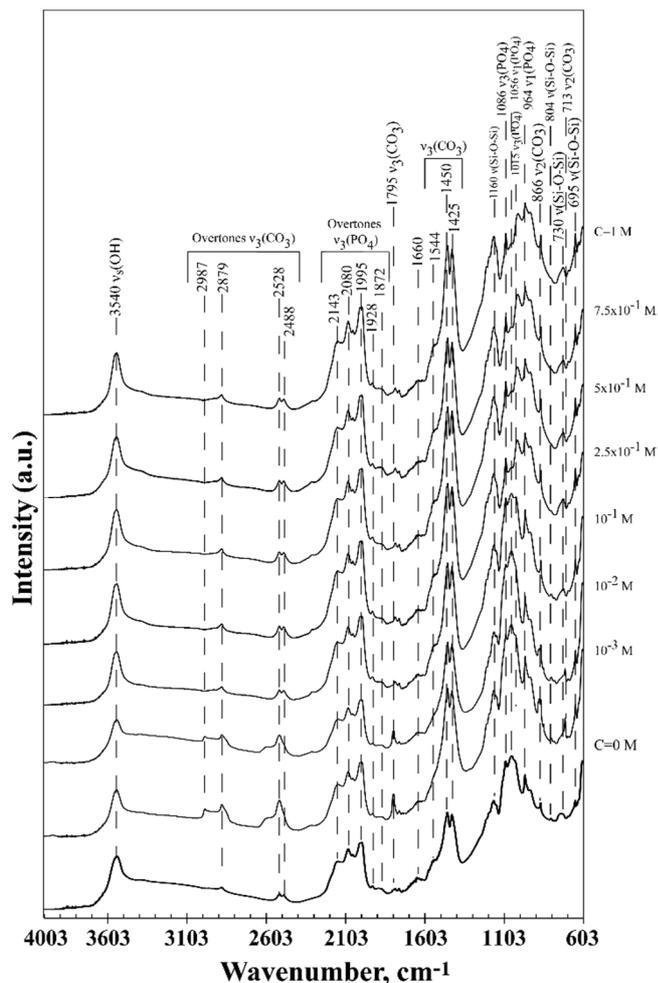
The presence of calcium carbonate in the system when the pH was ranging between 4.6 and 7.5 was attributed to a surface conversion phenomenon of apatite into calcite. Somasundaran and Wang [40] indicated two possibilities that may occur if the apatite system is in contact with atmospheric  $\text{CO}_2$  (as in this study): (i) calcite can precipitate from the solution and subsequently form surface coating on apatite, (ii) the surface of apatite particles could be converted into calcite through various surface reactions leading to surface precipitation. In flotation, implications of such phenomena are to be noted, in particular in the separation of apatite from other calcium minerals (e.g. calcite, dolomite) by selective flotation. Thus, in the flotation of apatitic minerals from calcium carbonate, calcium carbonate newly formed by surface conversion of apatite probably acts as a coating layer on the apatite surface which prevents the apatite dissolution on the one hand and adsorption of collectors on the other hand.

**Table 3.** Bands component analysis of the Raman and infrared spectra of C-HFAP.

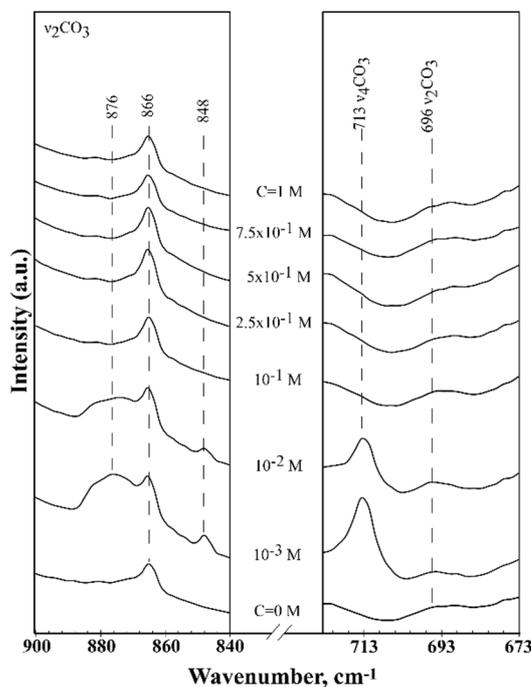
Raman	IR	Assignments	References
	3540	OH stretching	[41]
3450		OH stretching	[28]
	2987	OH in carboxylic acids $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$	[42]
	2879		
	2514		
	2143	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[43]
	2080		
	1995		
	1872		
	1795	$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$	[44]
	1544		
	1454		
	1425		
	1211	OH in plane bending	[45]
	1193	$\nu(\text{Si-O-Si})$	[41]
	1160		
	1140	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[32,46]
	1086		
1140		$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[36]
1086			
	1087	$\nu_1\text{CO}_3^{2-}$	[47]
1087		$\nu_1\text{CO}_3^{2-}$	[17]
1086			
1085			
1078		$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[27]
1075			
	1056	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[48]
1052		$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[37]
1050			
	1020	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$	[46]
	964	$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	[32]
963		$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	[32]
	933	$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$	[49]
890		P=OH	[27]
	876	$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$	[32]
	866		
	848		
	804	$\nu(\text{Si-O-Si})$	[50]
	730		
	713	$\nu_4\text{CO}_3^{2-}$	[51]
	648	$\nu(\text{Si-O-Si})$	[50]

### 3.3. Infrared spectroscopy

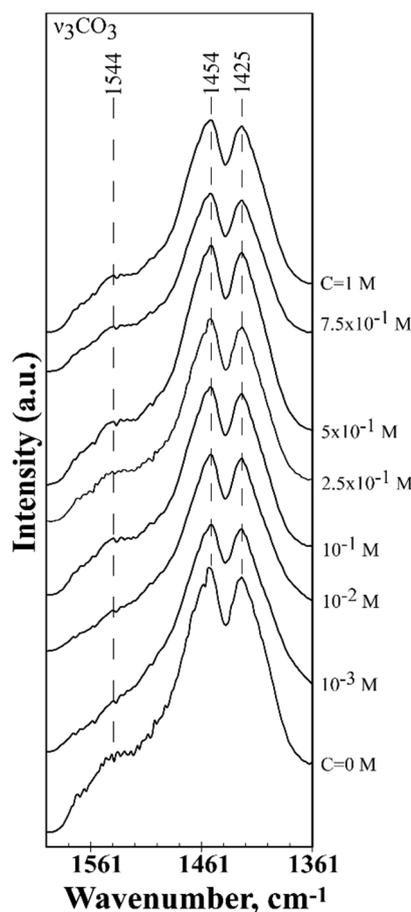
The infrared spectra of C-HFAP as a function of phosphoric acid concentration are shown in [Figs. 7a, 7b and 7c](#) in the spectral regions 4100-600  $\text{cm}^{-1}$ , 670-900  $\text{cm}^{-1}$  and 1360-1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.



**Fig. 7a.** Infrared spectra (4003-603 cm<sup>-1</sup> region) of C-HFAP which has been 15 min in contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations.



**Fig. 7b.** Infrared spectra (900-673 cm<sup>-1</sup> region) of C-HFAP which has been 15 min in contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations.



**Fig. 7c.** Infrared spectra ( $1602\text{-}1361\text{ cm}^{-1}$  region) of C-HFAP which has been 15 min in contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations.

Table 3 gives the results of IR band component analysis together with the attribution of each band. The spectra are complex and present IR peaks due to OH vibration at  $3540\text{ cm}^{-1}$  [41] and to  $\text{CO}_3$  and  $\text{PO}_4$  vibrations. Contamination by silicate minerals probably quartz (Table 1 and Fig. 1) is shown by the presence of peaks at  $804$ ,  $730$ ,  $695$  and  $1160\text{ cm}^{-1}$  attributed to  $\nu(\text{Si-O})$  [52]. The presence of  $\text{CO}_3$  peaks in the infrared spectra confirms that carbonate is present in the C-HFAP sample. The presence of  $\text{CO}_3$  and OH in the sample may be the result of their substitutions for  $\text{PO}_4$  and F, respectively in the crystal lattice of the untreated sample as it is the case for hydroxy-fluorapatite carbonated (C-HFAP). Other authors [51] report this similar type of apatite in their studies. The major changes observed in the spectra with increasing phosphoric acid concentration occur with some of the  $\text{CO}_3$  IR peaks. In particular, new  $\text{CO}_3$  peaks at  $2987$ ,  $2879$ ,  $2514$ ,  $1536$ ,  $876$ ,  $848$  and  $713\text{ cm}^{-1}$ , which were not present in the spectrum in the absence of phosphoric acid, appear in the spectra at  $10^{-3}$  and  $10^{-2}\text{ M}$  phosphoric acid but decrease in intensity or disappear at higher acid concentrations. The peaks at  $2987$ ,  $2879$  and  $2514\text{ cm}^{-1}$  are attributed to overtones of the stretching vibrations of  $\nu_3\text{CO}_3$  [53]. In the untreated sample these peaks have a low intensity that becomes relatively intense in the presence of phosphoric acid particularly at  $10^{-3}$  and  $10^{-2}\text{ M}$ . The peak at  $1795\text{ cm}^{-1}$  is due to an overtone of  $\nu_3\text{CO}_3$  vibration [44]; it is already present in the untreated sample and increases in intensity up to  $10^{-2}\text{ M}$  phosphoric acid before decreasing at higher acid concentrations. The peaks at  $876$  and  $848\text{ cm}^{-1}$  are also assigned to  $\nu_2\text{CO}_3$  [51]; they appear from

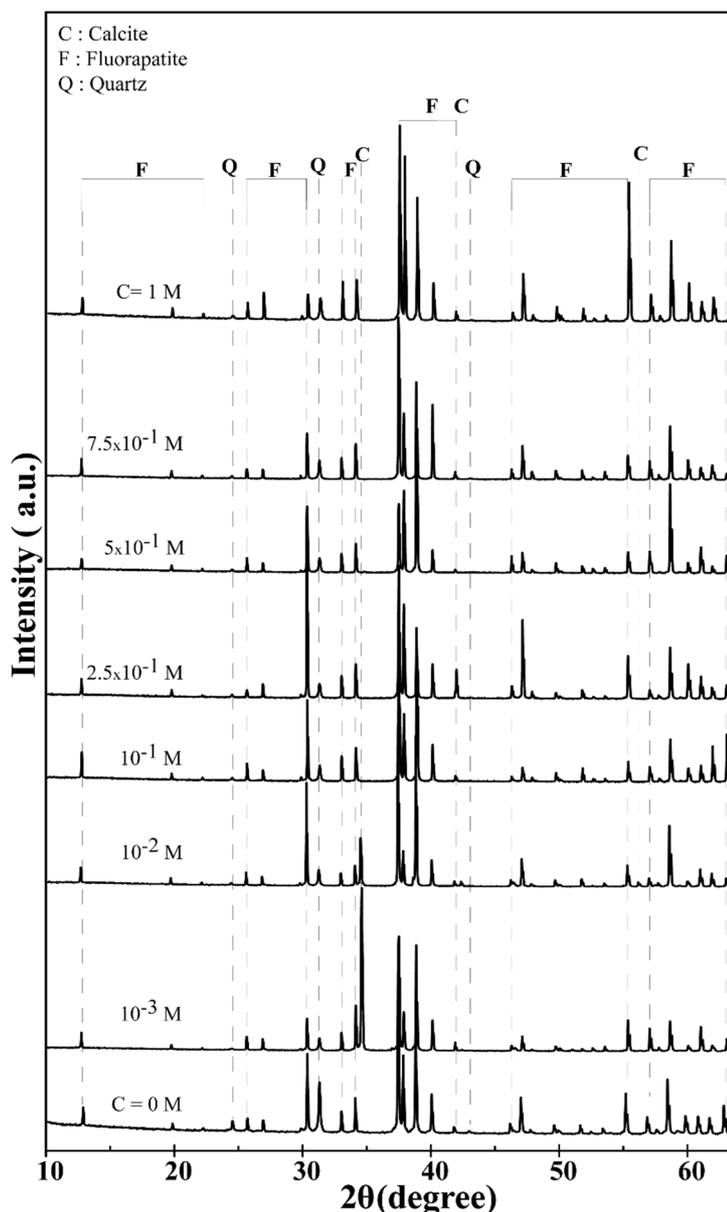
$10^{-3}$  to  $10^{-2}$  M phosphoric acid. Regnier and co-workers [51] indicated that these two peaks are characteristic of natural C-HFAP. The  $\nu_4$  peak at  $713\text{ cm}^{-1}$ , which also appears between  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  M then disappears from  $10^{-1}$  M phosphoric acid, is attributed to  $\text{CO}_3$  vibration [44]. Regnier *et al.* [51] and Ren *et al.* [54] attributed this  $713\text{ cm}^{-1}$  peak to a  $\text{CO}_3$  vibration of calcite, therefore its presence indicates that detectable  $\text{CaCO}_3$  is formed on the C-HFAP surface during treatment at low phosphoric acid concentrations. The three peaks at  $1454$ ,  $1425$  and  $866\text{ cm}^{-1}$  are due to  $\nu_3\text{CO}_3$  [55] and are shown in Fig. 7c. These three  $\nu_3\text{CO}_3$  vibrations correspond to  $\text{CO}_3$  ions which have substituted the  $\text{PO}_4$  ions in the C-HFAP lattice [51]. The weak or absence of influence of phosphoric acid on the intensity of the  $1454$ ,  $1425$  and  $866\text{ cm}^{-1}$   $\text{CO}_3$  peaks even at high acid concentrations, seems to be due to different structural states of  $\text{CO}_3$  where the one which corresponds to  $\nu_3\text{CO}_3$  is probably better ordered than that corresponding to  $\nu_4\text{CO}_3$  at  $713\text{ cm}^{-1}$ . Thus, this difference in structural state of  $\text{CO}_3$  may lead to a differential dissolution. It was reported that the substitution of  $\text{PO}_4$  ions by  $\text{CO}_3$  in the apatite lattice leads to structural disorder and also to a higher solubility [56]. A shoulder peak at  $1544\text{ cm}^{-1}$  due to  $\nu_3\text{CO}_3$  [54,55] appears from  $10^{-1}$  M phosphoric acid and becomes better defined with increasing acid concentration. It is well accepted that at least two types of carbonated apatite exist, type A and type B [54]. Type A can be prepared from a hydrothermal route or reaction of apatite with  $\text{CO}_2$  at a high temperature while type B is prepared from aqueous precipitated carbonated apatite. Ren *et al.* [54] found that type A has a characteristic  $\text{CO}_3$  IR peak at  $1546\text{ cm}^{-1}$  which corresponds to the  $\text{CO}_3$  substitution for OH while type B has a characteristic  $\text{CO}_3$  IR peak at  $1465\text{ cm}^{-1}$  which corresponds to the  $\text{CO}_3$  substitution for  $\text{PO}_4$ . They also reported that the other IR peaks at  $880$ ,  $1413$  and  $1450\text{ cm}^{-1}$  may also be attributed to type B but may also originate from carbonate adsorption on the apatite surface or to a separate intermixed carbonate containing phase (no substitution).

The peaks in the  $2143 - 1872\text{ cm}^{-1}$  region due to overtones of  $\nu_3\text{PO}_4$  [43] and peaks at  $1086 - 933\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\nu_1\text{PO}_4$  and  $\nu_3\text{PO}_4$  [49] did not change significantly with phosphoric acid concentration. However, the  $\text{PO}_4$  large band at  $1086 - 933\text{ cm}^{-1}$  seems to decrease in intensity and mostly becomes broader with increasing phosphoric acid concentration. These changes in intensity and broadness indicate modifications in the C-HFAP structure/crystallinity after reaction with phosphoric acid. Drouet [57] also observed in the infrared spectra of different Ca-phosphate a broadening of IR peaks as a function of crystallinity degrees.

### 3.4. XRD and SEM analysis of C-HFAP

Fig. 8 shows the XRD patterns of C-HFAP which has been 15 minutes in contact with phosphoric acid at concentrations between  $10^{-3}$  and  $1\text{ M}$ , and at constant pH value around of  $4.6 (\pm 0.1)$ , then filtrated and dried. All XRD patterns are compared to those in the database JCP2.ca. As illustrated in Fig. 8, there is no clear evidence of new crystalline mineral phases in the XRD of C-HFAP after contact with phosphoric acid except for a new peak at  $\sim 34^\circ$  ( $d = 3.03$ ) which only appears at the phosphoric acid

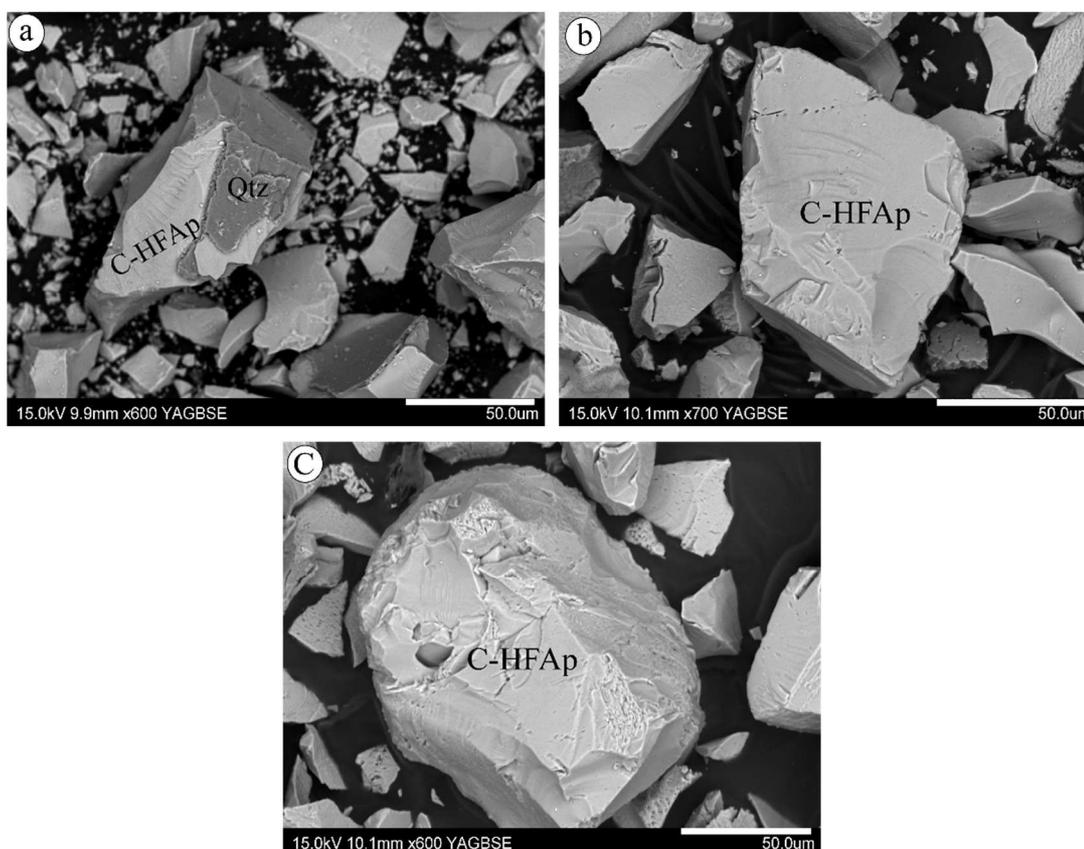
concentrations of  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  M. This peak is present in some Ca-phosphate compounds (e.g. brushite, pyrophosphate) but it is the main XRD peak in calcium carbonate (JCP2.ca 05-0586). XRD patterns of C-HFAP treated with phosphoric acid at constant pH  $\approx 4.6$  ( $\pm 0.1$ ) also show a new peak at  $\sim 34^\circ$  ( $d = 3.03$ ). As indicated previously this peak corresponds to the main XRD peak of calcium carbonate. Calcium carbonate is indeed present in the C-HFAP sample (also identified in several other calcium phosphate materials, [58]) and clearly identified in the infrared spectra.



**Fig. 8.** XRD patterns of C-HFAP which has been 15 min in contact with solutions of phosphoric acid of different concentrations.

The SEM images of C-HFAP samples are shown in Fig.9. No new phase was observed on C-HFAP surface, after treatment with phosphoric acid. Dorozhkin [59] using SEM analysis has reported the formation of a thin surface layer of acidic calcium phosphates ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and/or  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

on an apatite surface treated with phosphoric acid. However, the surface and particle morphology remain identical after treatment with higher concentrations of phosphoric acid indicating that no new mineral phases are formed at these high acid concentrations.



**Fig. 9.** SEM of C-HFAP after 15 min of contact with solutions of (a) 0 M, (b) 0.5 M (c) and 1 M phosphoric acid (C-HFAP: Hydroxyfluorapatite carbonated; Qtz: quartz).

## 5. Conclusion

The experimental approach used in this work consisted of following *in-situ* and *ex-situ* the reactivity of C-HFAP after contact with phosphoric acid at different concentrations by using spectroscopy Raman. Infrared spectroscopy, XRD and SEM were also used as complementary analytical methods. The Raman and infrared spectra as well as XRD patterns of C-HFAP all show the apparition and growth of new carbonate peaks attributed to calcium carbonate between  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  M phosphoric acid concentration and their decrease/disappearance at higher concentrations. Calcium carbonate is also observed for the experiment carried out *in-situ* at a fixed pH of  $4.6 (\pm 0.1)$ . The changes in infrared peak intensity and shape indicate modifications of C-HFAP structure/crystallinity with increasing phosphoric acid concentration. The formation of this calcium carbonate phase on C-HFAP coincides with the decrease in mineral reactivity and more precisely proton consumption. The results obtained in this study may have some implications for the separation by flotation of apatitic minerals from carbonate minerals, and

more particularly if this calcium carbonate phase formed at pH 4.6 reduces apatite dissolution and collectors adsorption.

### **Acknowledgements**

The financial support for this work from the “Noyau d'Ingénierie et de Technologie” (NIT) foundation is gratefully acknowledged. The authors also wish to thank the members of the STEVAL pilot plant for their technical support.

## References

- [1] T.F. Al-Fariss, Y. Arafat, F.A. Abd El-Aleem, A.A. El-Midany, Investigating sodium sulphate as a phosphate depressant in acidic media, *Sep. Purif. Technol.* 124, 163-169.
- [2] D.V. Rao, M.K. Narayanan, U.B. Nayak, K. Ananthapadmanabhan, P. Somasundaran, Flotation of calcareous Mussorie phosphate ore, *Int. J. Miner. Process.* 14 (1985) 57–66.
- [3] P. Somasundaran, L. Zhang, Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation, in: *Benef. Phosphates Adv. Res. Prat.*, 1999: pp. 141–154.
- [4] D.A. Elgillani, A.Z.M. Abouzeid, Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media, *Int. J. Miner. Process.* 38 (1993) 235–256.
- [5] P. Somasundaran, L. Zhang, Reagent Adsorption on Phosphates, in: *Encycl. Sep. Sci.*, Academic Press, San Diego, CA, 2000: pp. 1562–1572.
- [6] A.Z.M. Abouzeid, Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview, *Int. J. Miner. Process.* 85 (2008) 59–84.
- [7] A.-Z.M. Abouzeid, A.T.T. Negm, D.A.A. Elgillani, Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics, *Int. J. Miner. Process.* 90 (2009) 81–89.
- [8] L. Thirioux, P. Baillif, J.C. Touray, J.P. Ildefonse, Surface reactions during fluorapatite dissolution-recrystallization in acid media (hydrochloric and citric acids), *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54 (1990) 1969–1977.
- [9] S. V Dorozhkin, Surface Reactions of Apatite Dissolution, *J. Colloid Interface Sci.* 191 (1997) 489–497.
- [10] C. Chaïrat, J. Schott, E.H. Oelkers, J.E. Lartigue, N. Harouiya, Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25 °C and pH from 3 to 12, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 5901–5912.
- [11] C. Chaïrat, E.H. Oelkers, J. Schott, J.-E.E. Lartigue, Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (2007) 5888–5900.
- [12] P. Somasundaran, J.O. Amankonah, K.P. Ananthapadmabhan, Mineral—solution equilibria in sparingly soluble mineral systems, *Colloids and Surfaces.* 15 (1985) 309–333.
- [13] Y.A. Attia, D.W. Fuerstenau, The equilibrium composition of hydroxyapatite and fluorapatite-water interfaces, *Colloids and Surfaces.* 34 (1988) 271–285.
- [14] E.C. Moreno, T.M. Gregory, W.E. Brown, Preparation and solubility of hydroxyapatite, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 72A (1968) 773.
- [15] W.E. Brown, Solubilities of phosphates and other sparingly soluble compounds: progress report, Washington, DC, 1971. National Bureau of Standards, 80p.
- [16] M. Thompson, S.J. Wilkins, R.G. Compton, H.A. Viles, Channel flow cell studies on the evaluation of surface pretreatments using phosphoric acid or polymaleic acid for calcite stone protection., *J. Colloid Interface Sci.* 259 (2003) 338–45.
- [17] J. Klasa, E. Ruiz-Agudo, L.J. Wang, C. V. Putnis, E. Valsami-Jones, M. Menneken, A. Putnis, An atomic force microscopy study of the dissolution of calcite in the presence of phosphate ions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 117 (2013) 115–128.
- [18] B.O. Fowler, Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 194–207.
- [19] B. Dickens, J.S. Bowen, W.E. Brown, A refinement of the crystal structure of CaHPO<sub>4</sub> (synthetic monetite), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1972) 797–806.

- [20] A. Chhetry, Z. Wang, J.L. Fox, A.A. Baig, H. Zhuang, W.I. Higuchi, Use of dicalcium phosphate dihydrate as a probe in an approach for accurate calculations of solution equilibria in buffered calcium phosphate systems, *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1999) 47–56.
- [21] E. Valsami-Jones, The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7, *Chem. Geol.* 151 (1998) 215–233.
- [22] P. Somasundaran, G.E.E. Agar, The zero point of charge of calcite, *J. Colloid Interface Sci.* 24 (1967) 433–440.
- [23] M.T. Fulmer, I.C. Ison, C.R. Hankermayer, B.R. Constantz, J. Ross, Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites., *Biomaterials.* 23 (2002) 751–5.
- [24] S. V. Dorozhkin, Dissolution kinetics of single fluoroapatite crystals in phosphoric acid solution under the conditions of the wet-process phosphoric acid production, *J. Für Prakt. Chemie/Chemiker-Zeitung.* 338 (1996) 620–626.
- [25] M.J. Larsen, S.J. Jensen, Stability and mutual conversion of enamel apatite and brushite at 20 °C as a function of pH of the aqueous phase, *Arch. Oral Biol.* 34 (1989) 963–968.
- [26] P. Schaad, F. Poumier, J.C. Voegel, P. Gramain, Analysis of calcium hydroxyapatite dissolution in non-stoichiometric solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 121 (1997) 217–228.
- [27] R.F. Brandão, R.L. Quirino, V.M. Mello, A.P. Tavares, A.C. Peres, F. Guinhos, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, Synthesis, characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 954–966.
- [28] D. de Ligny, E. Guillaud, H. Gailhanou, P. Blanc, Raman Spectroscopy of Adsorbed Water in Clays: First Attempt at Band Assignment, *Procedia Earth Planet. Sci.* 7 (2013) 203–206.
- [29] F. Casciani, R.A. Condrate, Raman spectrum of monetite, CaHPO<sub>4</sub>, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 385–388.
- [30] G. Penel, E. Cau, C. Delfosse, C. Rey, P. Hardouin, J. Jeanfils, C. Delecourt, J. Lemaître, G. Leroy, Raman microspectrometry studies of calcified tissues and related biomaterials, *Dent. Med. Probl.* 40 (2003) 37–43.
- [31] G.S. Mandair, M.D. Morris, Contributions of Raman spectroscopy to the understanding of bone strength., *Nature Publishing Group*, 2015, vol 4, 620p.
- [32] T. Sakae, Variations in dental enamel crystallites and micro-structure, *J. Oral Biosci.* 48 (2006) 85–93.
- [33] J.A. Nathanael, D. Mangalaraj, S.I. Hong, Y. Masuda, Y.H. Rhee, H.W. Kim, Influence of fluorine substitution on the morphology and structure of hydroxyapatite nanocrystals prepared by hydrothermal method, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2013) 967–976.
- [34] G. Penel, G. Leroy, C. Rey, B. Sombret, J.P. Huvenne, E. Bres, Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 271–276.
- [35] V.R. Kodati, G.E. Tomasi, J.L. Turumin, A.T. Tu, Raman Spectroscopic Identification of Phosphate-Type Kidney Stones, *Appl. Spectrosc.* 45 (1991) 581–583.
- [36] A. Juillard, G. Falgayrac, B. Cortet, M.H. Vieillard, N. Azaroual, J.C. Hornez, G. Penel, Molecular interactions between zoledronic acid and bone: An in vitro Raman microspectroscopic study, *Bone.* 47 (2010) 895–904.
- [37] A. Awonusi, M.D. Morris, M.M.J. Tecklenburg, Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite., *Calcif. Tissue Int.* 81 (2007) 46–52.

- [38] G. Penel, G. Leroy, N. Leroy, P. Behin, J.M. Langlois, J.C. Libersa, P.H. Dupas, Raman spectrometry applied to calcified tissue and calcium-phosphorus biomaterials, *Bull. Du Groupement Int. Pour La Rech. Sci. En Stomatol. Odontol.* 42 (2000) 55–63.
- [39] J.D. Termine, D.R. Lundy, Vibrational spectra of some phosphate salts amorphous to X-ray diffraction, *Calcif. Tissue Res.* 15 (1974) 55–70.
- [40] P. Somasundaran, D. Wang, *Solution chemistry : minerals and reagents*, Elsevier, 2006, 220p.
- [41] S.M. Arifuzzaman, S. Rohani, Experimental study of brushite precipitation, *J. Cryst. Growth.* 267 (2004) 624–634.
- [42] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, G.B. Cook, *Introduction to Organic Spectroscopy*, Macmillan Publishing Company, New York, 1987, 454p.
- [43] R.G. Jouve, *Caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'adsorption infrarouge*, Université Jean Monnet Sainte-Etienne, 1995. PhD thesis, 193p.
- [44] V.C. Farmer, *Infrared spectroscopy in mineral chemistry*, in: *Physicochem. Methods Miner. Anal.*, Springer US, Boston, MA, 1975: pp. 357–388.
- [45] J. Xu, *Vibrational Spectroscopic Investigations of Calcium Phosphates and dental materials*, McGill University, 1996. PhD thesis, 135p.
- [46] R.L. Frost, Y. Xi, R. Scholz, A. López, F.M. Belotti, Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral hureaulite –  $(\text{Mn, Fe})_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , *Vib. Spectrosc.* 66 (2013) 69–75.
- [47] S.S. Potgieter-Vermaak, J.H. Potgieter, R. Van Grieken, The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 656–662.
- [48] S.J. Gadaleta, E.P. Paschalis, F. Betts, R. Mendelsohn, A.L. Boskey, Fourier transform infrared spectroscopy of the solution-mediated conversion of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite: New correlations between X-ray diffraction and infrared data, *Calcif. Tissue Int.* 58 (1996) 9–16.
- [49] A. Grunenwald, C. Keyser, A.M. Sautereau, E. Crubézy, B. Ludes, C. Drouet, Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology, *J. Archaeol. Sci.* 49 (2014) 134–141.
- [50] J. Madejová, P. Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays : infrared methods, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 410–432.
- [51] P. Regnier, A.C. Lasaga, R.A. Berner, O.H. Han, K.W. Zilm, Mechanism of  $\text{CO}_3$  substitution in carbonate-fluorapatite; evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR, and quantum mechanical calculations, *Am. Mineral.* 79 (1994) 809–818.
- [52] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, J. Inczedy, Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by ir spectrophotometry and other instrumental methods: II, Investigations on quartz and feldspar, *Clays Clay Miner.* 26 (1978) 139–143.
- [53] H. Van Olphen, J.J. Fripiar, *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, 1979. 368p.
- [54] F. Ren, Y. Ding, Y. Leng, Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: a combined experimental and computational study., *J. Biomed. Mater. Res. A.* 102 (2014) 496–505.
- [55] M. Okazaki,  $\text{F-CO}_3$  Interaction in IR spectra of fluoridated  $\text{CO}_3$ -apatites, *Calcif. Tissue Int.* 35 (1983) 78–81.
- [56] S. Hontsu, K. Yoshikawa, Ultra-thin hydroxyapatite sheets for dental applications, in: W. Publishing (Ed.), *Hydroxyapatite Biomed. Appl.*, 2015: pp. 129–142.

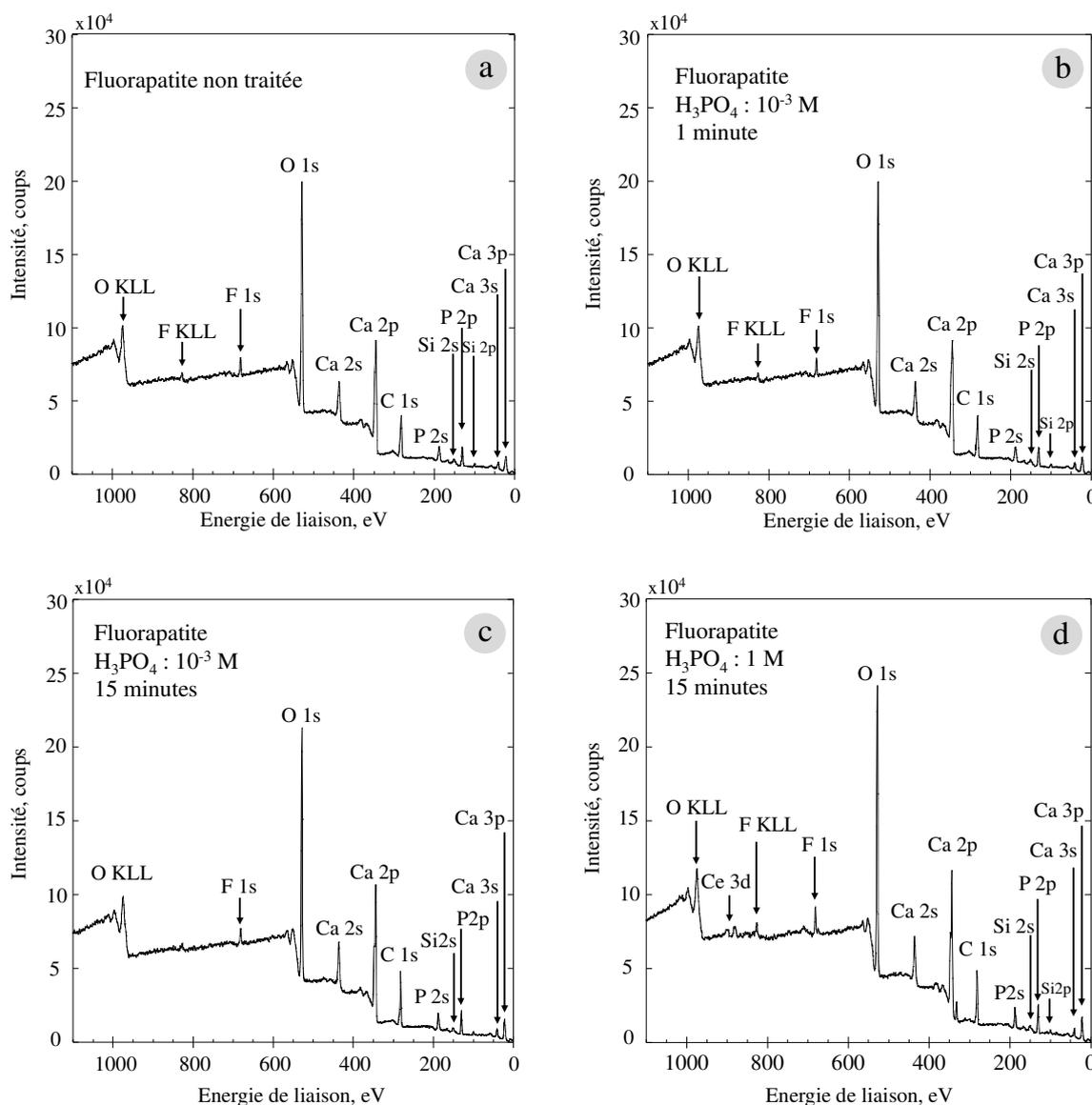
- [57] C. Drouet, Apatite formation: why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds., *Biomed Res. Int.* 2013 (2013) 490946.
- [58] H.B. Lu, C.T. Campbell, D.J. Graham, B.D. Ratner, Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS, *Anal. Chem.* 72 (2000) 2886–2894.
- [59] S. V. Dorozhkin, Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. II. Nanolevel of investigations, *J. Cryst. Growth.* 182 (1997) 133–140.

### 3-3- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la fluorapatite et de la calcite avant et après traitement à l'acide phosphorique

L'étude de la réactivité de la fluorapatite et de la calcite en milieu acide a été approfondie par spectroscopie photoélectronique par rayons X, en analysant les concentrations atomiques à la surface de ces minéraux avant et après traitement avec l'acide phosphorique.

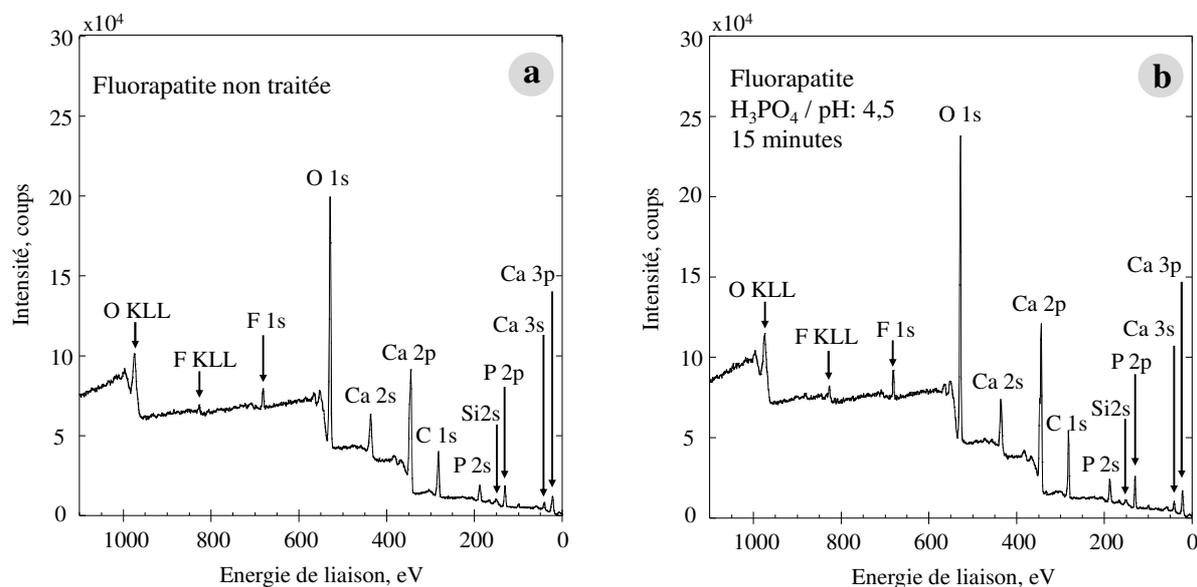
#### 3-3-1- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la fluorapatite non traitée et traitée à l'acide phosphorique

Les spectres large-bande des différents éléments détectés par l'analyse SPX de la fluorapatite, non traitée et traitée avec  $10^{-3}$  M d'acide phosphorique pour 1 et 15 minutes, 1 M d'acide phosphorique pour 15 minutes sont illustrés dans le **figure 3.3**.



**Figure 3.3 :** Spectres large-bande SPX de la fluorapatite non traitée et traitée à  $10^{-3}$  et 1 M de  $H_3PO_4$ .

La **figure 3.4** montre les spectres large-bande SPX des éléments détectés à la surface de la fluorapatite, non traitée et traitée à pH fixé à 4,5 pendant 15 minutes. Les quatre spectres (**Figures 3.3 et 3.4**) sont identiques avec les pics majeurs caractéristiques de la fluorapatite (dans l'ordre inverse des énergies de liaison): O(KLL), F(KLL), F(1s), O(1s), Ca(2s), Ca(2p), C(1s), Ca(2s), Ca(2p), P(2s), P(2p), Ca(3s) et Ca(3p).



**Figure 3.4** : Spectres large-bande SPX de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.

On note la présence de deux autres pics de très faibles intensités, Si(2s) et Si(2p), dus à l'impureté "quartz" dans l'échantillon (**voir analyse DRX, cf. chapitre 2**). Deux autres pics de très faibles intensités à ~880 et 900 eV sont seulement observés sur le spectre de la **figure 3.3d** (fluorapatite traitée avec 1 M d'acide phosphorique) et peuvent correspondre au césium, Ce(3d<sub>5/2</sub>) et Ce(3d<sub>3/2</sub>), respectivement ([Wagner, 1990](#)), présent dans la fluorapatite (**voir analyse chimique, cf. chapitre 2**). Les concentrations atomiques des divers éléments à la surface de la fluorapatite sont reportées dans le **tableau 3.2**.

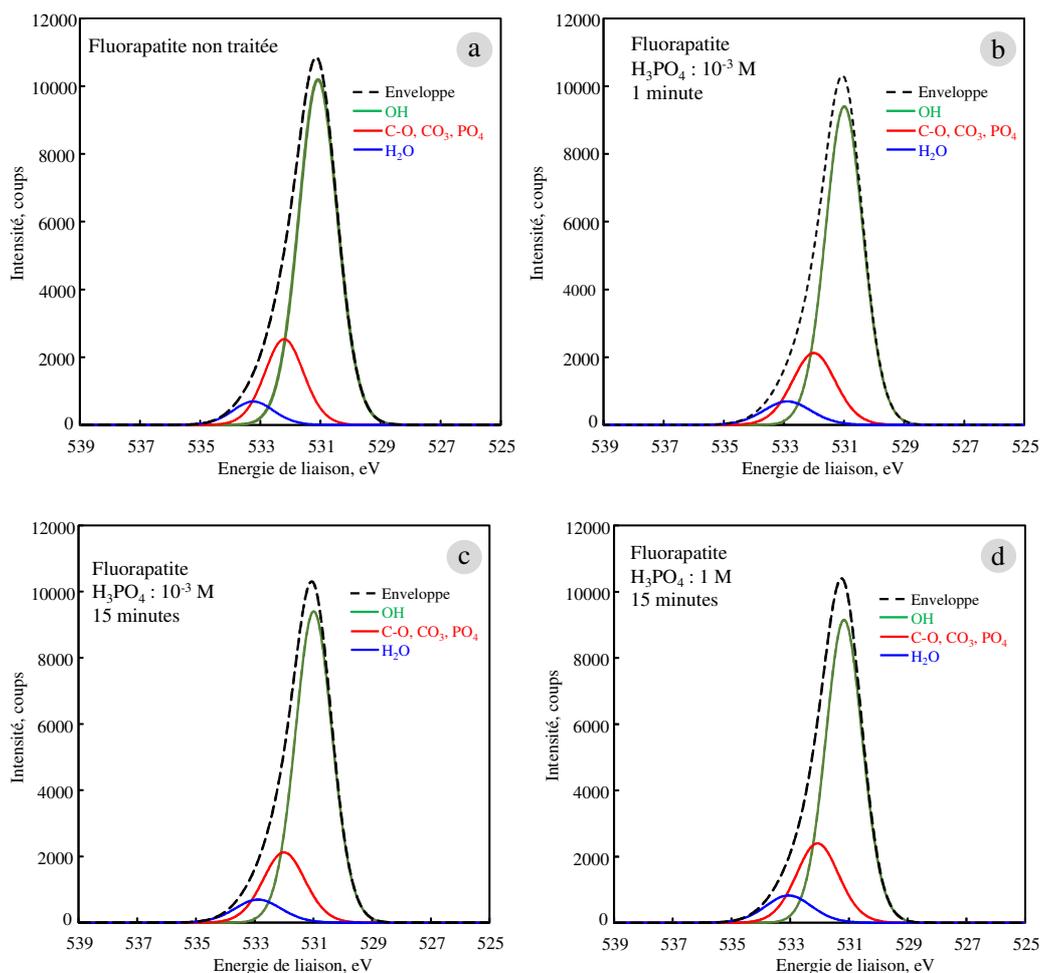
**Tableau 3.2** : Concentration atomique en % des éléments mesurés à la surface de la fluorapatite (FAP) par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique.

Elément (énergie de liaison, eV)	Concentration atomique (%)				
	FAP non traitée	FAP traitée avec $10^{-3}$ M de $H_3PO_4$ (1 min)	FAP traitée avec $10^{-3}$ M de $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée avec 1 M de $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée à pH 4,5 (15 min)
C-C,C-H (284,6)	22,2	22,3	23,0	24,1	23,8
C-O (285,7-286,1)	3,9	5,1	4,3	2,9	4,1
CO <sub>3</sub> (288,3-289,0)	1,6	1,6	2,8	1,4	1,7
<b>C(1s) total</b>	<b>27,7</b>	<b>29,0</b>	<b>30,1</b>	<b>28,4</b>	<b>29,6</b>
OH (531,0-531,2)	34,4	32,9	33,7	30,6	32,6
C-O, CO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> (532,0-532,2)	8,6	8,5	9,1	9,2	8,6
H <sub>2</sub> O (532,9-533,4)	2,5	3,0	1,8	3,5	2,1
<b>O(1s) total</b>	<b>45,5</b>	<b>44,4</b>	<b>44,6</b>	<b>43,3</b>	<b>43,3</b>
Ca(2p) (346,7-347,3)	14,3	14,2	14,1	15,1	14,4
P(2p) (133,1-133,3)	8,3	8,6	7,9	9,1	8,7
F(1s) (684,3-684,5)	2,2	2,3	1,7	2,7	2,6
Si(2p) (102,7-103,1)	2,0	1,5	1,6	1,4	1,4
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

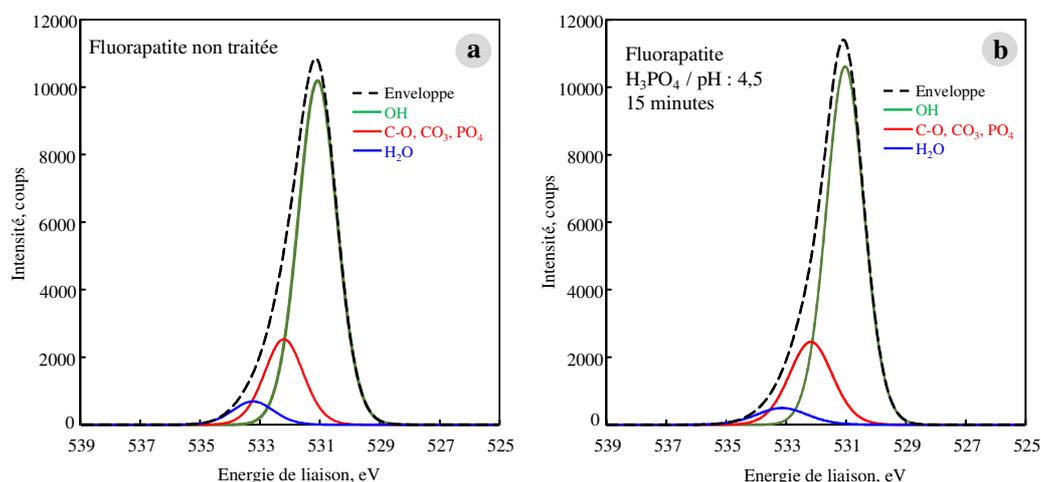
Les spectres de haute résolution du O(1s), C(1s), P(2p) et Ca(2p) sont présentés dans les **figures 3.5 à 3.12** respectivement ainsi que leur décomposition.

#### ❖ Spectres O(1s)

Les spectres O(1s) dans les **figures 3.3 et 3.4** ont été décomposés en trois pics (**Figures 3.5 et 3.6 et Tableau 3.2**), à 531,0-531,2 eV attribué à l'hydroxyde (OH), à 532,0-532,2 eV attribué à l'oxygène organique lié à la contamination (CO), à l'oxygène du carbonate (CO<sub>3</sub>) et du phosphate (PO<sub>4</sub>), et à 532,9-533,4 eV attribué à l'oxygène de la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) adsorbée ([Wagner, 1990](#)). Les proportions de ces trois espèces à la surface de la fluorapatite reportées dans le **tableau 3.2** baissent légèrement après traitement avec l'acide phosphorique de 45,5 à 43,3%. Avec 34,4% le O(1s) de l'hydroxyde (OH) est le plus important. Cette proportion diminue légèrement après traitement acide pour varier entre 30,6% (FAP traitée avec 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et 33,7% (FAP traitée à 10<sup>-3</sup> M durant 15 min).



**Figure 3.0.5** : Spectres O(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à  $10^{-3}$  et 1 M de  $H_3PO_4$ .



**Figure 3.6** : Spectres O(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.

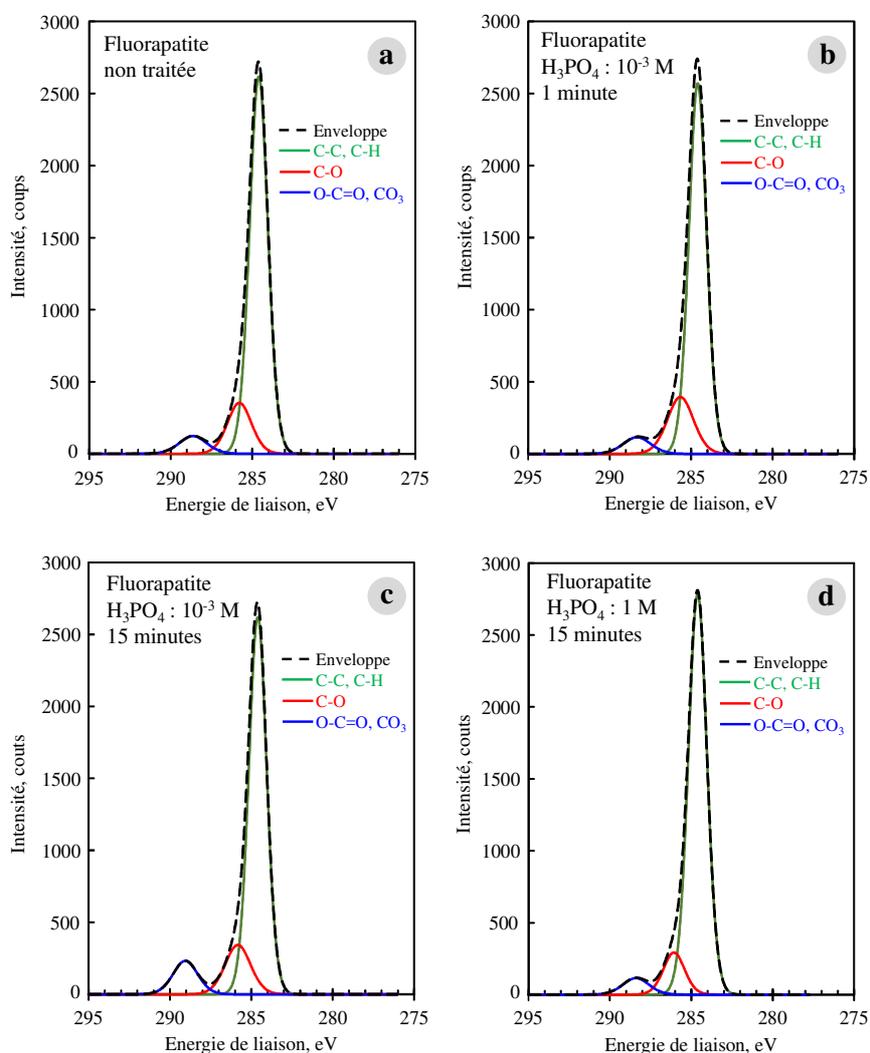
Les proportions en O(1s) lié à la molécule d'eau adsorbée sont les plus basses (2,5% dans la FAp non traitée) et varient entre 1,8% (FAp traitée avec  $10^{-3}$  M de  $H_3PO_4$  pendant 15 min) et 3,5% (FAp traitée avec 1 M de  $H_3PO_4$ ). La concentration atomique en O(1s) assigné aux carbonyles (CO), carbonates ( $CO_3$ ) et phosphates ( $PO_4$ ) dans la FAp non traitée (8,6%) reste la même après 1 minute de traitement

avec  $10^{-3}$  M de  $H_3PO_4$  et à pH 4,5, mais augmente à 9,1 et 9,2% après 15 minutes de traitement à  $10^{-3}$  M et 1 M de  $H_3PO_4$  respectivement.

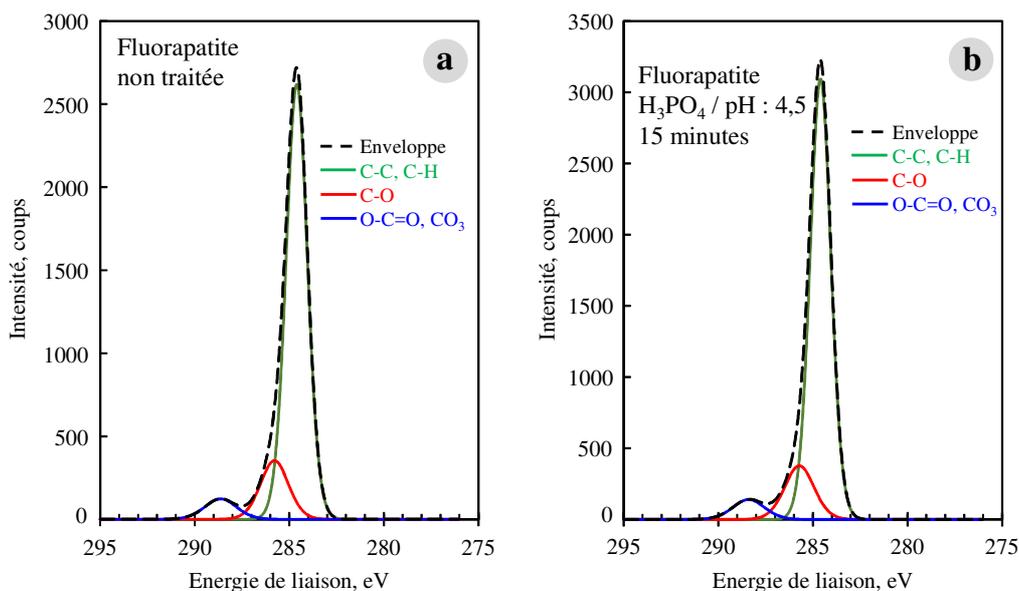
Chusuei *et al.*, (1999) et Lu *et al.*, (2000) ont distingué différents phosphates de calcium en comparant l'intensité relative de deux pics satellite O(1s) situés à 550 et 565 eV. Mais dans ce travail, les rapports d'intensité entre ces pics satellite, ou aires sous ces pics, avant et après traitement acide sont les mêmes 2,0-2,3.

### ❖ Spectres C(1s)

Le spectre C(1s) a été décomposé en trois pics (Figures 3.7 et 3.8 et Tableau 3.2), à 284,6 eV attribué à l'hydrocarbure (C-C, C-H), à 285,7-286,0 eV attribué au carbonyle (C-O), et à 288,3-289,0 eV attribué aux carboxyle (O-C=O) et carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) (Stipp et Hochella, 1991; Wagner, 1990).



**Figure 3.7 :** Spectres C(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à  $10^{-3}$  et 1 M  $H_3PO_4$ .



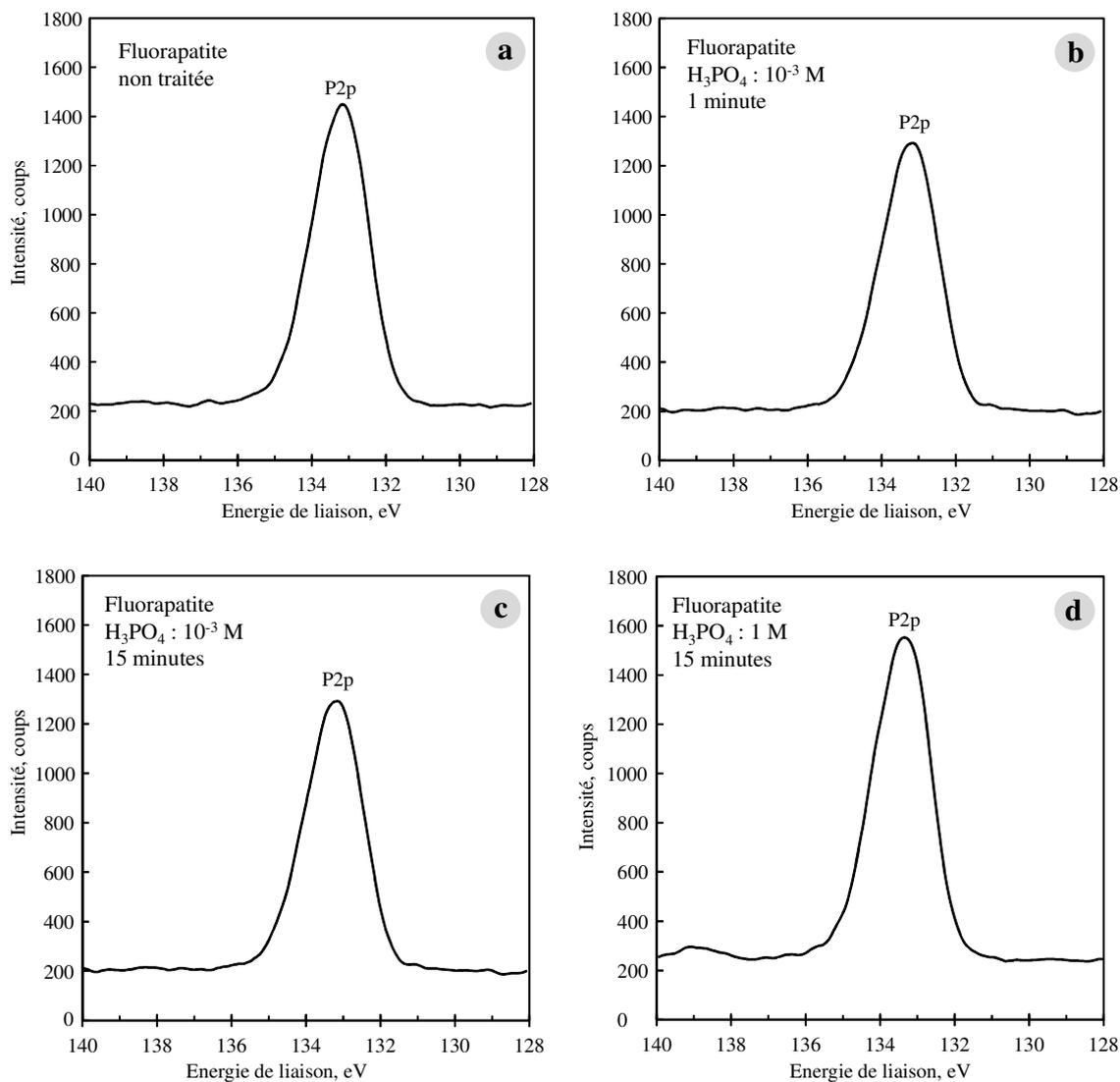
**Figure 3.8 :** Spectres C(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.

Le pic à 284,6 eV est habituellement choisi comme référence pour calibrer l'échelle d'énergie de liaison (Wagner, 1990). L'hydrocarbure et le carbonyle à la surface d'un minéral proviennent généralement de la contamination de l'échantillon en contact de l'air (Smart, 1991; Briggs et Seah, 1990). Le carbonate peut aussi provenir de l'adsorption du dioxyde de carbone (Smart *et al.*, 1973). On remarque que l'intensité relative du pic du carbonate augmente avec le traitement en acide phosphorique à  $10^{-3}$  M mais diminue à 1 M. Les proportions de ces 3 espèces sont montrées dans le **tableau 3.2**.

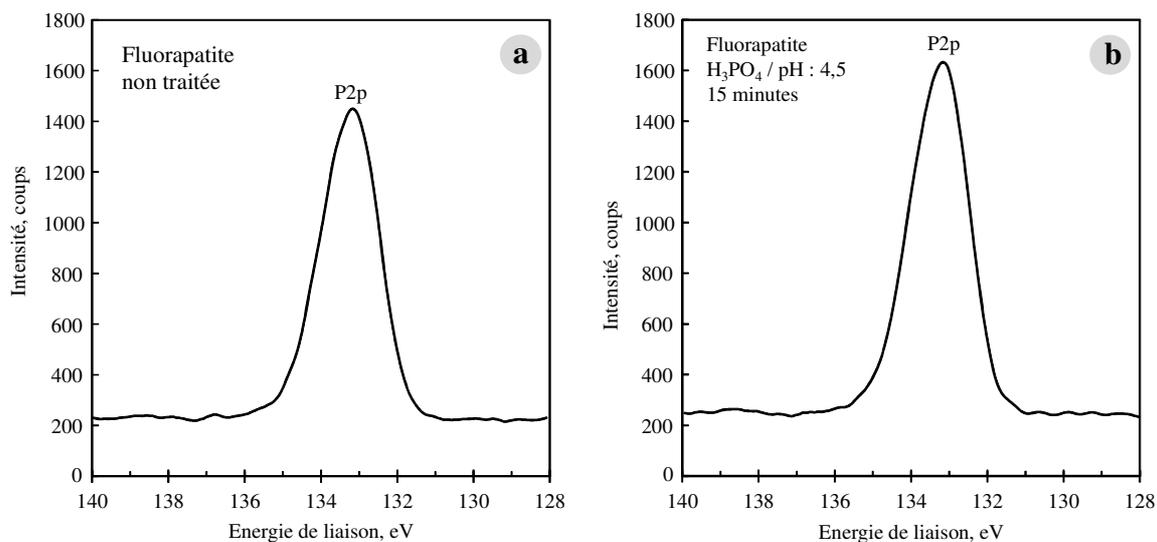
La proportion en carbone lié aux espèces C-C et C-H, ou carbone dû aux contaminations, est la plus importante : initialement égale à 22,2% dans la FAp non traitée, reste identique après une minute de contact avec  $10^{-3}$  M mais augmente jusqu'à 24,1% après un conditionnement de 15 minutes à 1 M de  $H_3PO_4$ . La proportion en C(1s) lié au carbonate initialement égale à 1,6%, reste identique après 1 min de traitement avec  $10^{-3}$  M ou à pH 4,5 pendant 15 minutes. Cette proportion augmente à 2,8% après 15 minutes de traitement avec  $10^{-3}$  M et diminue à 1,4% après 15 minutes de contact avec 1 M de  $H_3PO_4$ . Avec 3,9% dans la FAp non traitée, le C(1s) lié au C-O atteint 5,1% après 1 minute de traitement avec  $10^{-3}$  M, puis diminue à 4,3 et 2,9% après 15 minutes de traitement à  $10^{-3}$  et 1 M, respectivement.

#### ❖ Spectre P(2p)

Le spectre P(2p) ne présente qu'un seul pic (**Figures 3.9 et 3.10**) à 133,2 eV attribué au phosphate (Nelson *et al.*, 2002; Vlacic *et al.*, 2008; Wagner, 1990). La proportion de phosphate à la surface de la fluorapatite varie entre 7,9% et 9,1% (**Tableau 3.2**).



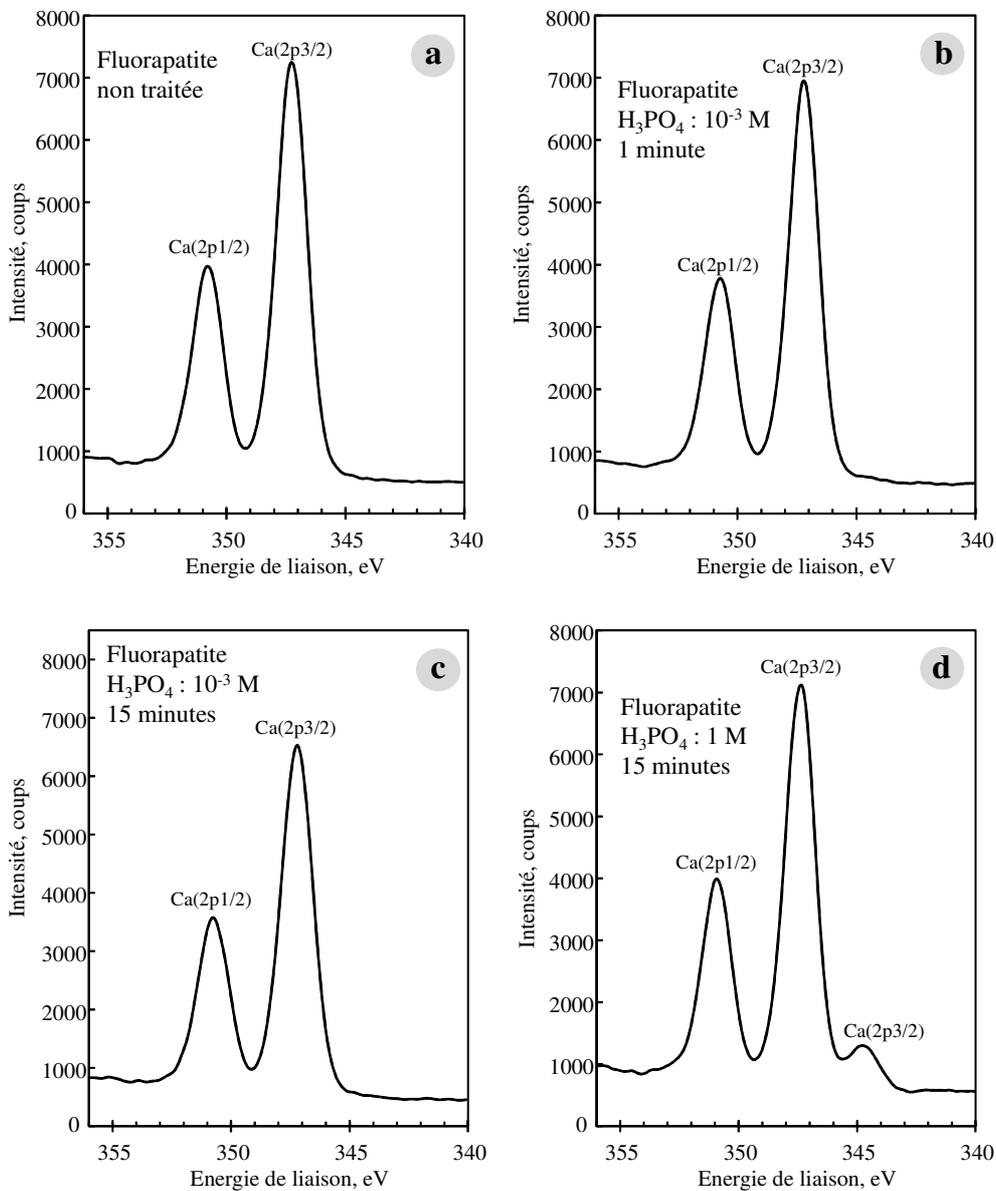
**Figure 3.9 :** Spectres P(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à  $10^{-3}$  et 1 M de  $H_3PO_4$ .



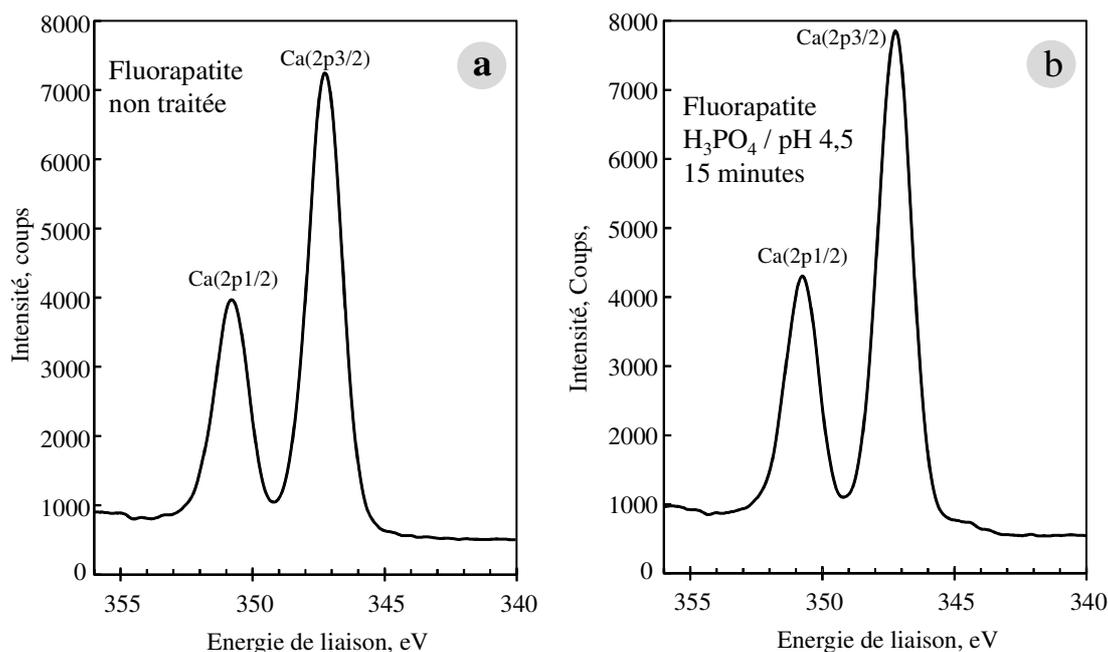
**Figure 3.10 :** Spectres P(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.

❖ Spectre Ca(2p)

Le spectre Ca(2p) est constitué d'un doublet caractéristique pour cet élément (**Figures 3.11 et 3.12**) avec un pic à 346,7-347,3 eV Ca(2p<sub>3/2</sub>) et un deuxième à 350,2-350,8 eV Ca(2p<sub>1/2</sub>).



**Figure 3.11** : Spectres Ca(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à 10<sup>-3</sup> et 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

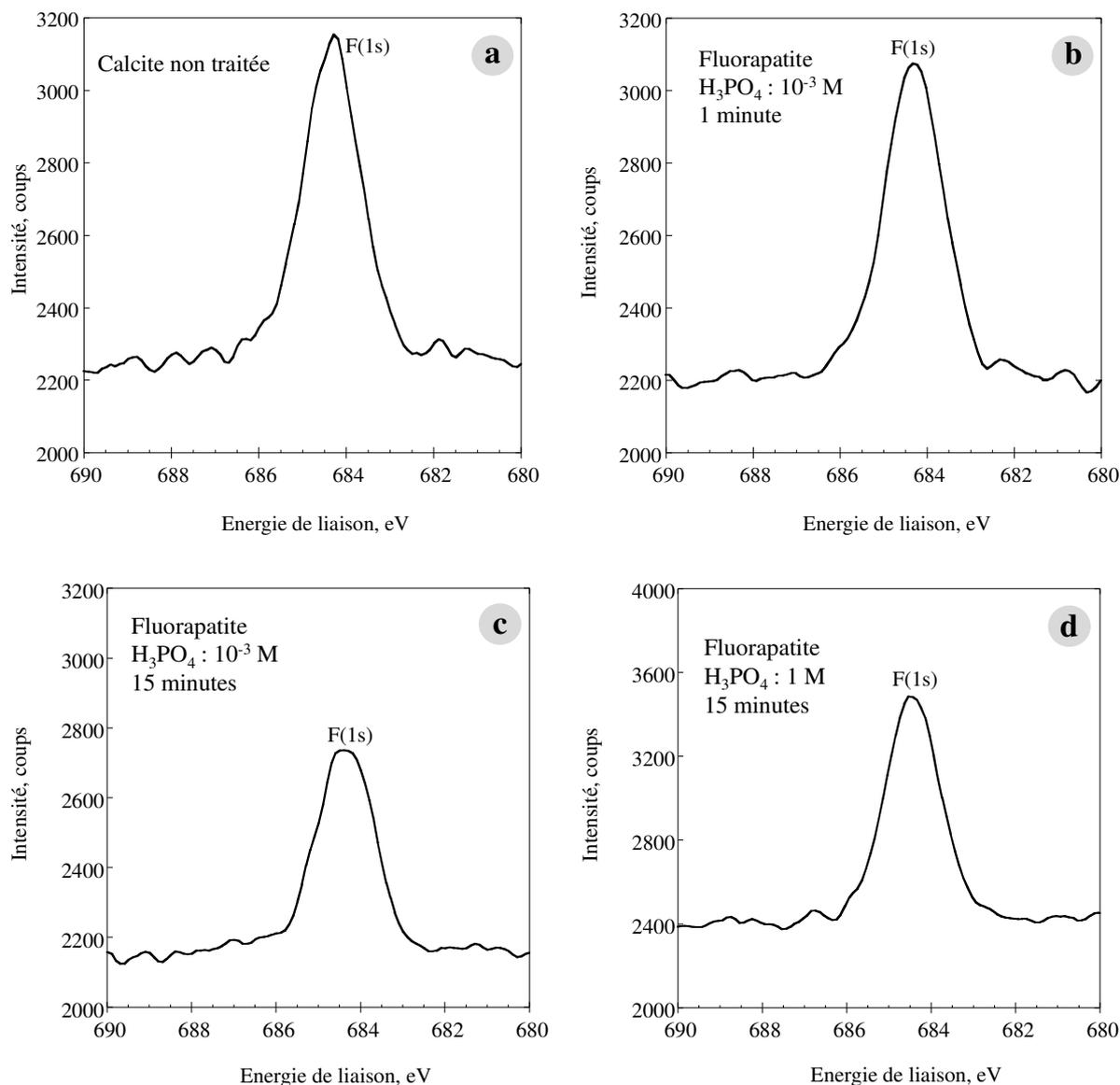


**Figure 3.12** : Spectres Ca(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée à pH 4,5.

L'intensité du premier pic est le double de celle du deuxième pic et ces deux pics sont séparés de 3,5 eV (Stipp et Hochella, 1991; Wagner, 1990). On note la présence d'un pic de faible intensité (0,12 fois celle du Ca(2p<sub>3/2</sub>)) à 344,7 eV, seulement dans le spectre de la fluorapatite traitée avec 1 M d'acide phosphorique (Figure 3.11d). Ce pic (344,7 eV) a aussi été signalé dans l'étude SPX d'échantillons de pyrochlore par Teterin *et al.* (2010) et attribué à du calcium métallique. Après traitement de la fluorapatite durant 4 jours avec l'acide chlorhydrique Thirioux *et al.* (1990) ont aussi observé un pic SPX à 344,7 eV qu'ils ont attribué à un ion calcium hydraté à la surface de la fluorapatite ( $\equiv\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$ ) qui d'après eux pourrait être responsable de la passivation de la fluorapatite. Un tel déplacement des pics Ca(2p) SPX par charge différentielle ou induite peut être dû à un excédent ou un déficit en électrons à la surface (Barr, 1990). Si c'est le cas pour le pic du calcium à 344,7 eV, on s'attendrait à voir aussi un pic auxiliaire du C(1s) d'hydrocarbure, de faible intensité, déplacé de plus de -2 eV, ce qui n'est pas observé sur le spectre de la figure 3.7d. La proportion de calcium à la surface de la fluorapatite après les différents traitements est dressée dans le tableau 3.2.

#### ❖ Spectres F(1s)

Les spectres haute résolution du F(1s) sont reportés en figure 3.13 et présentent un pic à 684,3 eV attribué au fluor (Wagner, 1990). La proportion de fluor à la surface ne montre pas de variation significative après traitement avec l'acide phosphorique (Tableau 3.1) et varie de 1,7 à 2,7%.



**Figure 3.13** : Spectres F(1s) de la fluorapatite non traitée et traitée à  $10^{-3}$  et 1 M de  $H_3PO_4$ .

Les spectres F(KLL) et Si(2p) sont donnés dans **les annexes 3.1 et 3.2**. Un seul pic est présent à 656,7-656,9 eV dans les spectres F(KLL) attribué au fluor et à 102,9 eV dans les spectres Si(2p) attribué au silicate (Wagner, 1990).

Comme la contamination en hydrocarbure/carbonyle à la surface de la fluorapatite non traitée et traitée est différente, cette contamination ( $\%C1s_{(C-C;C-O)}$ ) a été soustraite de la concentration en carbone ( $\%C1s_{total}$ ) afin de mieux comparer les proportions des différentes espèces à la surface. La nouvelle concentration en carbone à la surface de la fluorapatite,  $\%C_{total, ajusté}$ , peut alors être recalculée.

$$\%C_{total\ ajusté} = \%C_{total} \cdot (\%C1s_{total} - \%C1s_{(C-C;C-O)}) / 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Les concentrations atomiques obtenues après soustraction de la contamination en hydrocarbure/carbonyle et réajustement du pourcentage de chaque espèce sont consignées dans le **tableau 3.3**.

**Tableau 3.3 :** Concentrations atomiques en % ajustées des éléments mesurés à la surface de la fluorapatite (FAP) par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique.

Elément	FAP non traitée	FAP traitée avec $10^{-3}$ M de $H_3PO_4$ (1 min)	FAP traitée avec $10^{-3}$ M de $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée avec 1 M de $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée à pH 4,5 (15 min)
F(1s)	3,1	3,2	2,4	3,7	3,6
O(1s)	61,6	61,1	61,4	59,3	60,1
Ca(2p)	19,3	19,6	19,3	20,7	20
CO <sub>3</sub>	2,1	2,2	3,9	1,9	2,3
P(2p)	11,2	11,9	10,9	12,5	12,1
Si(2p)	2,7	2,0	2,2	1,9	2
Total	100	100	100	100	100

Les changements les plus importants dans le pourcentage des espèces à la surface observés dans le **tableau 3.3** sont la forte augmentation du carbonate de 2,1 à 3,9% soit 54% de plus, et la diminution du fluorure après 15 min de traitement avec  $10^{-3}$  M d'acide phosphorique. A des concentrations en acide phosphorique plus élevées, le pourcentage de carbonate et fluorure diminue et augmente, respectivement.

Les pourcentages de Ca, P et F déterminés à partir de l'analyse chimique de la fluorapatite (**Tableau 3.4**), Ca/P=1,79 et Ca/F=5,96, diffèrent de la stœchiométrie théorique, Ca/P=1,67 et Ca/F=5, et indiquent un défaut en phosphore et fluor par rapport au calcium, ce qui pourrait être dû à la substitution des ions phosphate et fluor par des ions carbonate comme c'est le cas dans l'apatite carbonatée (Baig *et al.*, 1999; Chhetry *et al.*, 1999; Hsu *et al.*, 1994). A la surface de la fluorapatite les pourcentages de Ca, P et F confirment le défaut en phosphore et surtout en fluor de l'échantillon (**Tableau 3.4**). En effet, le rapport Ca/F augmente de 6,3 à la surface de la fluorapatite non traitée jusqu'à 8,1 après 15 min de contact avec  $10^{-3}$  M d'acide phosphorique pour redescendre à 5,6 après contact avec 1 M d'acide phosphorique. On note que l'augmentation du rapport Ca/F coïncide avec l'augmentation du pourcentage en carbonate à la surface (**Tableau 3.4**).

**Tableau 3.4 :** Comparaison des ratios Ca/P, Ca/F et Ca/CO<sub>3</sub> de la fluorapatite avant et après traitement avec de l'acide phosphorique.

Rapport	FAP non traitée	FAP traitée $10^{-3}$ M $H_3PO_4$ (1 min)	FAP traitée $10^{-3}$ M $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée 1 M $H_3PO_4$ (15 min)	FAP traitée à pH 4,5 (15 min)	FAP (théorie)
Ca/P	1,8	1,7	1,8	1,7	1,7	1,67
Ca/F	6,3	6,2	8,1	5,6	5,6	5,0
Ca/CO <sub>3</sub>	8,9	8,9	5,0	10,8	8,7	∞

Les rapports Ca/P de la fluorapatite sont légèrement supérieurs au rapport théorique de 1,67, ce qui indique un défaut en phosphore, et restent plus ou moins constants après les traitements acides. Les rapports Ca/P obtenus après traitement acide sont proches de ceux obtenus dans la littérature pour l'hydroxyapatite ou la fluorapatite (Johnsson et Nancollas, 1992) mais sont inférieurs à ceux des différents échantillons de phosphate de calcium (Tableau 3.5), ce qui indique que ces derniers ne se trouvent pas à la surface de la fluorapatite après traitement acide.

**Tableau 3.5 :** Comparaison des rapports Ca/P de différents phosphates de calcium et de la FAp non traitée et traitée par l'acide phosphorique.

Phosphate de calcium	Ca/P <sup>(a)</sup>	Ca/P <sup>(b)</sup>	Ca/P <sup>(c)</sup>	Présent travail	
				Echantillons	Ca/P
HAP	1,48	1,59	1,67	FAp traitée	1,8
DCPD	0,98	0,78	1	FAp (10 <sup>-3</sup> M/1 min)	1,7
β-TCP	1,35	1,4	1,5	FAp (10 <sup>-3</sup> M/15 min)	1,8
OCP	1,24	1,2	1,33	FAp (1 M /15 min)	1,7
D CPA	0,93		1	FAp (pH 4,5)	1,7
ACP		1,13	1,5		
MCP	0,48				
FAp			1,67		

(a) (Lu *et al.*, 2000) ; (b) (Chusuei *et al.*, 1999) ; (c) (Johnsson et Nancollas, 1992).

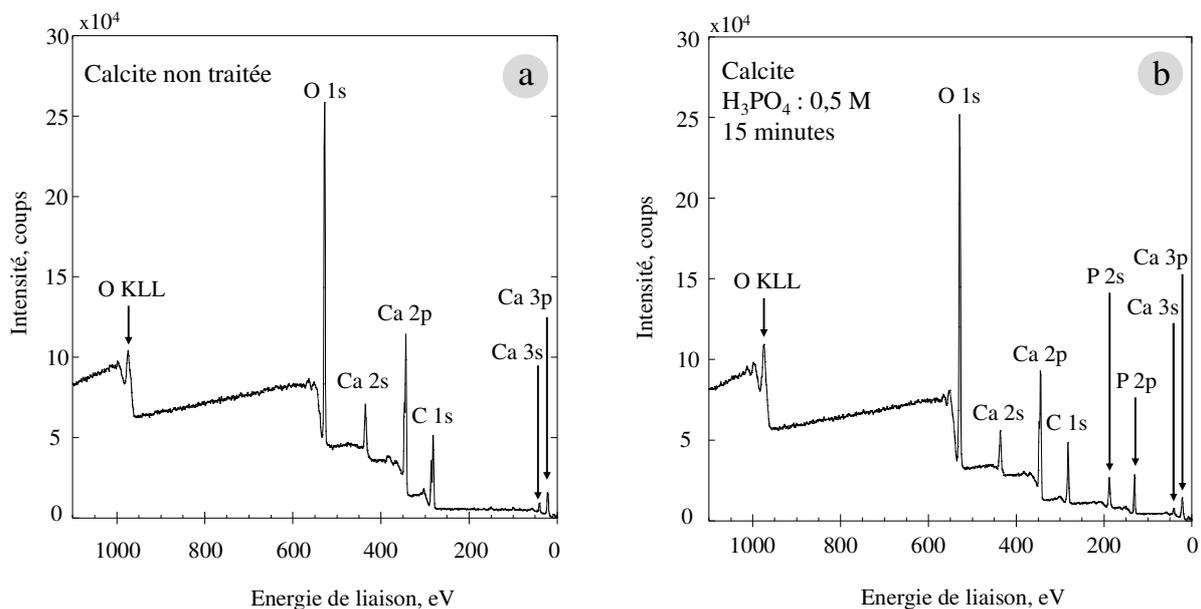
HAP : Hydroxyapatite ; DCPD : Dicalcium Phosphate Dihydrate ; TCP : Tribasic Calcium Phosphate ; OCP : Octacalcium Phosphate ; ACP : Calcium Phosphate Amorphe ; MCP : Mono basic Calcium Phosphate ; D CPA : Dicalcium Phosphate Amorphe.

Mekmene *et al.* (2009) ont étudié les rôles du pH et des concentrations du calcium et du phosphate sur la nature et la quantité des précipités de phosphate de calcium. Les auteurs concluent qu'à un pH dérivant (pH final des suspensions compris entre 4,6 et 6,0), le rapport Ca/P n'influence pas les quantités de phosphate et de calcium précipitées. Par ailleurs, les auteurs indiquent qu'à pH constant, l'analyse minérale a montré que le rapport Ca/P avait une forte influence sur le taux de précipitation du phosphate de calcium.

### 3-3-2- Analyse spectroscopie photoélectronique par rayons X (SPX) de la calcite non traitée et traitée à l'acide phosphorique.

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X a été utilisée pour étudier les changements à la surface de la calcite après traitement à l'acide phosphorique. Les résultats sont présentés sous forme de spectres et de concentrations atomiques des éléments chimiques Ca, O, C et P. Les éléments chimiques détectés à la surface de la calcite non traitée et traitée (15 min de contact 0,5 M d'acide phosphorique) sont illustrés dans les figures 3.14a et 3.14b, respectivement. Les deux spectres sont identiques avec les pics

majeurs de O (Auger), O(1s), Ca(2s), Ca(2p), C(1s), Ca(3s) et O(2s), excepté les deux pics additionnels de P(2s) et P(2p) sur le spectre de la calcite traitée (**Figure 3.14b**).



**Figure 3.14** : Spectres SPX de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Les concentrations des différents éléments chimiques mesurés à la surface de la calcite sont portées dans le **tableau 3.6**.

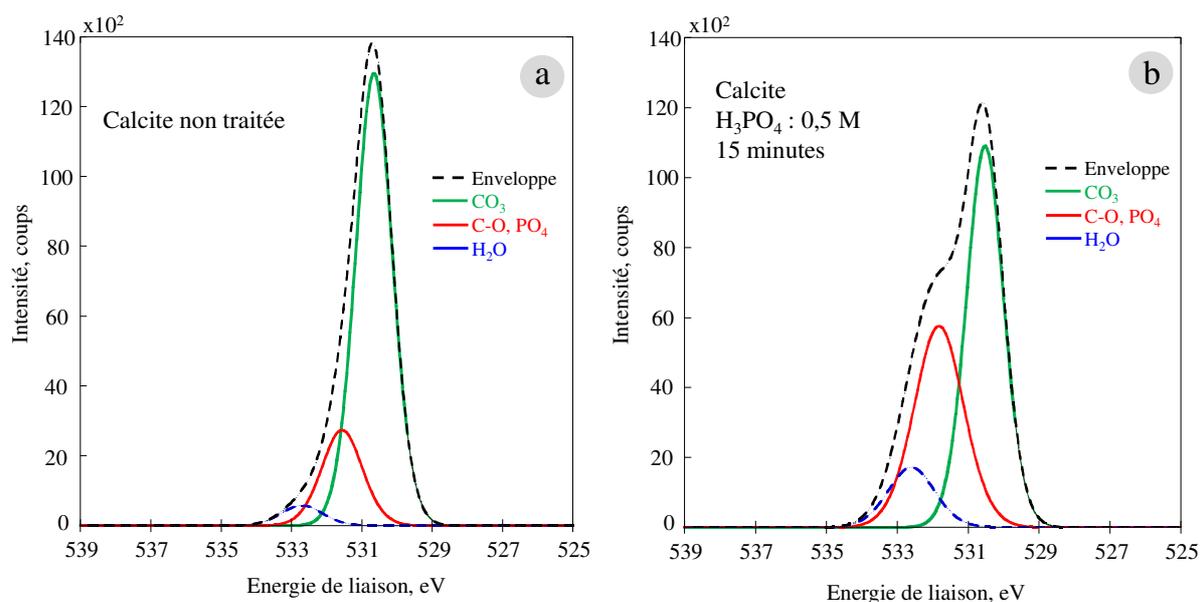
**Tableau 3.6** : Concentrations atomiques en % des éléments mesurés à la surface.

Élément (énergie de liaison, eV)	Calcite non traitée	Calcite traitée à 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (15 min)
C-C, C-H (284,6)	24,5	23,2
C-O (285,8-286,1)	3,3	2,9
CO <sub>3</sub> (288,4-289,3)	15,5	0,9
O-C=O (287,3)	1,0	
C(1s) <sub>total</sub>	44,3	27,0
CO <sub>3</sub> (530,9-531,1)	33,6	27,4
C-O, PO <sub>4</sub> (532-532,3)	7,9	19,2
H <sub>2</sub> O (532,2)	1,7	5,4
O(1s) <sub>total</sub>	43,2	52,0
Ca(2p) (346,7)	12,5	10,5
P(2p) (133,2)	0	10,5
Total	100	100

Les spectres en haute résolution du O(1s), C(1s), Ca(2p) et P(2p) sont présentés dans les **figures 3.15 à 3.18**, respectivement ainsi que leur décomposition.

#### ❖ Spectres O(1s)

Le spectre O(1s) a été décomposé en trois pics (**Figures 15a et 15b et Tableau 3.6**), à 531,0 eV attribué au carbonate ([Stipp et Hochella, 1991](#)), à 532,0-532,3 eV attribué au carbonyle ([Clark et Dilks, 1978](#)) et également au phosphate ([Saidin et al., 2013](#)) et à 533,2 eV attribué à la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) adsorbée ([Biesinger et al., 2011](#)). Les proportions de ces trois espèces sont montrées dans le **tableau 3.7**.



**Figure 3.15 :** Spectres O(1s) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Les résultats dans le **tableau 3.7** montrent une diminution de la proportion en carbonate et une augmentation de la proportion en phosphate et molécule d'eau adsorbée.

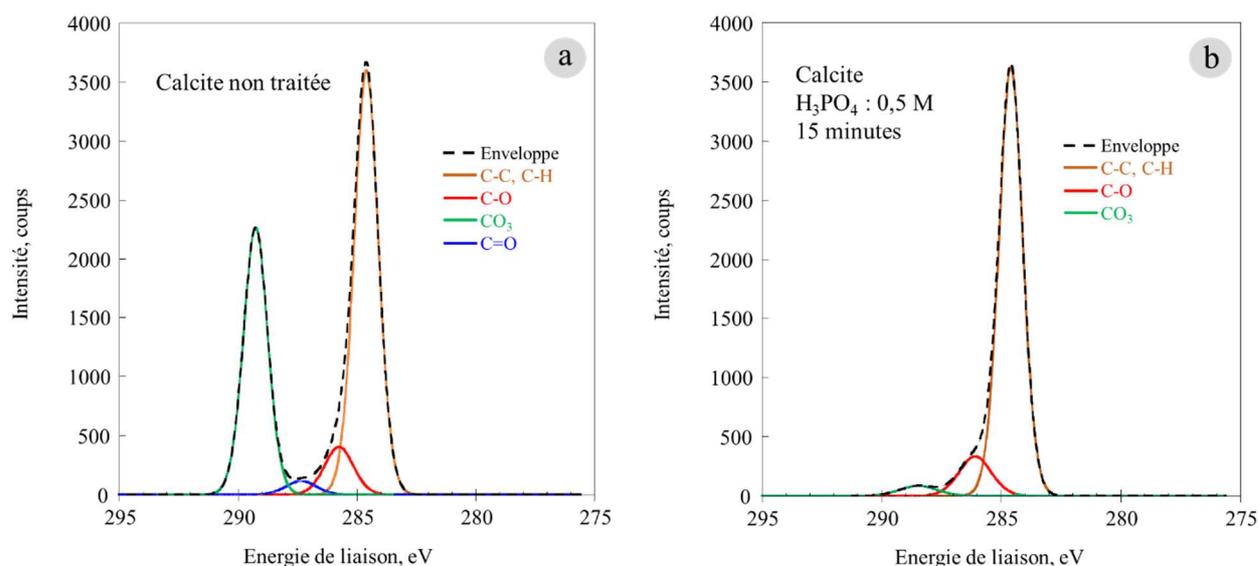
**Tableau 3.7 :** Concentrations atomiques en % des espèces O(1s) avant et après traitement de la calcite à l'acide phosphorique.

Echantillons	O(1s) <sub>CO3</sub>	O(1s) <sub>CO, PO4</sub>	O(1s) <sub>H2O</sub>	O(1s) <sub>T</sub>
Calcite non traitée	77,8	18,3	3,9	100
Calcite traitée avec 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (15 min)	52,6	36,9	10,5	100

#### ❖ Spectres C(1s)

Le spectre C(1s) a été décomposé en quatre pics (**Figures 3.16a et 3.16b et Tableau 3.6**), à 284,6 eV attribué à l'hydrocarbure (C-C, C-H), à 285,8-286,0 eV attribué au carbonyle (C-O), à 287,3 eV attribué au carboxyle (O-C=O) et à 289,3 eV attribué au carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ([Stipp et Hochella, 1991](#); [Wagner, 1990](#)). Le pic à 284,6 eV est habituellement choisi comme référence pour calibrer l'échelle d'énergie de

liaison. L'hydrocarbure et le carbonyle à la surface d'un minéral proviennent généralement de la contamination de l'échantillon au contact de l'air (Smart, 1991). Les pics du carboxyle et carbonate sont souvent de faibles intensités et non-distincts et par conséquent ils sont représentés sous un même large pic (288,5 eV) comme c'est le cas dans la **Figure 3.16b** pour la calcite traitée. Le carbonate peut aussi provenir de l'adsorption du dioxyde de carbone (Smart *et al.*, 1973). On remarque que l'intensité du pic du carbonate est relativement très grande pour la calcite non-traitée mais négligeable pour la calcite traitée. Les proportions des quatre espèces sont montrées dans le **tableau 3.8**.



**Figure 3.16 :** Spectres C(1s) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

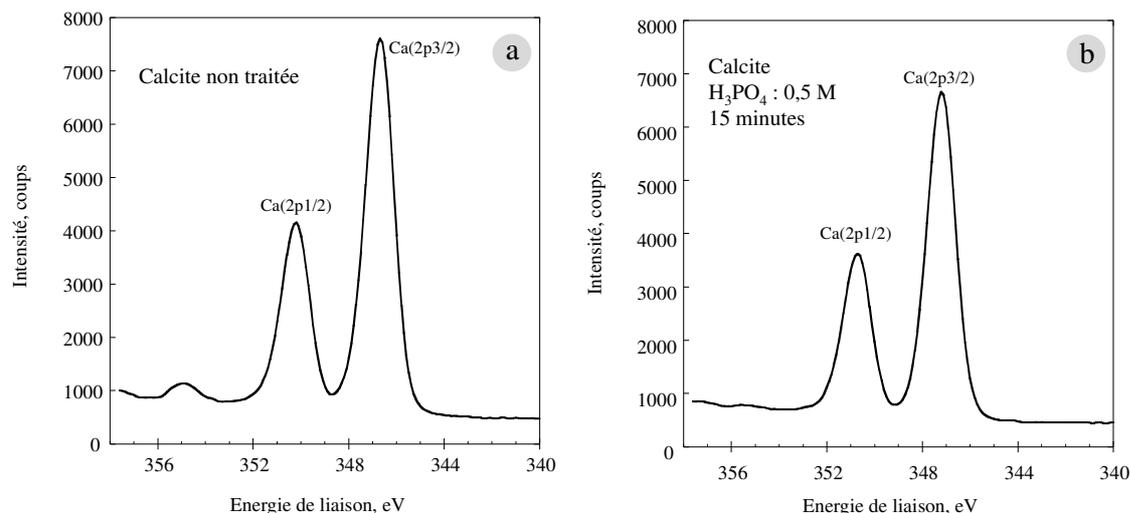
Après traitement acide, les proportions des espèces d'hydrocarbure et de carbonyle augmentent de 55,4 à 86,1% et de 7,5 à 10,7%, respectivement. A l'inverse, la proportion du carbonate diminue fortement de 34,9 à 3,2%, soit ~11% de moins après contact avec l'acide phosphorique à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pendant 15 minutes.

**Tableau 3.8 :** Concentrations atomiques en % des espèces C(1s) avant et après traitement de la calcite avec l'acide phosphorique.

Echantillons	C(1s) <sub>C-(C,H)</sub>	C(1s) <sub>C-O</sub>	C(1s) <sub>C=O</sub>	C(1s) <sub>CO<sub>3</sub></sub>	C(1s) <sub>T</sub>
Calcite non traitée	55,4	7,5	2,2	34,9	100
Calcite traitée 0,5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /15 min	86,1	10,7		3,2	100

#### ❖ Spectres Ca(2p)

Le spectre Ca(2p) est constitué d'un doublet caractéristique pour cet élément (**Figure 3.17**) avec un pic à 346,7-347,2 eV Ca(2p<sub>3/2</sub>) et un deuxième à 350,2-350,7 eV Ca(2p<sub>1/2</sub>). L'intensité du premier pic est double de celle du deuxième pic et ces deux pics sont séparés de 3,5 eV (Stipp et Hochella, 1991; Wagner, 1990).

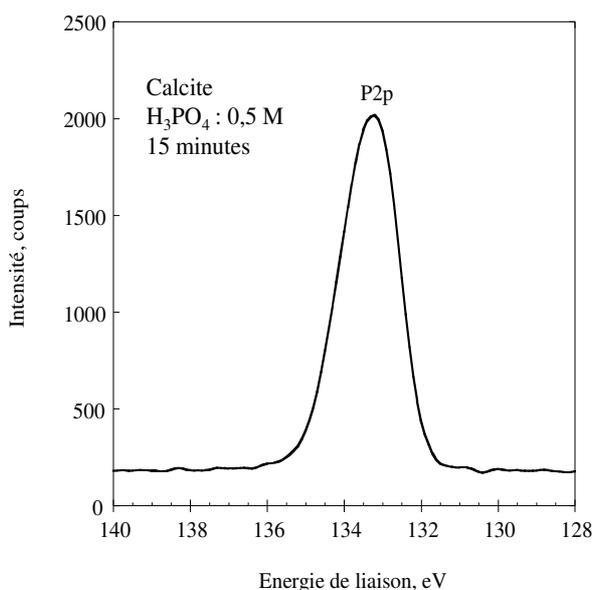


**Figure 3.17 :** Spectres P(2p) de la calcite non traitée et traitée à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Après traitement à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pendant 15 minutes, les deux pics du Ca(2p) se déplacent de +0,5 eV principal pic Ca(2p<sub>3/2</sub>) se déplace de 346,7 à 347,2 eV et la proportion de calcium diminue de 12,5 à 10,5 % (**Tableau 3.6**). Ce défaut en calcium indique le départ d'ions calcium, qui pourraient s'associer avec les ions phosphates apportés par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour former des phosphates de calcium, ce qui pourrait expliquer le déplacement de 0,5 eV des pics. [Wilkins \*et al.\* \(2001\)](#) ont obtenu un dépôt de phosphate de calcium à la surface de la calcite après traitement avec de l'acide phosphorique.

❖ **Spectre P(2p)**

Le spectre P(2p) pour la calcite traitée ne présente qu'un seul pic (**Figure 3.18**) à 133.2 eV attribué au phosphate ([Wagner, 1990](#)).



**Figure 3.18 :** Spectre Ca(2p) de la calcite traitée à 0,5 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Comme effectuée pour la fluorapatite, la contamination en hydrocarbure/carbonyle (%C<sub>1S(C-C;C-O)</sub>) a été soustraite de la concentration en carbone (%C<sub>1S<sub>total</sub></sub>) afin de mieux comparer les proportions des différentes espèces à la surface. La nouvelle concentration en carbone à la surface de la calcite, %C<sub>total-ajusté</sub>, (qui représente ainsi la proportion en carbonate) peut alors être recalculée.

$$\%C_{\text{total ajusté}} = \%C_{\text{total}} \cdot (\%C_{1S_{\text{total}}} - \%C_{1S_{(C-C;C-O)}}) / 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Les concentrations atomiques après soustraction de la contamination en hydrocarbure/carbonyle et réajustement du pourcentage de chaque espèce sont données dans le **tableau 3.9**.

**Tableau 3.9** : Concentrations atomiques en % ajustées des éléments mesurés à la surface de la calcite par SPX avant et après traitement à l'acide phosphorique à 0,5 M pendant 15 minutes.

Echantillons	O(1s)	Ca(2p)	CO <sub>3</sub>	P(2p)	Total	Ca/P
Calcite non traitée	60,5	17,7	21,8		100	
Calcite traitée	70,4	14,2	1,2	14,2	100	1

Le pourcentage des espèces à la surface de la calcite brute (**Tableau 3.9**) montre que le rapport Ca/CO<sub>3</sub> (après soustraction de la contamination en hydrocarbure, %C=%CO<sub>3</sub>) est égal à 0,8 ce qui suggère une légère déficience en calcium à la surface de la calcite à cause peut être d'une dissolution préférentielle du calcium par rapport au carbonate, comme cela a été montré dans l'étude de [Somasundaran et Agar \(1967\)](#) dans des solutions acides.

Les résultats du **tableau 3.9** révèlent premièrement qu'après traitement à l'acide phosphorique, la proportion en phosphore (attribuée au phosphate) augmente de 0 à 14%, ce qui indique que l'acide phosphorique est adsorbé à la surface de la calcite sous forme de phosphate (Ca/P varie de 0 à 1). Deuxièmement, la proportion en carbone, attribuée au carbonate, diminue de 18% comme s'il y avait eu un remplacement du carbonate par le phosphate à la surface, ou qu'une couche relativement épaisse de phosphate recouvrait le carbonate à la surface de la calcite. De plus, comme la proportion en calcium ne diminue que de 3% on peut penser que du phosphate de calcium se trouve à la surface, hypothèse renforcée par l'observation que la proportion de calcium et de phosphate est la même (**Tableau 3.9**). Ce phosphate de calcium pourrait être formé à la surface par la substitution du carbonate par le phosphate (de l'acide phosphorique) ou en solution après réaction du calcium dissous avec l'acide phosphorique suivi de sa précipitation à la surface de la calcite quand la limite de solubilité de ce phosphate de calcium est atteinte. La proportion en oxygène augmente d'un peu plus de 10%. Le **tableau 3.9** nous informe que cette augmentation en oxygène peut être due à l'eau adsorbée, mais aussi au carbonyle, carbonate ou phosphate. On peut éliminer le carbonyle dont la proportion est faible et diminue légèrement et le carbonate dont la proportion a aussi diminué (**Tableau 3.8**). Donc l'augmentation en oxygène dans le **tableau 3.9** peut être attribuée à l'eau adsorbée et au phosphate.

Ce phosphate de calcium à la surface de la calcite traitée à l'acide phosphorique peut être du dicalcium phosphate dihydrate (brushite) ou du dicalcium phosphate (monétite) comme le suggère les travaux de (Somasundaran *et al.*, 1985).

Les résultats de l'analyse SPX de la fluorapatite et de la calcite ont montré que les concentrations en Ca, P, CO<sub>3</sub> et F (fluorapatite) à la surface de la fluorapatite et de la calcite sont affectées par l'acide phosphorique. En effet, pour la fluorapatite, une déficience en phosphore et en fluor par rapport au calcium signifie une substitution des ions phosphate par des ions carbonate. Cette substitution entraîne une déstructuration de la fluorapatite (**cf. section 3.2 sur la fluorapatite**). L'analyse montre surtout que la proportion en carbonate à la surface de la fluorapatite augmente jusqu'à une valeur maximale après 15 minutes de contact avec 10<sup>-3</sup> M d'acide phosphorique, puis diminue à 1 M d'acide phosphorique. Ces changements observés à la surface de la fluorapatite peuvent être interprétés par une migration de la phase carbonate de calcium (où le carbonate s'est substitué au ions phosphate ou fluor) vers la surface avec une augmentation de la concentration et du temps de contact avec l'acide phosphorique (valeur maximale de Ca/F et valeur minimale de Ca/CO<sub>3</sub> à 10<sup>-3</sup> M d'acide phosphorique) avant sa dissolution à une concentration en acide phosphorique plus élevée. Après cette dissolution de la phase de carbonate de calcium, les rapports Ca/F et Ca/P à la surface sont maintenant proches de ceux de la fluorapatite (**Tableau 3.4**) et le rapport Ca/CO<sub>3</sub> est à sa valeur maximale. Il est bien connu que la calcite est bien plus soluble que la fluorapatite ( $K_{ps} = 10^{-8,35}$  pour la calcite, (Krauskopf et Bird, 1995) et  $K_{ps} = 10^{-55,71}$  pour la fluorapatite (Zhu *et al.*, 2009)). Les rapports Ca/P après les traitements acides ne mettent pas en évidence la formation d'une nouvelle phase de phosphate de calcium à la surface de la fluorapatite.

La présence des carbonates à la surface de la fluorapatite peut être aussi due à la dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique et la réaction de l'acide carbonique avec la surface, ce qui entraîne une conversion de la surface de la fluorapatite en calcite. Ce même phénomène a aussi été observé par (Somasundaran *et al.*, 1985). L'augmentation de la concentration en carbonate à 10<sup>-3</sup> M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 3) peut être expliquée par une disponibilité relativement importante en ions Ca<sup>2+</sup> (qui réagissent avec le CO<sub>3</sub>) issus de l'attaque acide de la fluorapatite et une dissolution moins forte des calcium carbonates formés, qui permet leur précipitation. Quand à la diminution de la proportion en carbonate à 1 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH correspondant à 0,7), elle pourrait être due à une acidité plus forte qui dissout la calcite.

En ce qui concerne la calcite, les résultats de l'analyse SPX montrent une diminution significative en CO<sub>3</sub>, la présence de PO<sub>4</sub> et un rapport Ca/P = 1 à sa surface après traitement acide, ce qui pourrait indiquer la présence d'une phase de phosphate de calcium à la surface de la calcite traitée, telle que la brushite.

### 3-4- Discussion

Dans ce chapitre nous avons étudié séparément la réactivité de la fluorapatite et de la calcite après 15 minutes de contact avec l'acide phosphorique à des concentrations allant de 0 à 1 M, et aussi à un pH fixé à 4,5.

Le traitement de la fluorapatite à l'acide phosphorique a montré une faible réactivité, même à une concentration de 1 M (pH = 0,7). Les techniques analytiques utilisées (*in-situ* et *ex-situ*) n'ont pas mis en évidence la présence de phosphate de calcium à la surface de la fluorapatite qui pourrait passiver cette dernière, malgré une diminution de la consommation en protons avec l'augmentation de la concentration en acide. Par contre, elles ont révélé la conversion de la surface de la fluorapatite en carbonate de calcium uniquement aux traitements effectués à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M en acide phosphorique et à pH fixé à 4,5. Ces conversions peuvent être expliquées par une réaction du calcium avec le  $\text{CO}_2$  dissous directement en surface ou en solution suivi de la précipitation du carbonate de calcium, mais aussi par une migration en surface des carbonates qui étaient substitués aux phosphates ou fluors dans la structure de la fluorapatite. A de plus fortes concentrations en acide ce carbonate de calcium à la surface n'est plus stable et se dissout (la calcite est bien plus soluble que l'apatite en milieu acide).

Concernant la calcite, nous avons observé une réactivité plus importante avec la formation de la brushite à partir de  $10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH correspondant à 1,5). Les spectroscopies Raman et infrarouge ont relevé une relation entre la diminution de l'intensité des pics dus aux carbonates et l'apparition des pics liés aux phosphates à  $10^{-1}$  M. Ceci indique clairement que carbonates, calcium et phosphates sont déterminants dans la réactivité calcite-acide phosphorique, et ce, à partir d'un certain seuil de concentration en acide, car la formation du phosphate de calcium n'est pas instantanée. Comme observé pour la fluorapatite, la consommation en protons augmente jusqu'  $10^{-2}$  M (pH = 2), puis diminue aux concentrations supérieures. Dans le cas de la calcite, la diminution de la consommation en protons est accompagnée par la formation d'une couche de phosphate de calcium, provenant de la réaction entre l'acide phosphorique et les ions calcium directement à la surface ou en solution suivi de leur précipitation, et qui est responsable de la diminution de la réactivité de la calcite. Cette couche de phosphate de calcium a été aussi identifiée par analyse DRX comme de la brushite. L'analyse cinétique à pH fixé à 4,5 pendant 15 minutes, a aussi montré que la brushite apparaît sur la calcite à partir de 2 minutes de contact avec l'acide.

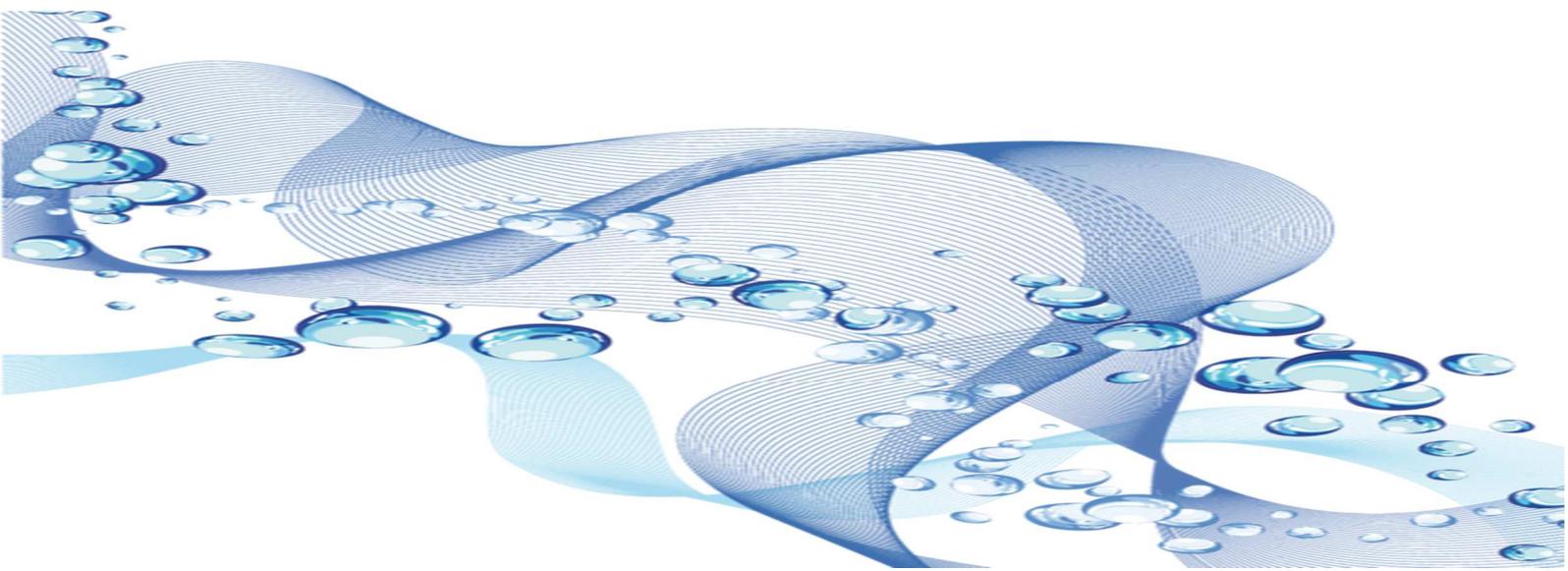
L'étude de la réactivité des ces minéraux avec l'acide phosphorique sera approfondie dans le chapitre suivant, à travers une étude cinétique Raman *in-situ*.

---

## Chapitre 4

# Etude cinétique par spectroscopie Raman

---



Plusieurs travaux révèlent que les phosphates de calcium jouent un rôle primordial dans la séparation par flottation entre l'apatite et les minéraux carbonatés en milieu acide, mais les études cinétiques concernant les paramètres qui contrôlent de telles conditions de flottation ont été très peu approfondies. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence l'évolution des phosphates de calcium néoformés suite à la réaction entre l'acide phosphorique et la calcite d'une part, et d'autre part entre l'acide phosphorique et la fluorapatite.

Le suivi cinétique a été effectué par analyse spectrale des bandes Raman caractéristiques des phosphates de calcium ainsi que celles déterminantes pour la calcite et la fluorapatite.

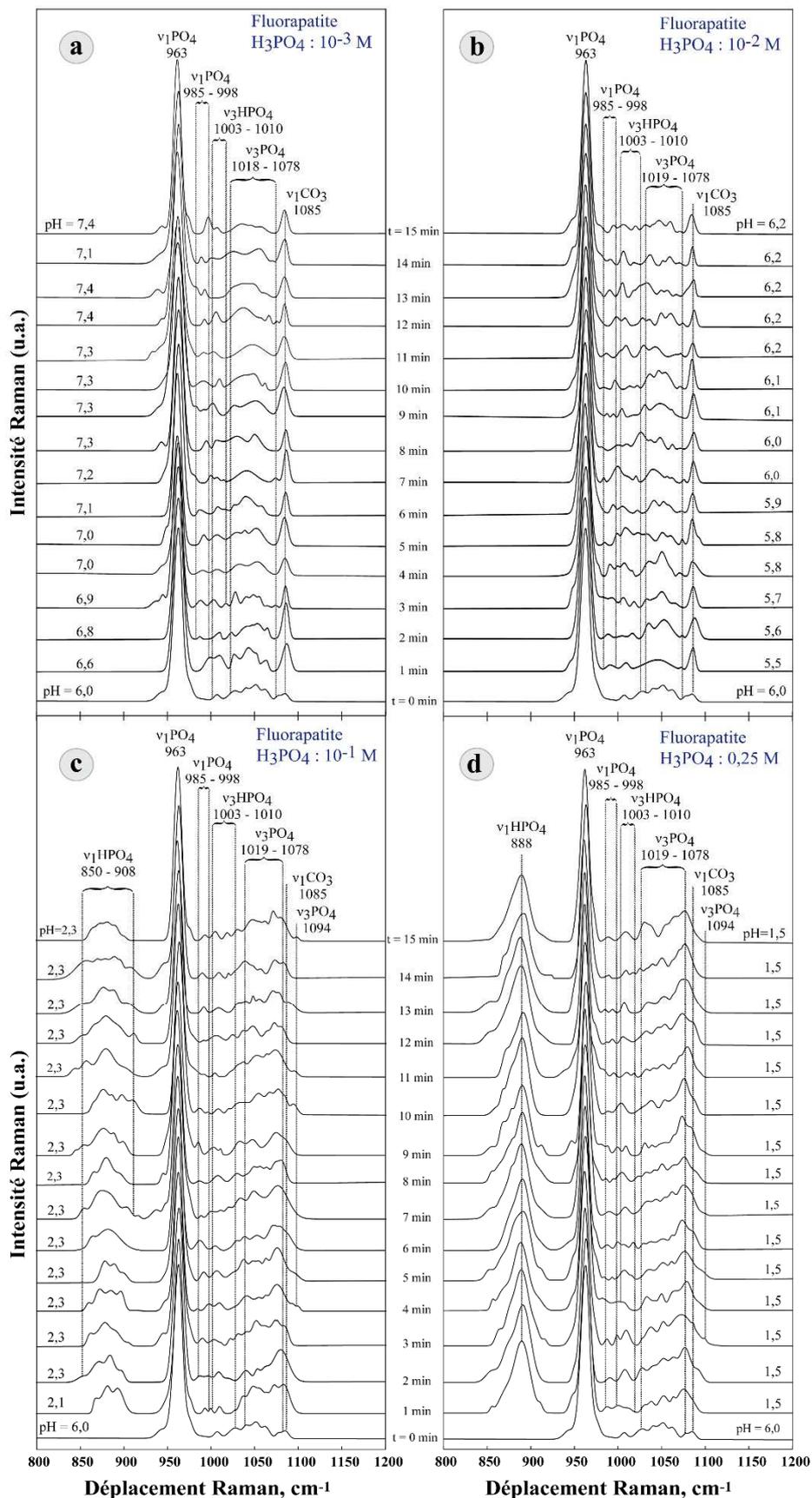
Dans cette section, nous ferons, dans un premier temps, une description des différentes vibrations associées à ces bandes Raman en fonction de la durée de contact entre les minéraux (fluorapatite et calcite) et l'acide phosphorique aux concentrations  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M et à un pH fixe de 4,5, puis une analyse des aires sous les bandes caractéristiques (l'aire sous les bandes est plus représentative de la concentration des espèces que leur intensité car la largeur de bande peut aussi changer). Nous interpréterons par la suite les résultats obtenus en termes de conditions et d'espèces ioniques favorables à la formation et à la stabilité des phosphates de calcium à pH acide. La cinétique et le pH seront les deux principaux paramètres étudiés en détail.

#### **4-1- Réactivité entre la fluorapatite et l'acide phosphorique**

##### **4-1-1- Suivi de la cinétique *in-situ* entre la fluorapatite et le $H_3PO_4$ de $10^{-3}$ à $2,5 \cdot 10^{-1}$ M**

Le suivi *in-situ* de la cinétique d'interaction entre la fluorapatite et l'acide phosphorique par spectroscopie Raman a été effectué pendant 15 minutes avec un intervalle de mesure d'une minute. Cette étude cinétique a été faite de façon complète uniquement pour les concentrations en  $H_3PO_4$  allant de  $10^{-3}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M et à un pH fixe de 4,5 (un pH de 4,5 est proche du pH utilisé en flottation des minerais de phosphates en milieu acide).

Les spectres Raman enregistrés en fonction du temps de contact et à différentes concentrations en acide phosphorique sont illustrés dans les **figures 4.1a, 4.1b, 4.1c et 4.1d**.



**Figure 4.1 :** Spectres Raman de la fluorapatite en fonction du temps de contact et de la concentration en acide phosphorique.

L'analyse spectrale a été réalisée dans la région de nombre d'ondes 800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , car c'est dans ce domaine que se trouvent les pics principaux de la fluorapatite ainsi que ceux des phosphates de calcium susceptibles de se former. Les différents types de vibrations identifiées ont été répartis selon les fréquences de vibration comme suit :

**4-1-1-1- La bande à 1094  $\text{cm}^{-1}$**  : est identifiée dans les essais effectués à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M avec de faible intensité et de façon irrégulière en fonction du temps. Elle est due au mode de vibration  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$  dans la monétite (Louati *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 1999).

**4-1-1-2- Région 1019 – 1078  $\text{cm}^{-1}$**  : dans ce domaine comme celui décrit précédemment, les pics sont aussi initialement présents dans la fluorapatite non traitée avec l'acide phosphorique. La région spectrale est constituée de plusieurs pics (1023, 1032, 1040, 1053, 1061, 1069 et 1078  $\text{cm}^{-1}$ ) de très faibles intensités formant un large massif relativement mieux défini pour les essais effectués à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M. Ce pic élargi est moins résolu à  $10^{-1}$  et à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M et montre une dissymétrie. Kodati *et al.* (1991) ont indiqué des pics de faibles intensités entre 1040 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  dans de l'hydroxyapatite. Ces pics sont dues à des vibrations de type  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$  (Penel *et al.*, 1997). Selon Sakae (2006), les carbonato-hydroxyapatites présentent dans cette région des pics dus aux modes de vibrations  $\nu_3\text{CO}_3$ .

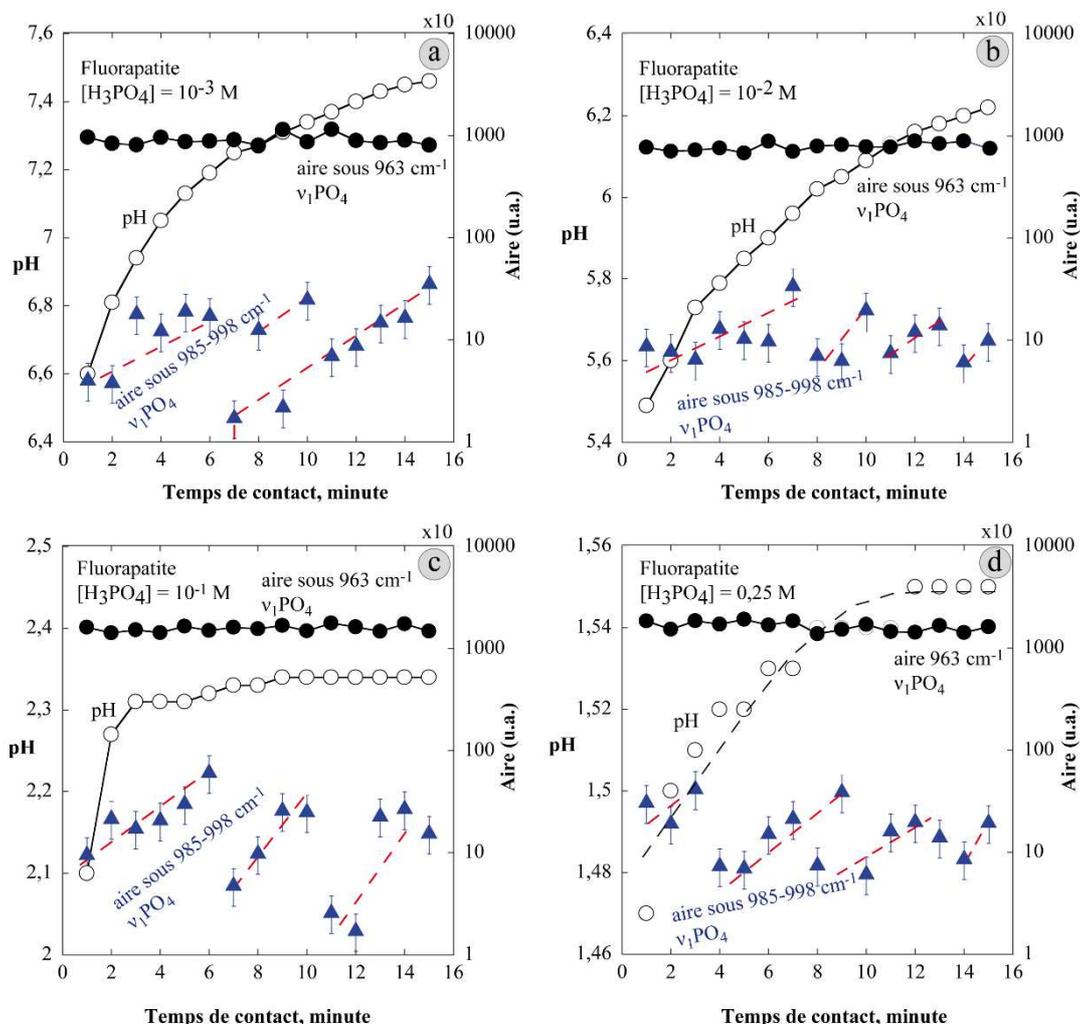
**4-1-1-3- Région 1003 – 1010  $\text{cm}^{-1}$**  : les bandes identifiées dans cette région sont initialement présentes dans la fluorapatite non traitée avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Avec des intensités très faibles, ces pics se confondent souvent aux bruits de fond du spectre Raman. Les pics à 1008 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration P=OH du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par Rudolph (2010) et par Brandão *et al.* (2009). Penel *et al.* (2005) attribuent le pic à 1003  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations de type  $\nu_3\text{HPO}_4$  dans des os. Bohic *et al.* (2000) ont aussi indiqué que ces pics ont été trouvés dans un os synthétisé. Les variations de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ne montrent pas d'influence significative sur ces pics. Toutefois, comme remarqué pour le domaine spectral 985 – 998  $\text{cm}^{-1}$ , les intensités varient irrégulièrement en fonction du temps de contact.

**4-1-1-4- Région 985 – 998  $\text{cm}^{-1}$**  : les pics dans cette région n'ont été identifiés que sur les spectres Raman enregistrés après ajout du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , donc pour des espèces néoformées. Elles apparaissent dès la première minute des mesures Raman avec de plus faibles intensités. Ces intensités semblent être indépendantes de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; par ailleurs, elles présentent des séries d'augmentations et de baisses d'intensité en fonction de la durée de contact. Les pics dans cette région sont attribués aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  de la monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ) à 988  $\text{cm}^{-1}$  et de la brushite à 998  $\text{cm}^{-1}$  (Kodati *et al.*, 1991). La brushite synthétisée dans le cadre de ce travail montre son pic principal à 983  $\text{cm}^{-1}$  (cf. chapitre 2).

Les résultats de suivi des cinétiques présentés dans les figures 4.1a à 4.1d ne révèlent que des informations qualitatives en fonction de la concentration en acide. Afin d'évaluer l'effet de la concentration en acide sur la fluorapatite en fonction du temps, nous allons effectuer une analyse des cinétiques en comparant les aires sous les pics caractéristiques de la fluorapatite à 963  $\text{cm}^{-1}$ , de la calcite

à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , de la monétite à  $988\text{ cm}^{-1}$  et de celui de la brushite à  $997\text{ cm}^{-1}$ . Les aires ont été déterminées à l'aide du logiciel LabSpec.

Les **figures 4.2a, à 4.2d** donnent l'évolution de l'aire sous les bandes à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  (pour la brushite et la monétite) et à  $963\text{ cm}^{-1}$  (pour la fluorapatite) et du pH en fonction du temps de contact pour les concentrations en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de  $10^{-3}$  à  $0,25\text{ M}$ .



**Figure 4.2 :** Evolution du pH et de l'aire sous les bandes à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{v}_1\text{PO}_4$ ) et  $963\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{v}_1\text{PO}_4$ ) en fonction de la durée de contact entre fluorapatite et le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Les résultats montrent que le pH augmente avec le temps de contact comme il a déjà été montré et discuté dans le **chapitre 3** (consommation de protons par des espèces en solution ou à la surface et/ou réagissent avec les espèces dissoutes). L'aire sous la bande à  $963\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique de la fluorapatite) reste constante avec le temps de contact et la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (les très faibles fluctuations entre chaque point successif montrent la bonne reproductibilité des résultats). Par contre l'évolution des aires sous les bandes à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique de la brushite ou de la monétite) en fonction du temps de contact montre des tendances à allure cyclique de durée comprise entre 2 et 6 minutes pour chaque cycle. En effet, durant ces "cycles", l'aire sous les bandes augmente plus ou moins linéairement jusqu'à

une valeur maximale avant de chuter, puis vient un autre "cycle" commençant par une valeur minimale proche de celle du "cycle" précédent.

L'interprétation de ces résultats reste complexe. Ces multi cycles peuvent être interprétés comme suit :

- ❖ Le début et la fin de chaque cycle peuvent être interprétés comme correspondant respectivement au dépôt (nucléation) et au décrochage (dissolution) de phosphate de calcium (monétite ou brushite) à la surface de la fluorapatite.
- ❖ Les multi cycles révèlent différentes étapes de dépôt de phosphate de calcium à la surface de la fluorapatite. Le premier cycle peut être considéré comme un dépôt de la première couche de phosphate de calcium dont la quantité augmente durant 5 à 6 minutes (et qui peut être responsable de la passivation de la surface de la fluorapatite (Somasundaran *et al.*, 1985)). Ceci est suivi d'une rapide (~1 min) dissolution ou détachement de cette couche. Ce dépôt de phosphates de calcium suivi de détachement se répète dans les cycles suivants. Il semblerait que la quantité maximale de phosphate de calcium formée ou déposée (proportionnelle à l'aire du pic Raman) à la fin de chaque cycle diminue lors des cycles suivants ce qui pourrait expliquer pourquoi ces pics à  $985-998\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) n'ont pas été détectés dans les expériences précédentes où le spectre Raman avait été seulement mesuré après 15 minutes de contact avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . On peut spéculer que cette nouvelle espèce de phosphate de calcium est formée en solution à partir de la réaction du calcium dissout et de l'acide phosphorique suivi de sa précipitation à la surface de la fluorapatite. Une des explications pour l'observation des cycles de croissance/décroissance rapide de la quantité de phosphate de calcium sur la fluorapatite est que les précipités de phosphate de calcium deviennent suffisamment larges à la fin de chaque cycle pour leur éventuel détachement mécanique de la surface de la fluorapatite dans les conditions de forte turbulence dans la cellule de mesure.

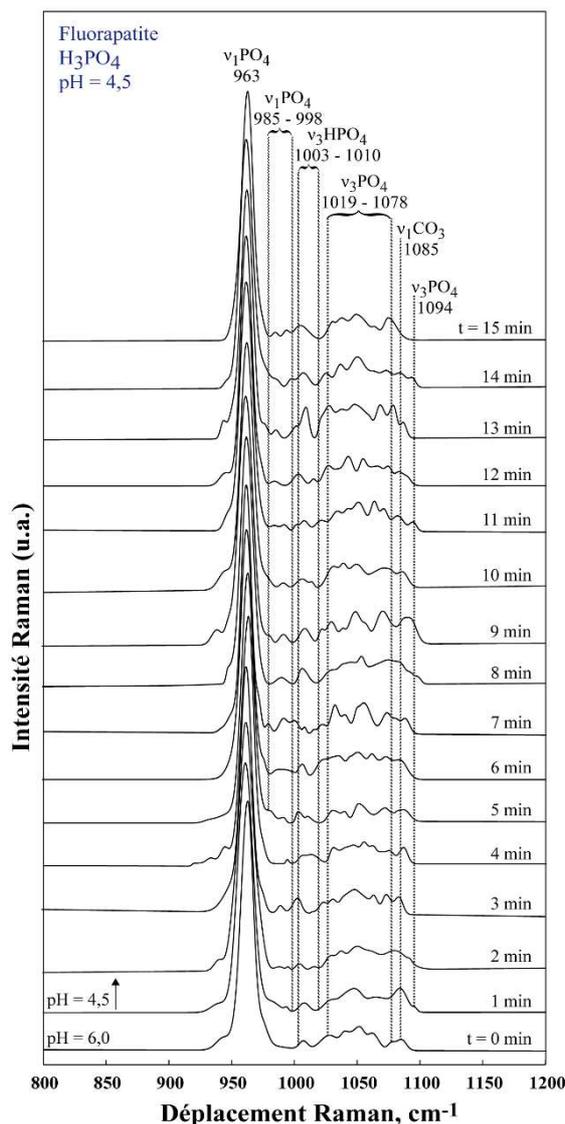
**4-1-1-5- Bande à  $963\text{ cm}^{-1}$**  : ayant la plus grande intensité, elle correspond à la principale vibration de type PO de la fluorapatite. Elle est précisément attribuée au mode de vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  (Juillard *et al.*, 2010; Penel *et al.*, 1997; Sakae, 2006). L'intensité du pic reste identique à la fois selon la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la durée de contact entre l'acide et la fluorapatite. L'aire sous la bande à  $963\text{ cm}^{-1}$  (**Figures 4.2a à 4.2d**) en fonction de la cinétique confirme ce faible taux de dissolution de la fluorapatite même à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ .

**4-1-1-6- Région  $850 - 908\text{ cm}^{-1}$**  : ces vibrations sont absentes dans les essais réalisés à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}\text{ M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (**Figures 4.1a et 4.1b**). Elles sont seulement identifiées dans les essais effectués aux concentrations  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ , et leur intensité augmente avec la concentration en acide (**Figures 4.1c et 4.1d**). Les bandes dans ce domaine sont attribuées aux vibrations de type P=OH de l'acide phosphorique (Rudolph, 2010). Brandão *et al.* (2009) attribuent la bande à  $860\text{ cm}^{-1}$  à  $\text{HPO}_4$ . La bande à  $888\text{ cm}^{-1}$  correspond à la principale vibration de l'acide phosphorique, notée  $\nu_3\text{P}(\text{OH})_3$  (Rudolph,

2010) ; elle est plus intense et mieux résolue à 0,25 M. Toutefois, Kodati *et al.* (1991) ainsi que Xu *et al.* (1999) indiquent la présence d'un pic d'intensité moyenne à  $880\text{ cm}^{-1}$  dans la brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), et l'attribuent à une vibration de type P=OH.

#### 4-1-2- Suivi de la cinétique *in-situ* entre la fluorapatite et le $\text{H}_3\text{PO}_4$ à pH 4,5

Les spectres Raman obtenus durant les essais effectués à pH 4,5 pendant 15 minutes sont donnés dans la **figure 4.3** (on rappelle que l'acide phosphorique est continuellement ajouté pour maintenir le pH constant; voir l'évolution du pH dans la **figure 4.2**).

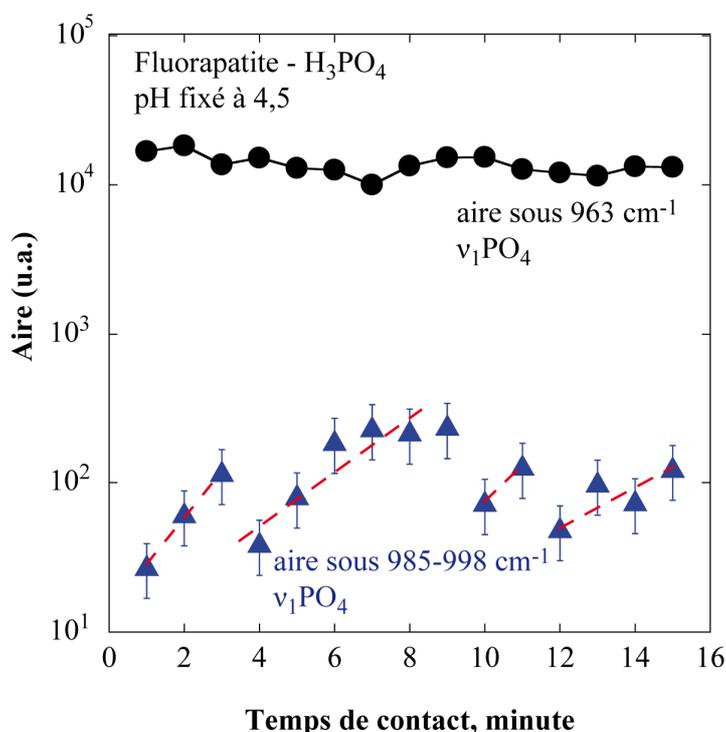


**Figure 4.3 :** Spectres Raman de la fluorapatite à pH 4,5 en fonction du temps de contact avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Les variations d'intensité du pic à  $963\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) ainsi que celles des pics situés dans les régions  $985 - 997\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) ;  $1003 - 1010\text{ cm}^{-1}$  (P=OH ;  $\nu_3\text{HPO}_4$ ) et  $1019 - 1078\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{PO}_4$ ) sont semblables à celles des pics identifiés dans les essais réalisés à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M (**Figures 4.1a et 4.1b**). Lorsque le pH varie de 6,0 (eau déminéralisée) à 4,5 l'intensité du pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{PO}_4$  /  $\nu_1\text{CO}_3$ ) augmente

relativement après 1 minute de réaction, puis s'en suit une série de diminutions d'intensité, de disparition et de réapparition (évolution cyclique). La bande à  $1094\text{ cm}^{-1}$  due au mode de vibration  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$  apparaît uniquement après 1, 11 et 14 minutes de conditionnement.

La **figure 4.4** révèle l'évolution de l'aire sous les bandes à  $963\text{ cm}^{-1}$  et  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$ . Comme observé pour les traitements effectués de  $10^{-3}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  (**Figure 4.2**), l'aire sous la bande à  $963\text{ cm}^{-1}$  à pH 4,5 reste constante avec l'augmentation de la durée de contact entre la fluorapatite et le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  varie. En revanche, l'aire sous la bande à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  augmente durant les cinq premières minutes de contact, puis atteint un plateau avant d'amorcer une diminution. La cyclicité observée dans les traitements acides de  $10^{-3}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  (**Figure 4.2**), apparaît aussi dans l'expérimentation à un pH fixe de 4,5. Comme indiqué précédemment, le premier cycle peut correspondre à un dépôt de phosphate de calcium (monétite ou brushite), et la cyclicité serait due au détachement de cette couche à cause de turbulence importante dans la cellule de mesure.

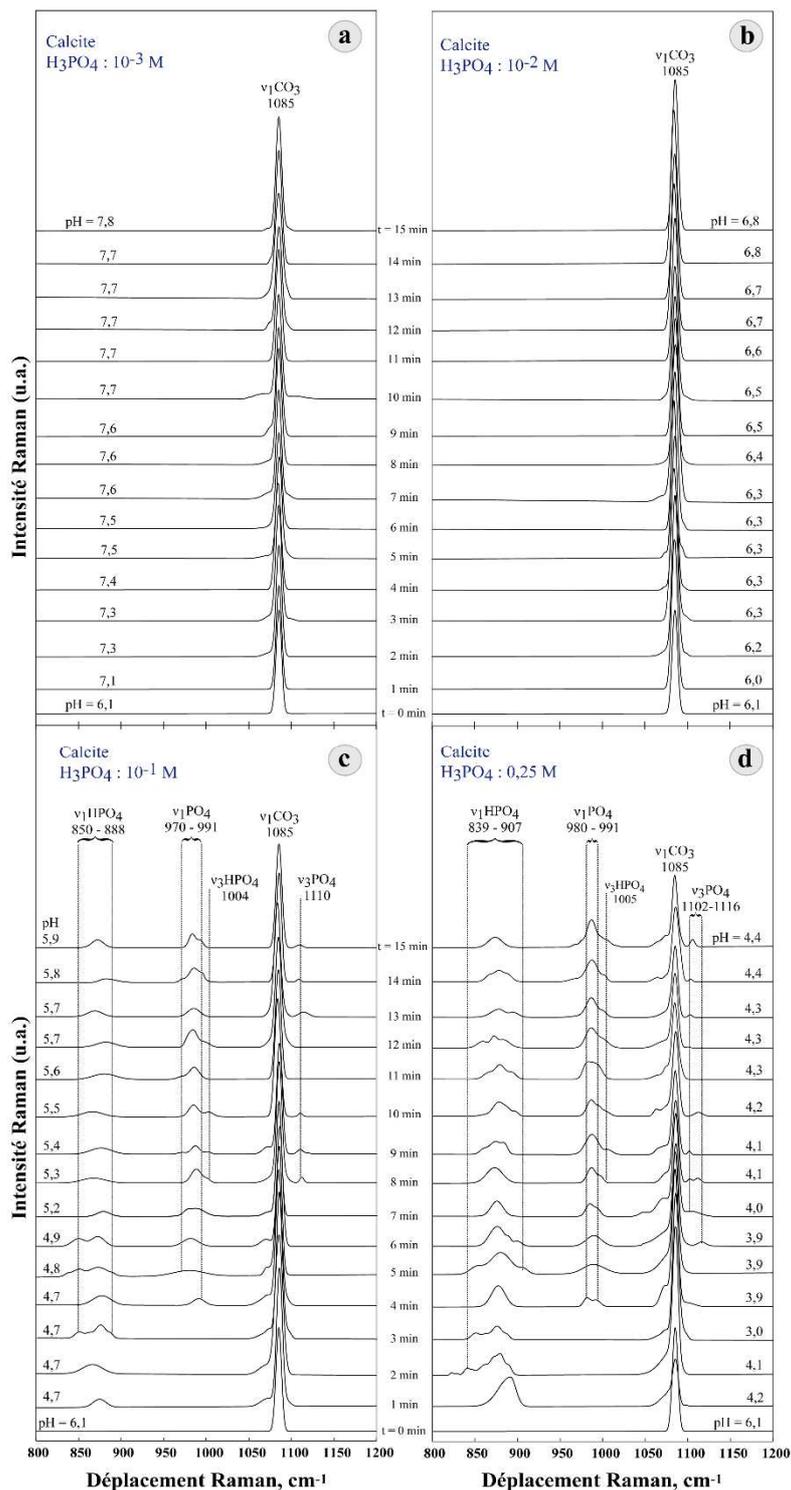


**Figure 4.4** : Evolution à pH 4,5 de l'aire sous les pics à  $963\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) et à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) en fonction de la durée de contact entre fluorapatite et le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

## 4-2- Réactivité entre la calcite et l'acide phosphorique

### 4-2-1- Suivi de la cinétique *in-situ* entre la calcite et le $\text{H}_3\text{PO}_4$ de $10^{-3}$ à $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$

Les spectres Raman obtenus en fonction du temps et à différentes concentrations en acide phosphorique sont illustrés dans les **figures 4.5a** à **4.5d**.



**Figure 4.5 :** Spectres Raman de la calcite en fonction du temps de contact et de la concentration en acide phosphorique.

Le suivi *in-situ* de la réaction en fonction du temps entre la calcite et l'acide phosphorique par spectroscopie Raman a été réalisé dans les mêmes conditions que celles pour les tests de la fluorapatite (15 minutes de contact avec une minute d'intervalle de mesure pour  $H_3PO_4$  compris entre  $10^{-3}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, puis un essai à pH fixe de 4,5). Ces conditions d'essai ont été gardées identiques afin de comparer les réactivités de la calcite et de la fluorapatite dans un même milieu réactionnel.

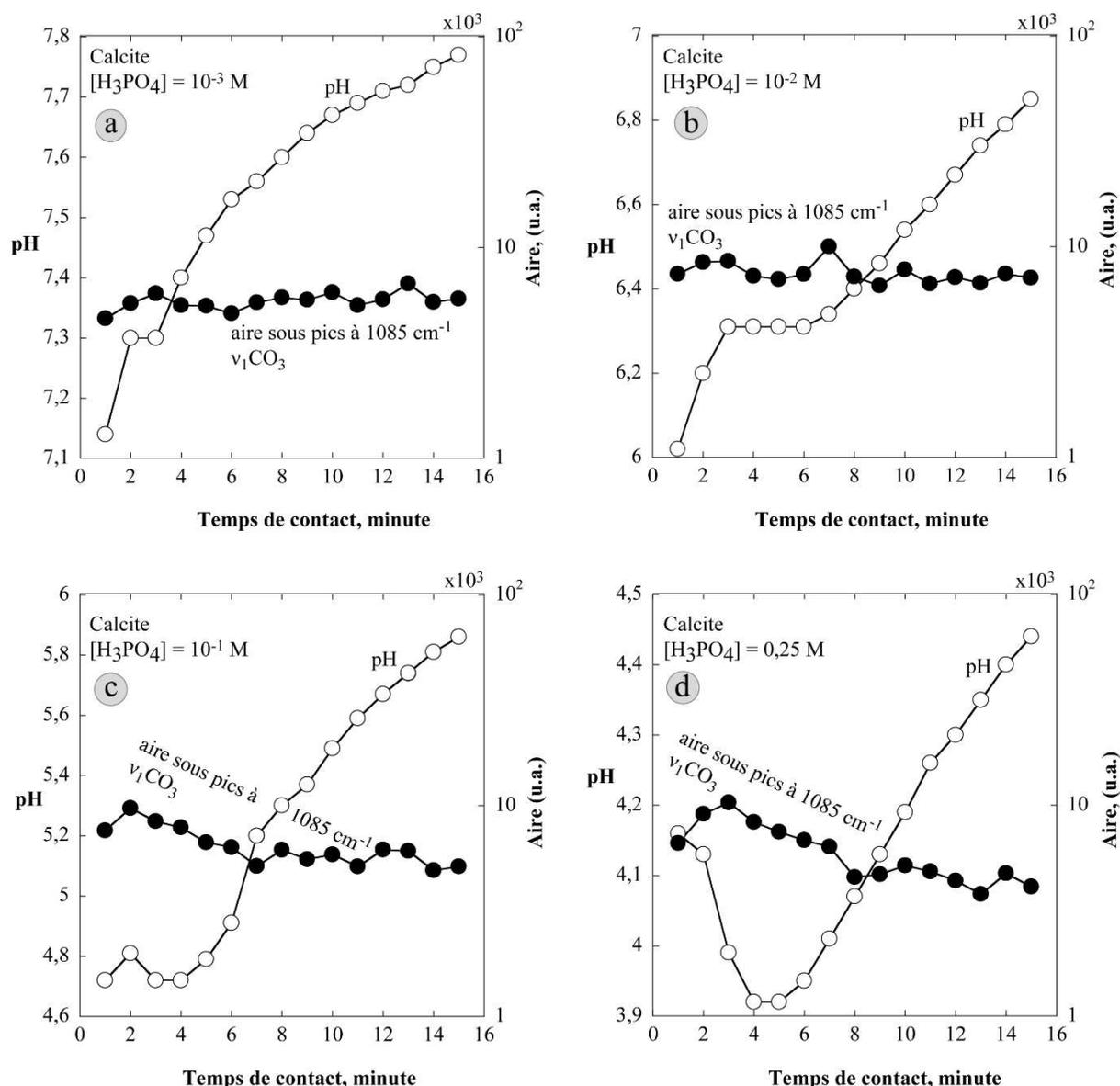
**4-2-1-1- Région 1102 – 1116  $\text{cm}^{-1}$**  : les bandes présentes dans cette région apparaissent uniquement pour les expérimentations faites à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M. Elles sont identifiées à partir de 8 et 6 minutes de contact à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, respectivement. Tsuda et Arends (1993) attribuent ces pics de faibles intensités aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la brushite (**Figure 4.5**). Dans la brushite synthétisée durant ce travail, une bande à  $1133 \text{ cm}^{-1}$  a été identifiée.

**4-2-1-2- La bande à 1085  $\text{cm}^{-1}$**  : est la bande principale du carbonate de calcium et correspond au mode de vibration symétrique  $\nu_1\text{CO}_3$  (Awonusi *et al.*, 2007; Jehlička *et al.*, 2009). Comme indiqué précédemment, la bande à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  peut aussi être due à une vibration  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$  des composés phosphates (Frost *et al.*, 2013; Kodati *et al.*, 1991). C'est la seule bande qui apparaît aux concentrations  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  avec des intensités plus importantes que celles obtenues à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M (**Figure 4.5**).

L'aire sous la bande Raman caractéristique de la calcite à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  reste identique à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en fonction du temps (**Figures 4.6a et 4.6b**), ce qui peut indiquer une faible dissolution, ou une diffusion moins importante des ions  $\text{H}^+$  à la surface de la calcite. Le pH à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est respectivement de 3 et 2. En effet, selon Sjöberg et Rickard (1984), à  $\text{pH} > 5,5$ , la pénétration des  $\text{H}^+$  dans la couche diffuse de la calcite est négligeable.

A  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , l'aire sous la bande à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  diminue progressivement en fonction de la durée de contact (**Figure 4.6c et 4.6d**). La diminution de l'aire sous la bande à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  commence après 2 et 3 minutes de contact à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectivement.

Le taux de dissolution de la calcite qui peut être représenté par la baisse de l'aire sous la bande à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  devient plus important à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M. En effet, à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  le pH est bien plus faible, et donc la concentration en  $\text{H}^+$  plus grande, ce qui favorise une pénétration plus importante des ions  $\text{H}^+$  à travers la couche de diffusion pour atteindre la surface de la calcite. A pH acide ( $\text{pH} < 4$ ), la calcite se dissout selon un modèle de dissolution diffuse dans lequel le taux de dissolution est contrôlé par la pénétration des ions  $\text{H}^+$  à travers la double couche électrique (couche de Stern). L'apparition des bandes de phosphate de calcium à  $977\text{-}991 \text{ cm}^{-1}$  concorde avec la diminution de l'aire sous la bande principale de la calcite ( $1085 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui révèle une dépendance entre la déstructuration ou disparition de la calcite et la formation de phosphate de calcium.

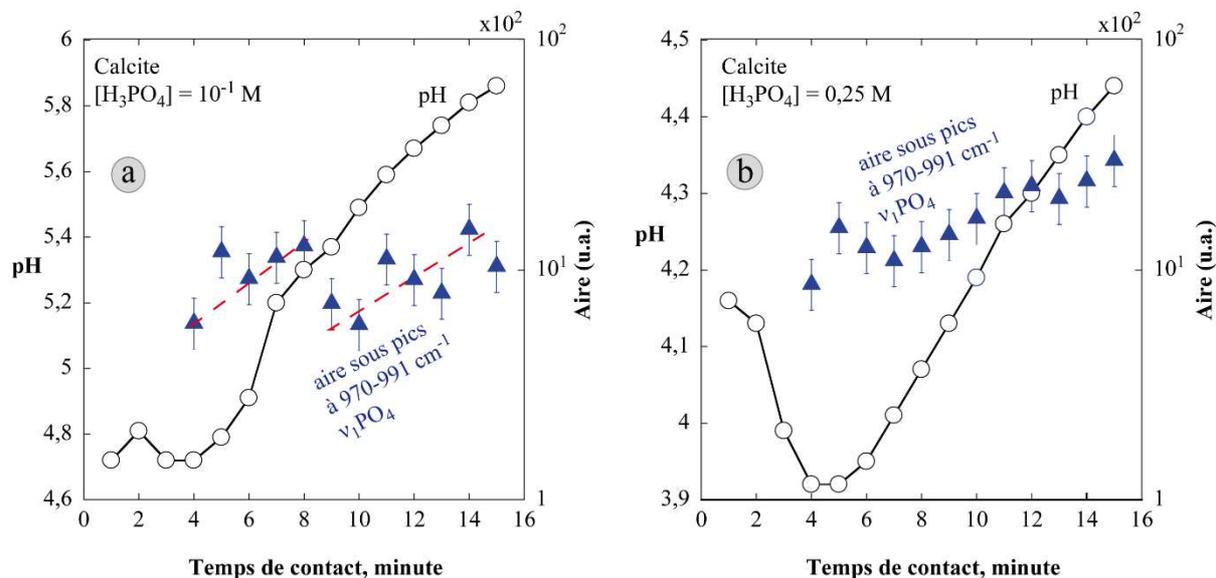


**Figure 4.6 :** Evolution du pH et de l'aire sous la bande 1085 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>CO<sub>3</sub>) de la calcite en fonction de la durée de contact avec l'acide phosphorique.

**4-2-1-3- Région 970 – 991 cm<sup>-1</sup> :** ces bandes dues aux vibrations ν<sub>1</sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ont été identifiées seulement dans les essais réalisés à 10<sup>-1</sup> et 2,5.10<sup>-1</sup> M en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et sont plus intenses que celles obtenues avec la fluorapatite. Ces bandes apparaissent à partir de 4 minutes de réaction, tandis que dans le cas de la fluorapatite elles sont présentes dès la première minute. Ceci indique une cinétique de réaction plus lente de la calcite avec l'acide phosphorique, malgré sa constante de solubilité,  $K_{ps} = 10^{-8,3}$  (Krauskopf et Bird, 1995) supérieure à celle de la fluorapatite,  $K_{ps} = 10^{-55,71}$  (Zhu et al., 2009). La bande à 1004 cm<sup>-1</sup> due à des vibrations ν<sub>3</sub>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de phosphate de calcium apparaît en épaulement de la bande à 991 cm<sup>-1</sup>.

Les aires déterminées sous les bandes 970-991 cm<sup>-1</sup> en fonction de la durée de contact entre la calcite et le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont données dans les **figures 4.7a et 4.7b**. L'aire de ces bandes augmente avec l'allongement de la durée de contact calcite-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les aires sont plus importantes à 2,5.10<sup>-1</sup> M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et varient de

891 à 3102 (unité arbitraire) pour des durées de contact comprises entre 4 et 15 minutes. A  $10^{-1}$  M  $H_3PO_4$ , les aires sous les bandes 970-991  $cm^{-1}$  sont inférieures et évoluent de 600 à 1540 (unité arbitraire). A  $10^{-1}$  M  $H_3PO_4$ , ces aires semblent présenter une cyclicité de durée comprise entre 5 et 7 minutes pour chaque cycle. Par contre, à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M  $H_3PO_4$  l'allure des aires sous les bandes à 970-991  $cm^{-1}$  ne présentent pas de cyclicité (**Figures 4.7a et 4.7b**).



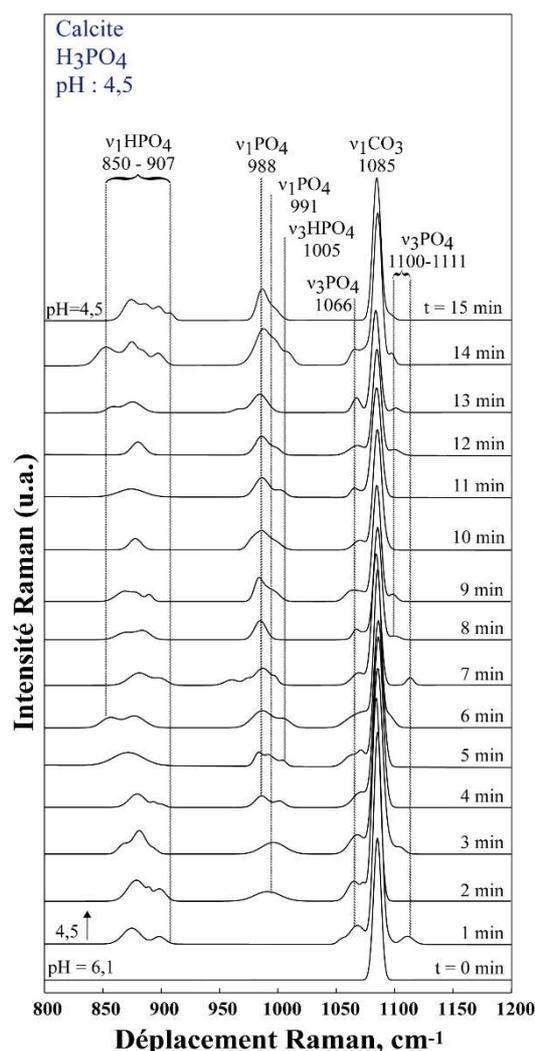
**Figure 4.7 :** Evolution du pH et de l'aire sous les bandes 970-991  $cm^{-1}$  ( $\nu_1 PO_4$ ) de la calcite en fonction de la durée de contact avec l'acide phosphorique.

Le traitement à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M est plus favorable à la formation et à la stabilité des phosphates de calcium. Ceci est dû à une disponibilité plus importante des ions  $Ca^{2+}$  en solution, liée à une solubilité plus élevée à 0,25 M par rapport à  $10^{-1}$  M. Les concentrations en calcium mesurées dans les solutions à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M sont  $1,5 \cdot 10^{-3}$  et  $9,5 \cdot 10^{-3}$  M, respectivement.

**4-2-1-4- Région 840 – 907  $cm^{-1}$  :** comme décrite précédemment, cette région spectrale contient des bandes d'adsorption dues à des vibrations de types P=OH (acide phosphorique),  $HPO_4$  et  $\nu_3 P(OH)_3$  à 888  $cm^{-1}$  (Brandão *et al.*, 2009; Rudolph, 2010). Elles n'apparaissent uniquement qu'à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M comme dans les essais effectués avec la fluorapatite, mais leurs intensités sont beaucoup plus faibles. A  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $H_3PO_4$ , l'intensité des pics dans cette région diminue avec l'augmentation de la durée de contact.

#### 4-2-2- Suivi de la cinétique de réaction *in-situ* entre la calcite et le $H_3PO_4$ à pH 4,5

La **figure 4.8** montre les spectres Raman de la calcite en fonction du temps de contact à pH 4,5.

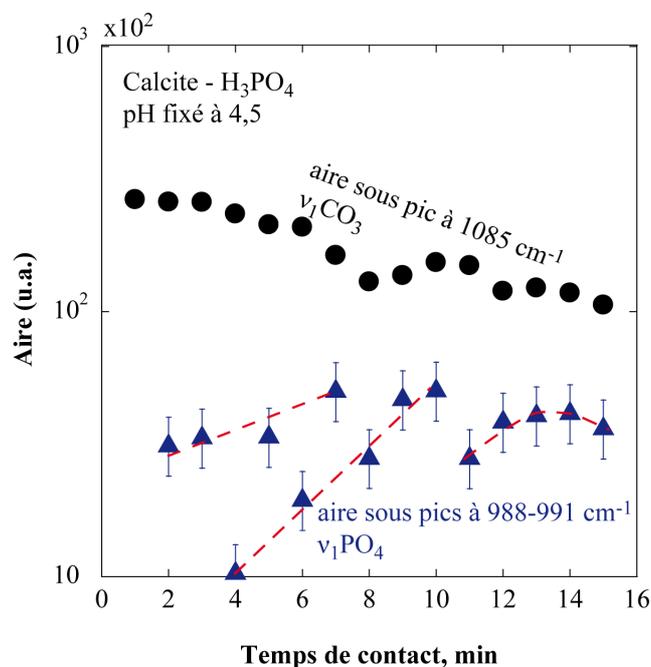


**Figure 4.8 :** Spectres Raman de la calcite à pH 4,5 en fonction du temps de contact avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Les bandes dans la région  $850 - 907 \text{ cm}^{-1}$  dues aux vibrations  $\nu_1\text{HPO}_4$  apparaissent dès 1 minute de conditionnement. La position de la bande à  $875 \text{ cm}^{-1}$  varie de  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  avec la cinétique. Quant aux bandes à  $850$  et  $898 \text{ cm}^{-1}$ , elles apparaissent puis disparaissent avec le temps de contact.

La bande à  $991 \text{ cm}^{-1}$ , due aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  du phosphate de calcium, apparaît après 2 minutes, puis est observé à un nombre d'onde légèrement plus faible ( $988 \text{ cm}^{-1}$ ) après 4 minutes de réaction. Le pic s'élargit et se renforce avec l'accroissement de la durée de contact entre la calcite et l'acide phosphorique. La vibration  $\nu_3\text{HPO}_4$  apparaît en épaulement à  $1003\text{-}1005 \text{ cm}^{-1}$ . La bande caractéristique  $\nu_1\text{CO}_3$  de la calcite à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  diminue en intensité avec le temps de contact. Un pic à  $1066 \text{ cm}^{-1}$  attribué à des elongations antisymétriques  $\nu_3\text{PO}_4$  dans la monérite (Cukrowski *et al.* 2007) est observé dès la première minute d'acidification. Xu *et al.* (1999) mentionnent une bande à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  dans la brushite. Comme observé lors des essais effectués à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  les vibrations antisymétriques  $\nu_3\text{PO}_4$  de faibles intensités apparaissent entre  $1100 - 1111 \text{ cm}^{-1}$  mais disparaissent après 1 minute de réaction.

En maintenant le pH à 4,5 et en augmentant la durée de contact entre la calcite et le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , l'aire sous la bande à  $1085\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{CO}_3$  de la calcite) diminue et celle sous les bandes à  $988\text{-}991\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$  du phosphate de calcium) montre également des tendances à allure cyclique de durée allant de 4 à 5 minutes par cycle (**Figure 4.9**). Ce résultat révèle que l'augmentation de la durée de contact favorise la formation de phosphate de calcium.

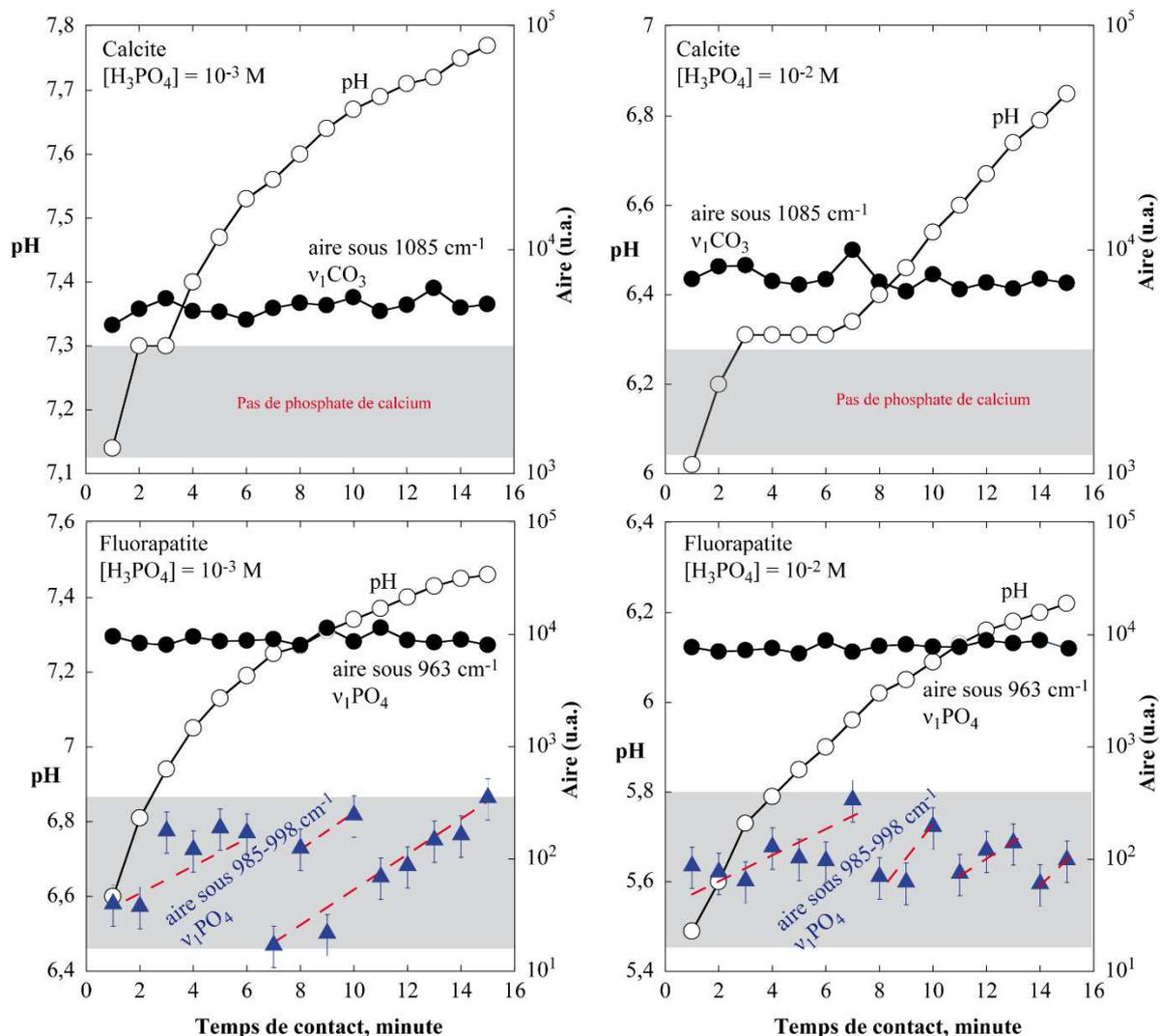


**Figure 4.9 :** Evolution à pH 4,5 de l'aire sous la bande à  $1085\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{CO}_3$ ) et sous les bandes à  $988\text{-}991\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{PO}_4$ ) en fonction de la durée de contact entre la calcite et le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### 4-3- Discussion

Une étude cinétique de la réactivité de la calcite et de la fluorapatite avec l'acide phosphorique a été effectuée de  $10^{-3}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M et à un pH fixé à 4,5. Les résultats révèlent une formation plus rapide et instantanée de phosphate de calcium (monétite ou brushite) à la surface de la fluorapatite, dès la première minute, qu'à celle de la calcite, et à toutes les concentrations de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . L'évolution de l'aire sous les bandes à  $985\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  a indiqué une multi cyclicité de la formation de phosphates de calcium à la surface de la fluorapatite. La cinétique de formation du phosphate de calcium est plus lente pour la calcite et apparaît uniquement à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , donc à des pH plus faibles que pour la fluorapatite.

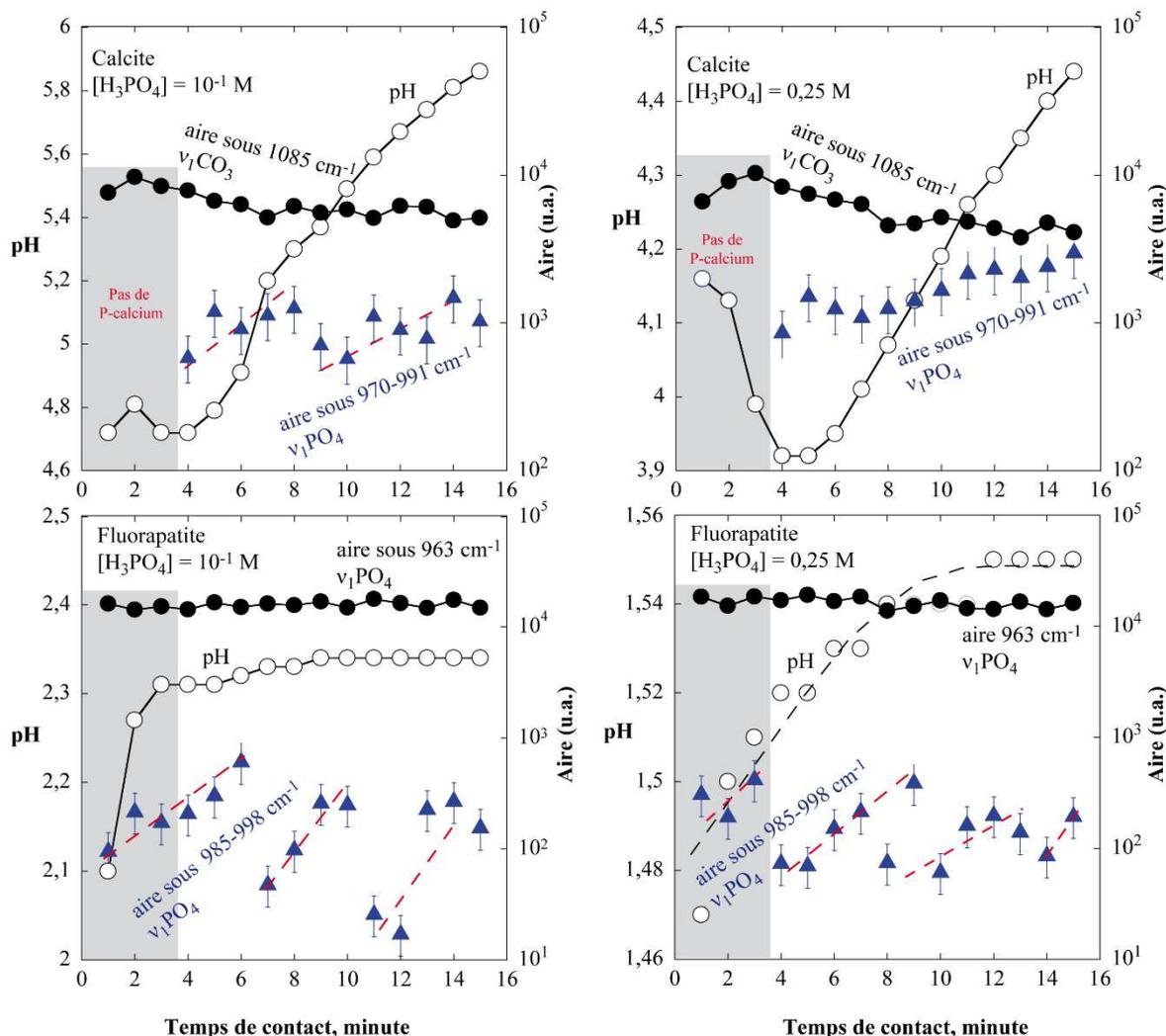
Les **figures 4.10 et 4.11** comparent les changements de phase entre la calcite et la fluorapatite durant les traitements de  $10^{-3}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide phosphorique.



**Figure 4.10 :** Comparaison des changements de phase entre la calcite (haut) et la fluorapatite (bas) durant les traitements à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M de  $H_3PO_4$ .

En croisant les résultats observés à partir du traitement de ces deux minéraux avec le  $H_3PO_4$ , nous pouvons dire qu'un conditionnement à  $10^{-3}$  M (pH variant de 3,0 à 7,6) et à  $10^{-2}$  M (pH compris entre 2,0 et 6,4) pendant 5 minutes correspond à des conditions optimales pour séparer l'apatite de la calcite par flottation (**Figure 4.10**). En effet, dans ces conditions de pH, la surface de l'apatite est recouverte de phosphates de calcium tandis que celle de la calcite est libre donc disposée à l'adsorption de collecteurs.

Pour des concentrations en acide phosphorique de  $10^{-1}$  M (pH = 1,5) et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M (pH = 1), où le phosphate de calcium apparaît à la fois sur la calcite et sur la fluorapatite, on observe une fenêtre de temps favorable à leur séparation par flottation, grâce à la différence des cinétiques de formation du phosphate de calcium à leur surface (**Figure 4.11**). Toutefois, la séparation dans de telles conditions de pH très faibles est difficile à contrôler.



**Figure 4.11 :** Comparaison des changements de phase entre la calcite et la fluorapatite durant les traitements à  $10^{-1}$  et  $0,25$  M de  $H_3PO_4$ .

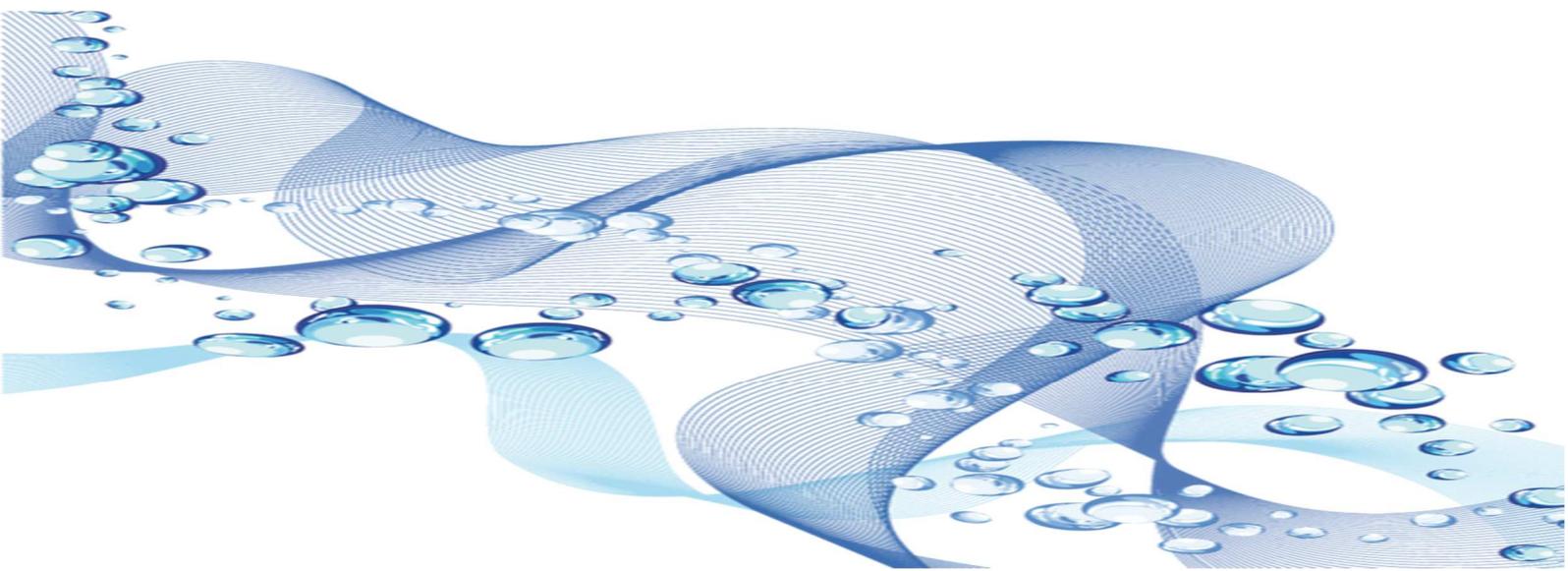
En effet à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $H_3PO_4$ , le phosphate de calcium est formé à la surface de la fluorapatite après seulement 1 minute de contact avec l'acide alors qu'il faut attendre 4 minutes avant sa formation sur la calcite. Ceci indique donc que pour obtenir un meilleur contraste de séparation en flottation entre la calcite et la fluorapatite à  $10^{-1}$  M (pH = 1,5) et à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M (pH = 1,0) en  $H_3PO_4$ , le collecteur devrait être ajouté après la première minute de conditionnement de ces deux minéraux à ces pH acides (la surface de la calcite est libre pour l'adsorption de collecteur alors que celle de la fluorapatite est déjà recouverte de phosphate de calcium) suivi de leur flottation.

---

## Chapitre 5

# Etude de la réactivité du mélange calcite-fluorapatite avec l'acide phosphorique

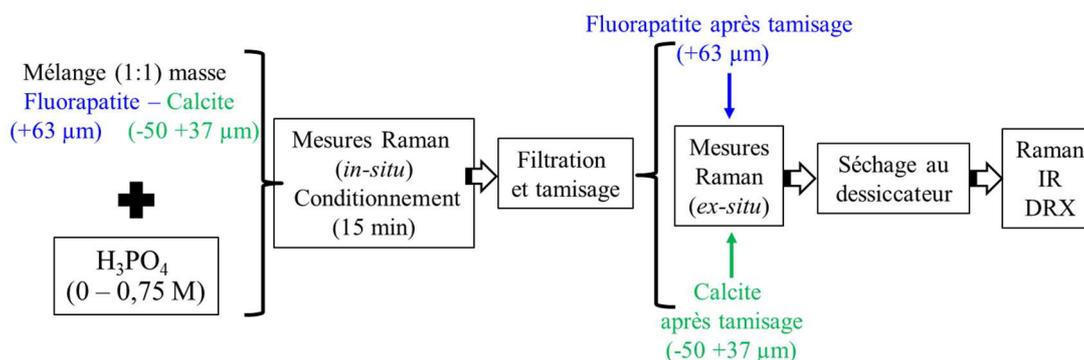
---



Les études de la réactivité de la fluorapatite et de la calcite avec l'acide phosphorique (cf. **chapitres 3**) ont montré pour la fluorapatite, une légère conversion de la surface en calcite à  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M de  $H_3PO_4$  (suivi de la dissolution de cette phase de calcite à de plus fortes concentrations en acide) et pour la calcite, une formation superficielle de brushite à partir de  $10^{-1}$  M d'acide phosphorique.

Dans ce chapitre, un mélange de fluorapatite et de calcite pour un rapport de 1 pour 1 en poids, a été mis en contact avec l'acide phosphorique à des concentrations comprises entre  $10^{-3}$  et  $7,5 \cdot 10^{-1}$  M pendant 15 minutes. Cette étude a pour objectif d'examiner la réactivité simultanée entre la calcite et la fluorapatite en l'absence ou en présence d'acide phosphorique. L'étude est aussi conduite dans le but de comprendre le mécanisme de réaction d'un minéral de phosphate à gangue carbonatée avec l'acide phosphorique.

Afin de pouvoir analyser séparément la calcite et la fluorapatite après le traitement acide, la fraction granulaire de la calcite dans le mélange était de  $[-50, +37]$   $\mu m$  et celle de la fluorapatite de  $+63$   $\mu m$ . Ces deux minéraux de fractions granulaires distinctes ont été homogénéisés à l'aide du diviseur à riffles avant le traitement acide suivant la méthode expérimentale décrite dans le **chapitre 2**. Après le traitement acide du mélange, la calcite et la fluorapatite sont séparées par tamisage, puis chaque fraction granulaire est analysée par spectroscopies Raman et infrarouge, et par diffraction des rayons X (**Figure 5.1**).



**Figure 5.1:** Schéma du protocole expérimental de l'étude du mélange calcite-fluorapatite avec l'acide phosphorique.

### 5-1- Evolution du pH de la solution en fonction de l'ajout de $H_3PO_4$

Les changements de pH de la solution après ajout du mélange calcite-fluorapatite dans la solution d'acide phosphorique sont donnés dans les **figures 5.2 et 5.3** et sont comparés à ceux de la calcite et de la fluorapatite dans les mêmes conditions expérimentales (la concentration totale de minéraux est la même dans ces expériences : 3 g/L). En général, le pH augmente rapidement durant les deux premières minutes de contact avec l'acide phosphorique, suivi d'une augmentation plus lente jusqu'à 15 min où le pH reste plus ou moins constant (**Figure 5.3**). Les résultats dans la **figure 5.3** montrent que le changement de pH,  $\Delta pH$ , augmente avec la concentration en acide phosphorique jusqu'à atteindre un maximum à  $10^{-3}$  M de  $H_3PO_4$ , puis diminue considérablement pour des plus grandes concentrations en acide phosphorique. Comme indiqué dans le **chapitres 3**, la diminution du  $\Delta pH$

( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{t=15 \text{ min}} - \text{pH}_{t=0, \text{ sans minéral}}$ ), est due à une baisse de la consommation en protons par la calcite et la fluorapatite mises en solution et/ou par leurs produits de dissolution.

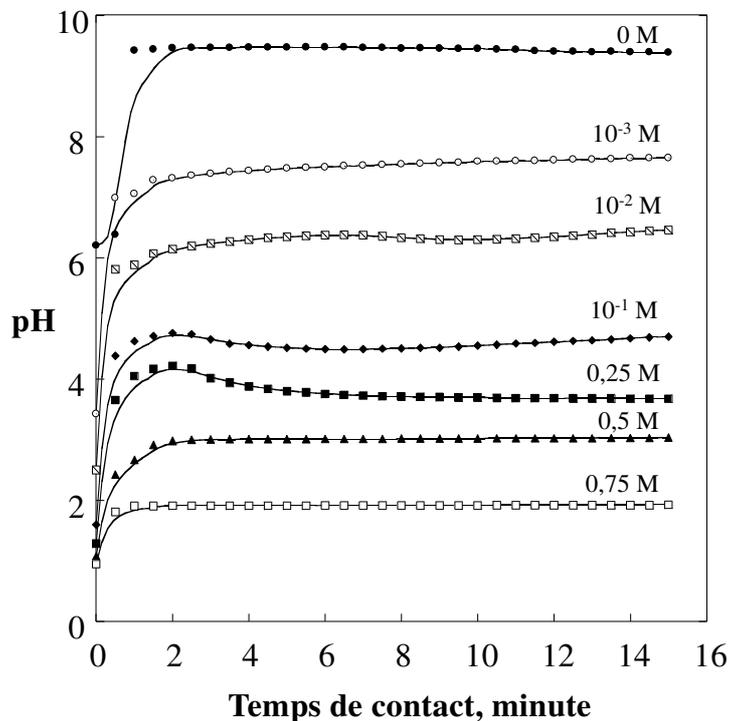


Figure 5.2 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps de contact entre le mélange calcite-fluorapatite (1:1 en poids) et de l'acide phosphorique.

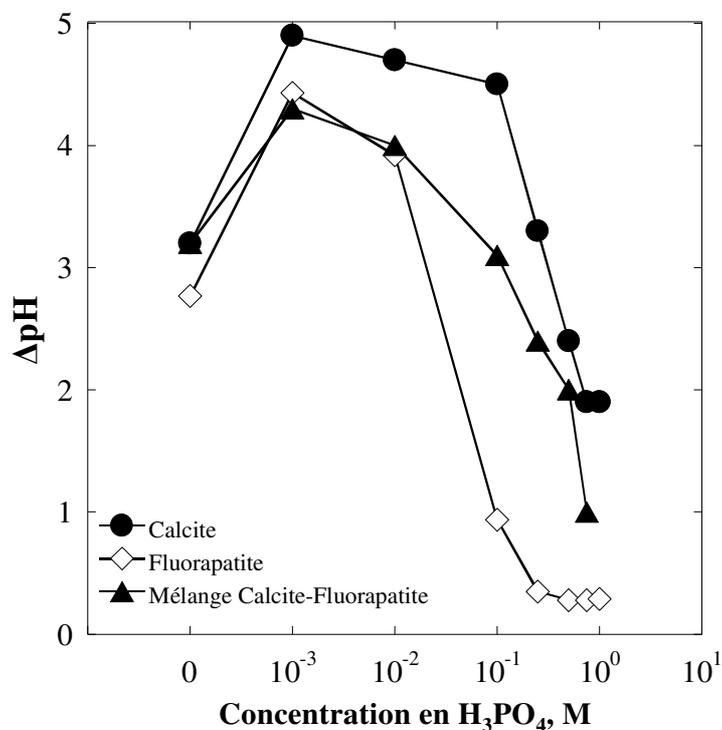


Figure 5.3 : Evolution  $\Delta\text{pH}$  de la solution en contact avec le mélange calcite-fluorapatite (1:1 en poids) en fonction de la concentration en acide phosphorique.

L'allure des courbes  $\Delta\text{pH}$  en fonction de la concentration en acide phosphorique avec les minéraux sont similaires dans les trois cas. La valeur maximale en  $\Delta\text{pH}$  atteinte à  $10^{-3}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est similaire pour le mélange calcite-fluorapatite (4,3) et pour la fluorapatite (4,4) mais bien inférieure à celle pour la calcite (4,9). Ces résultats montrent qu'à  $10^{-3}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la consommation en protons est plus faible pour le mélange des deux minéraux et n'est pas proportionnelle à la quantité des minéraux présents dans le mélange. Par contre, pour des concentrations en acide phosphorique supérieures, la consommation en protons dans le mélange de minéraux semble être proportionnelle à la proportion des deux minéraux (en effet, le  $\Delta\text{pH}$  pour le mélange est intermédiaire entre celui de la calcite et de la fluorapatite).

La diminution du  $\Delta\text{pH}$  avec l'augmentation de la concentration ( $>10^{-3}$  M) en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  semble indiquer que les protons ne peuvent plus réagir en solution avec des espèces dissoutes ou à la surface des minéraux, à cause d'une phase néoformée (phosphate de calcium) qui empêche la diffusion des protons vers l'intérieur ou dans une moindre mesure, par le minéral de départ après une déstructuration par l'acide. Cet empêchement de la diffusion des protons par formation d'une couche, peut être appelé « phénomène de passivation ». Ce phénomène a été décrit dans le **chapitre 3** à travers la littérature et aussi à partir des résultats obtenus dans ce travail.

Dans ce travail, la passivation de la surface de la calcite par la brushite a été observée après contact avec  $10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Plusieurs travaux ont aussi montré le recouvrement de la surface de la calcite par une couche de passivation après traitement avec de l'acide ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), diminuant ainsi son taux de dissolution (Al-Fariss *et al.*, 2014; Klasa *et al.*, 2013; Perassi et Borgnino, 2014; Somasundaran et Agar, 1967; Wilkins *et al.*, 2001). Par ailleurs, pour la fluorapatite le traitement avec l'acide phosphorique n'a montré que la formation de carbonate de calcium (calcite) à sa surface (cf. **chapitre 3**), malgré la baisse du  $\Delta\text{pH}$  à des fortes concentrations en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dans la littérature, les résultats concernant la formation d'une nouvelle phase (phosphate de calcium) sur la fluorapatite après traitement acide sont divergents. En effet, Dorozhkin (1996) ainsi que Somasundaran *et al.* (1985) dans leurs travaux respectifs indiquent la formation de la monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ) à la surface de la fluorapatite après traitement avec de l'acide phosphorique. Par contre, Larsen et Jensen (1989a) après mise en solution d'apatite de l'émail dans une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pendant 60 jours, n'ont observé aucune trace de transformation de l'apatite en monétite ou brushite, ou en d'autres espèces de phosphate de calcium. L'étude de la dissolution de l'hydroxyapatite dans une solution d'acide chlorhydrique à pH compris entre 2,9 et 5,2 montre un changement de pente à pH 3,9 et une hydroxyapatite déficiente en calcium, mais pas de formation nouvelle phase à la surface (Pan et Darvell, 2007). Larsen et Jensen (1989b) donnent à partir de calculs thermodynamiques différents résultats sur la stabilité et la conversion mutuelle entre l'apatite de l'émail et la brushite en fonction du pH : (i) la brushite est invariablement convertie en apatite lorsque le  $\text{pH} \geq 8$ , et en octophosphate de calcium lorsque le  $\text{pH} < 7$  ; (ii) lorsque le pH varie entre 4 et 6, aucune conversion de l'apatite en brushite ou l'inverse n'est observée et (iii) à pH 3,7, la surface de l'apatite est convertie en brushite.

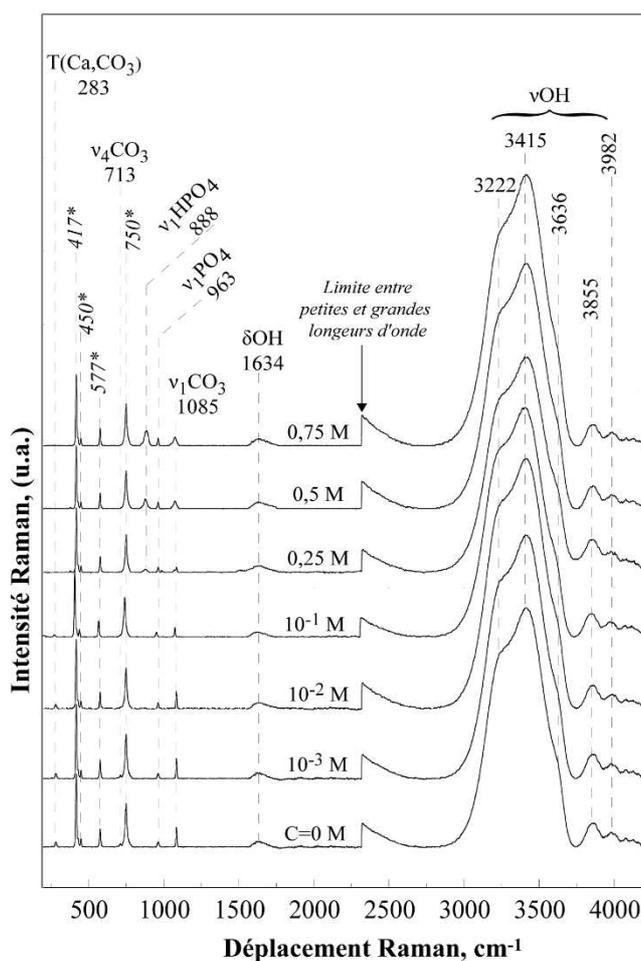
Il découle de ce qui précède qu'en mettant un mélange de calcite et de fluorapatite dans une solution d'acide phosphorique, une nouvelle phase composée de phosphate de calcium pourrait se former à partir de la réaction entre le  $H_3PO_4$  et la calcite, ou entre le  $H_3PO_4$  et la fluorapatite ou à partir des réactions entre le  $H_3PO_4$  et les deux minéraux, suivie par une précipitation à la surface et une passivation. La nature de l'espèce de phosphate de calcium précipitée ne peut pas être identifiée uniquement à partir de la variation du pH. Pour l'identifier, on emploie des techniques de spectroscopie, de diffraction des rayons X ou de microscopie.

## 5-2- Etude par spectroscopie Raman du mélange calcite-fluorapatite avec le $H_3PO_4$

### 5-2-1- Analyse *in-situ*

#### 5-2-1-1- Analyse *in-situ* des traitements du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M

Le traitement du mélange calcite-fluorapatite avec l'acide phosphorique aux concentrations comprises entre 0 et 0,75 M a été suivi *in-situ* par spectroscopie Raman. Les spectres Raman globaux entre 200 et  $4200\text{ cm}^{-1}$  enregistrés sont donnés dans la **figure 5.4**.



**Figure 5.4 :** Spectres Raman ( $250\text{-}4200\text{ cm}^{-1}$ ) *in-situ* du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $H_3PO_4$ . (\*) : pics dus au saphir de la sonde de mesure.

Les spectres révèlent des bandes dues aux vibrations des groupements OH de type  $\nu_1\text{OH}$  des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  de l'eau servant de milieu réactionnel à 3222, 3415 et 3623  $\text{cm}^{-1}$  (Fontana *et al.*, 2013; Pezzotti *et al.*, 2015) et à 3855 et 3979  $\text{cm}^{-1}$  (Magat, 1934)

Dans cette région spectrale, des vibrations  $\nu_1\text{OH}$  des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  constituant la brushite peuvent aussi être présentes, mais avec des intensités moins importantes à 3462 et 3531  $\text{cm}^{-1}$  (Arifuzzaman et Rohani, 2004; Penel *et al.*, 1999) et à 3492  $\text{cm}^{-1}$  (Xu *et al.*, 1999). Casciani et Condrate (1980) indiquent la présence d'une bande à 3300  $\text{cm}^{-1}$  due à une vibration  $\nu\text{OH}$  de la monéтите. La caractérisation de la fluorapatite utilisée dans ce travail a montré la présence de molécule OH dans la structure (cf chapitre 3). Ceci nous permet de mentionner la présence dans ce domaine spectral, des vibrations OH liées à l'hydroxyfluoroapatite, comme l'indiquent Sakae (2006) à 3572  $\text{cm}^{-1}$  dans une carbonate-hydroxyapatite et Penel *et al.* (2003) à 3573  $\text{cm}^{-1}$  dans une hydroxyapatite.

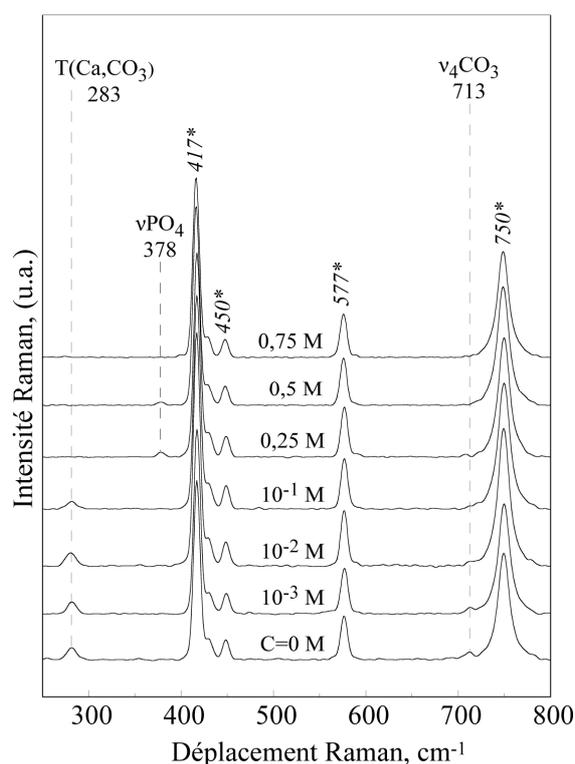
La présence de la vibration  $\nu\text{OH}$  dans les spectres Raman de l'hydroxyfluoroapatite mise en solution, des produits qui pourraient être formés suite aux réactions chimiques, ainsi que de l'eau employée comme milieu réactionnel, fait que cette région spectrale ne permet pas de différencier facilement ces produits les uns des autres, en d'autres termes ne correspond pas à une signature spécifique. En outre, la variation de la concentration en acide phosphorique ne montre pas d'influence significative entre les différents spectres Raman dans cette région spectrale de 3000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Toutefois, il faut souligner que certaines études, notamment celles réalisées par Fontana *et al.* (2013), montrent que les bandes OH sont plus ou moins sensibles à une variation de la concentration en sels d'halogénures ou ions monoatomiques (Cl, I, F, ...).

A ces bandes OH situées entre 3000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et appelées 'stretching band, O-H', s'ajoute une autre bande centrée autour de 1637  $\text{cm}^{-1}$ , de plus faible intensité et nommée 'bending band, H-O-H' ou déformation angulaire de la molécule d'eau. La variation de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ne produit pas de changement, ni dans l'intensité, ni dans la position de cette bande Raman. Arifuzzaman et Rohani (2004) ont identifié cette bande à 1655  $\text{cm}^{-1}$  dans la brushite. La brushite synthétisée dans le cadre de ce travail, montre aussi une bande 1648  $\text{cm}^{-1}$  avec une faible intensité (cf. chapitre 2).

Dans la région spectrale 200 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes ont des fréquences ou longueurs d'ondes relativement faibles par rapport à celles situées entre 3000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont en général dues aux modes de vibrations principales des anions (carbonates, phosphates), qui correspondent aux molécules libres présentes dans la solution. Les pics à 417, 448, 576 et à 750  $\text{cm}^{-1}$  sont les signaux du saphir se trouvant au bout de la sonde Raman utilisée. Nous les utilisons comme référence externe par rapport aux pics de nos échantillons, car leur position (fréquence) et intensité ne sont pas affectées par la variation de la concentration en acide.

Les **figures 5.5 et 5.6** illustrent respectivement les différents pics détectés entre 250-800  $\text{cm}^{-1}$  et entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  du mélange calcite-fluorapatite en fonction de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  après un traitement de 15 minutes.

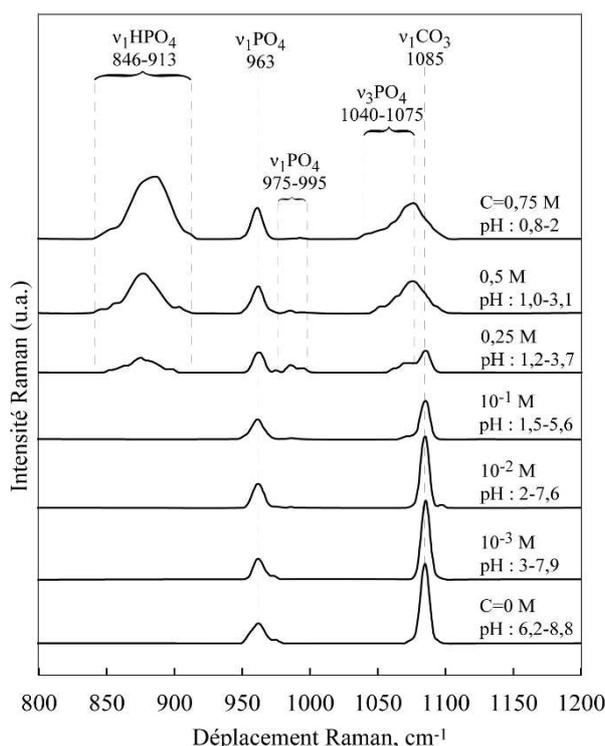
Dans la **figure 5.5** les pics à 283 et 713  $\text{cm}^{-1}$  diminuent en intensité avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puis disparaissent respectivement à partir  $2,5 \cdot 10^{-1}$  et  $10^{-2}$  M. Le pic à 283  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode de vibration transitionnel  $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$  de la calcite (Klasa *et al.*, 2013). La bande à 713  $\text{cm}^{-1}$  plus faible en intensité est attribuée au mode de vibration  $\nu_4\text{CO}_3$  de la calcite. Cette identification est en accord avec celle donnée par Edwards *et al.* (2005).



**Figure 5.5 :** Spectres Raman (250-800  $\text{cm}^{-1}$ ) *in-situ* du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  après 15 min de contact. (\*) *pics du saphir*.

La disparition de ces pics passe par la diminution de leur intensité et l'augmentation de leur largeur lorsque la concentration en acide augmente. Ces modifications correspondent à différentes étapes de déstructuration ou de dissolution de la calcite par l'acide phosphorique. Un pic à 378  $\text{cm}^{-1}$  dû au  $\delta\text{PO}_4$  de l'acide phosphorique apparaît seulement à 0,25 et 0,5 M mais disparaît à 0,75 M. Aucune bande appartenant à la fluorapatite n'a été identifiée dans cette région spectrale.

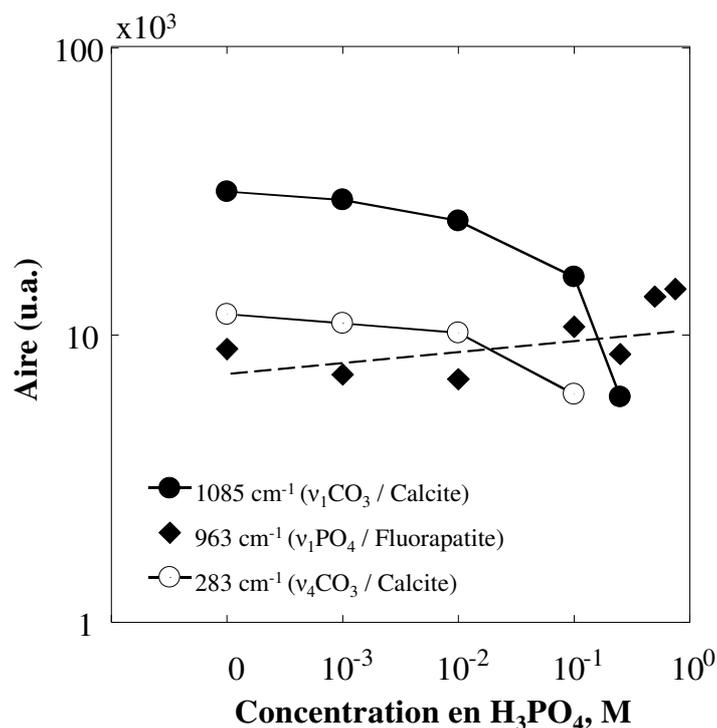
Le suivi *in-situ* par spectroscopie Raman dans la région spectrale 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  donne des élargissements dues aux vibrations des groupements  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{CO}_3$  (**Figure 5.6**).



**Figure 5.6 :** Spectres Raman ( $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) *in-situ* du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  après 15 min de contact.

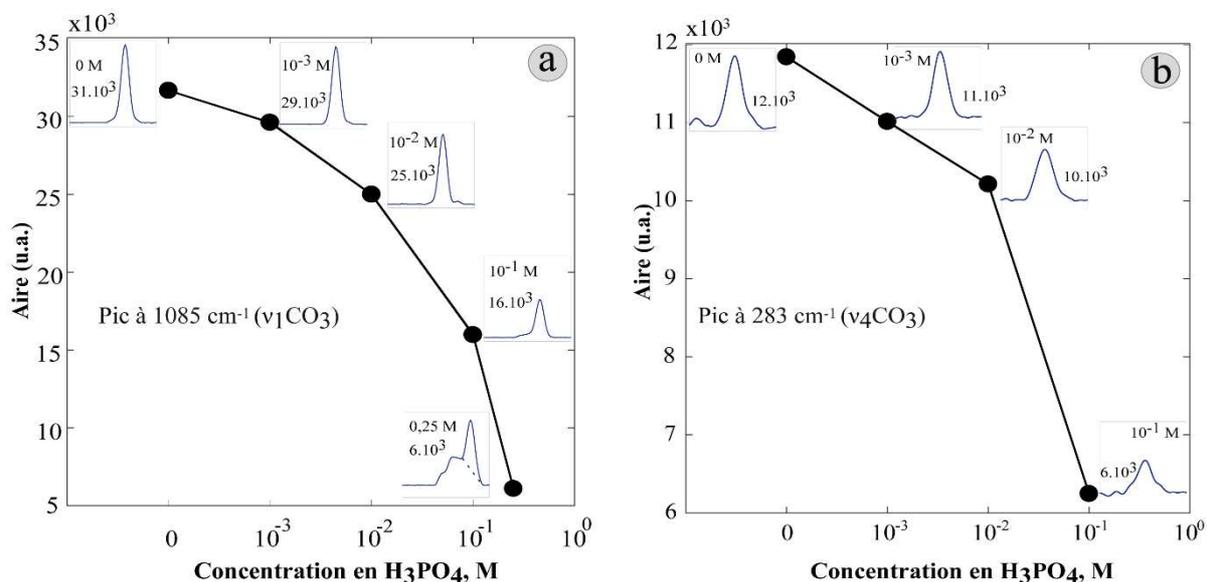
Le pic à  $963\text{ cm}^{-1}$  attribué au mode de vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  correspond à la bande caractéristique du spectre Raman de la fluorapatite. Cette attribution est en accord avec celle faite par [Frost \*et al.\* \(2013\)](#); [Penel \*et al.\* \(1997\)](#) et [Sakae \(2006\)](#) pour des phosphates apatitiques. L'augmentation de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ne montre pas d'influence significative sur la bande à  $963\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 5.6**). En revanche, le pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  dû au mode de vibration  $\nu_1\text{CO}_3$  de la calcite ([Edwards \*et al.\*, 2005](#)) diminue significativement en intensité avec la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A partir de  $10^{-1}\text{ M}$ , le pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  s'élargit, puis à  $2,5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ , il merge avec d'autres pics à  $1040$  et  $1075\text{ cm}^{-1}$  qui apparaissent à de fortes concentrations en acide (**Figure.5.6**). Ces pics appartiennent à la fluorapatite, et leur attribution est relativement complexe, car ils peuvent être dus au mode de vibration  $\nu_3\text{PO}_4$  comme l'indiquent [Awonusi \*et al.\* \(2007\)](#) et [Penel \*et al.\*, \(1997\)](#), mais aussi aux vibrations de type  $\nu_1\text{CO}_3$  ([de Souza \*et al.\*, 2010](#); [Mandair et Morris, 2015](#)). En effet, les ions  $\text{PO}_4$  du site ou "tunnel" à anions trivalents peuvent être substitués par des ions  $\text{CO}_3$  dans la structure de la fluorapatite (**cf. chapitre 1**). [Mandair et Morris \(2015\)](#) évoquent une superposition entre ces deux ions polyatomiques dans l'apatite.

L'influence de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sur la composition du mélange a été analysée à travers l'aire sous les pics caractéristiques de la calcite ( $1085$  et  $283\text{ cm}^{-1}$ ) et de la fluorapatite ( $963\text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure 5.7**). Les aires sous les pics ont été déterminées à l'aide du logiciel LabSpec.



**Figure 5.7 :** Comparaison des aires sous les pics Raman caractéristiques de la calcite et de la fluorapatite dans le mélange calcite-fluorapatite en fonction de la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

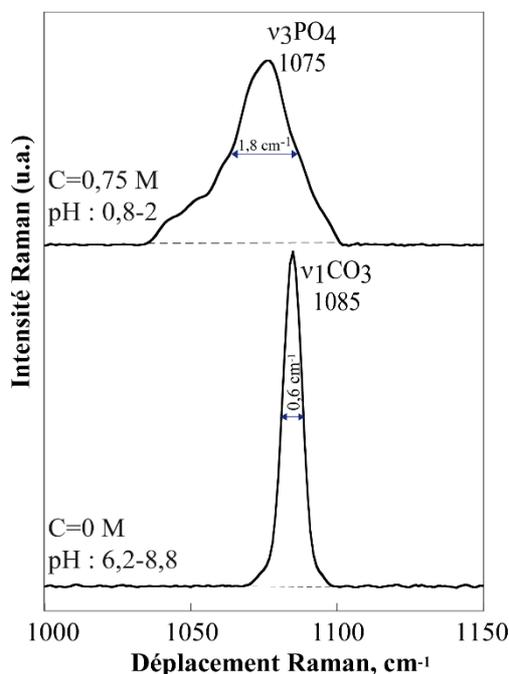
Les **figures 5.8 et 5.9** montrent la baisse de l'aire sous les bandes à 1085 et 283 cm<sup>-1</sup> de la calcite en fonction de l'augmentation de la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> respectivement.



**Figure 5.8 :** Evolution de l'aire sous les pics à (a) 1085 et (b) 283 cm<sup>-1</sup> de la calcite dans le mélange calcite-fluorapatite en fonction de la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Le pic à 1085 cm<sup>-1</sup> de la calcite diminue en intensité avec une augmentation de la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et à 10<sup>-1</sup>-2,5.10<sup>-1</sup> M un nouveau pic relativement plus large apparaît à 1075 cm<sup>-1</sup> qui est une vibration ν<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Penel *et al.*, 2003). La largeur à mi-hauteur du pic à 1085 cm<sup>-1</sup> dans le mélange non

traité égale à  $0,6 \text{ cm}^{-1}$  et celle du pic à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  est de  $1,8 \text{ cm}^{-1}$ , soit trois fois plus large après traitement à  $0,5$  et  $0,75 \text{ M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (**Figure 5.9**). Ce résultat nous indique la substitution d'ions  $\text{CO}_3$  par des ions  $\text{PO}_4$ .



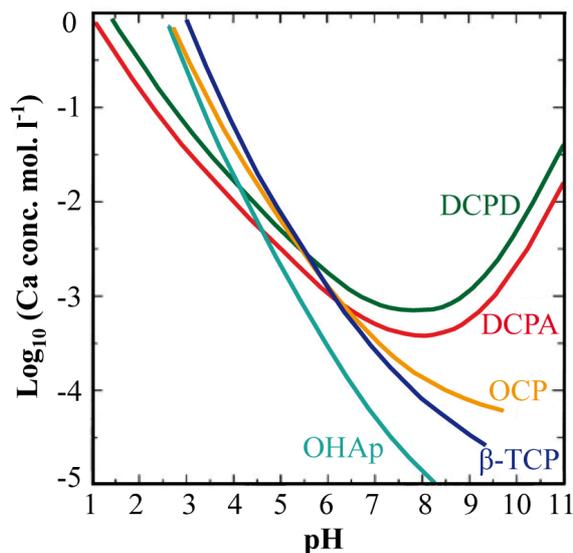
**Figure 5.9** : Variation de la fréquence et de l'intensité des pics à  $1085 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

A partir de  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , des pics dus au mode de vibration des espèces ioniques ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$ ), issues de la dissociation ou protonation du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sont présentes à  $845$ ,  $876$ ,  $879$ ,  $883$ ,  $888$  et  $898 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 5.6**). L'intensité de ces pics s'accroît avec la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ce qui est liée à l'augmentation de la proportion en ions phosphate, hydrogénophaste et dyhydrogénophaste. Ces pics étant liés à l'acide phosphorique ne seront pas déterminants dans l'identification d'une nouvelle phase à la surface des minéraux.

A  $10^{-2} \text{ M}$ , un pic de très faible intensité apparaît à  $986 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic devient plus intense à  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  avec un épaulement à  $995 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 5.6**). Ces bandes dont les intensités diminuent à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  puis disparaissent à  $7,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  sont dues au mode de vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  des phosphates de calcium, la monétite à  $986 \text{ cm}^{-1}$  (Louati *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 1998), et la brushite à  $995 \text{ cm}^{-1}$  (Penel *et al.*, 1999; Xu *et al.*, 1998).

L'apparition de ces pics (élongations  $\nu_1\text{PO}_4$ ) à  $986 \text{ cm}^{-1}$  et à  $995 \text{ cm}^{-1}$  indique la formation de la monétite et de la brushite, respectivement à partir de  $10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , et leur diminution puis leur disparition au-delà de  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  indiquent un détachement ou dissolution de ces phosphates de calcium de la surface des minéraux. La disparition de ces pics attribués aux phosphates de calcium au-delà de  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , s'explique par l'instabilité de ces espèces et à leur dissolution aux pH plus acides ( $\text{pH} < 3,7$ ).

Le diagramme de stabilité de différentes phases de phosphate de calcium dressé dans la **figure 5.10** montre une augmentation de leur dissolution avec la diminution du pH.

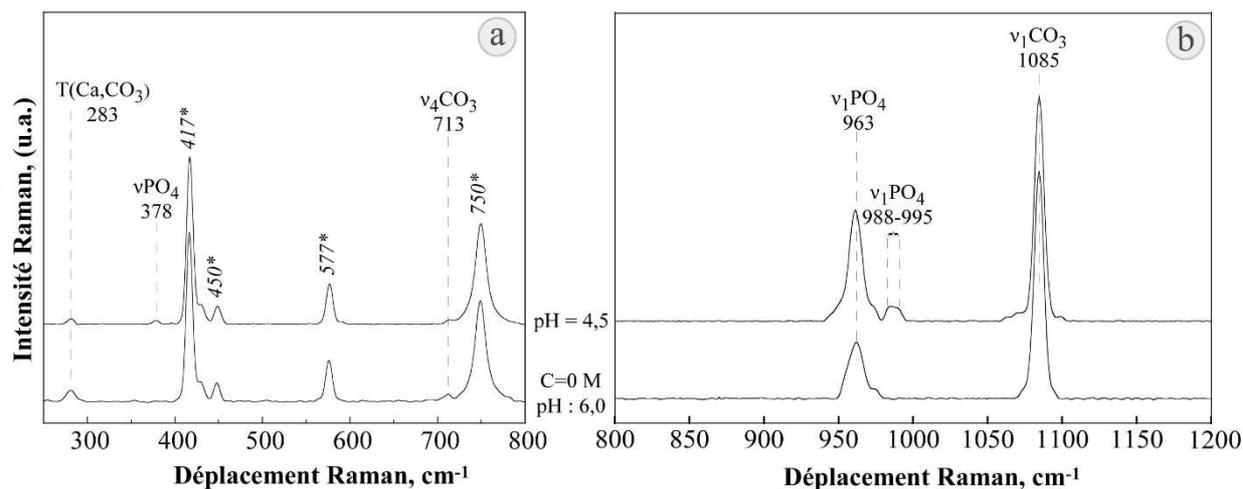


**Figure 5.10** : Diagramme de stabilité de différentes phases de phosphate de calcium dans un système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  calculé avec le programme RAMESES (Elliott, 1994).

(DCPD) : Dicalcium phosphate dihydrate ; (DCPA) : Dicalcium phosphate anhydre ; (OCP) : Octacalcium phosphate ; ( $\beta$ -TCP) : Tricalcium phosphate ; (OHAp) : Hydroxyapatite.

### 5-2-1-2- Analyse *in-situ* du traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH fixé à 4,5

Le spectre Raman du mélange calcite-fluorapatite a été déterminé en solution en fonction du temps de contact avec l'acide phosphorique à un pH fixé à 4,5 ( $\pm 0,1$ ). Ces mesures ont montré une diminution de l'intensité des pics à 283 et à 713  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 5.11**) dus respectivement aux modes de vibration  $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$  et  $\nu_4\text{CO}_3$  de la calcite dans la région 250-800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 5.11** : Spectres Raman (250-800  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 800-1200 (b) *in-situ* du mélange calcite-fluorapatite en l'absence (0 M) et en présence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à un pH fixé à 4,5 après 15 min de contact. (\*) pics du saphir.

La vibration  $\delta\text{PO}_4$  de l'acide phosphorique à  $378\text{ cm}^{-1}$  a également été identifiée. Dans la région  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 5.11**) les intensités des principaux pics de la fluorapatite et de la calcite à  $963$  et  $1085\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, restent invariants après le traitement de 15 minutes à un pH fixé à 4,5.

La formation de la monétite et de la brushite est révélée par l'apparition des pics à  $988$  et  $995\text{ cm}^{-1}$  dus aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  de ces phosphates de calcium. Le diagramme de stabilité illustré dans la **figure 5.10** montre qu'à pH 4,5, la monétite et la brushite sont relativement stables avec un taux de dissolution de la brushite relativement supérieur à celui de la monétite. Ces résultats montrent la possibilité de former deux espèces de phosphate de calcium à la surface des minéraux lorsque le traitement est effectué sur un mélange calcite-fluorapatite. Les travaux évoquant la formation de phosphates de calcium à la suite d'une mise en contact entre la calcite/apatite et l'acide phosphorique indiquent en général la présence d'un seul phosphate de calcium ([Dorozhkin, 1997](#); [Klasa et al., 2013](#); [Somasundaran et al., 1985](#)).

Après les traitements acides, les produits ont été filtrés, séchés au dessiccateur puis analysés au spectromètre Raman, cela, dans le but d'observer l'influence de la durée de contact et de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sur la réactivité de chacun des deux minéraux dans le mélange calcite- fluorapatite.

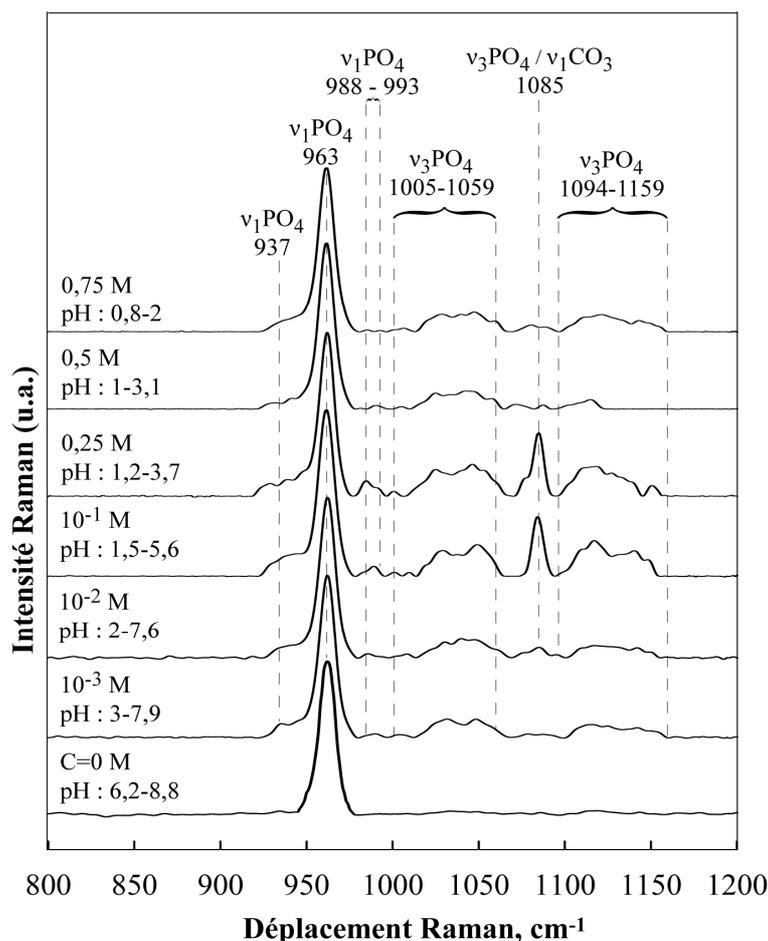
### 5-2-2- Analyse *ex-situ* après filtration tamisage et séchage

Les mesures Raman réalisées sur les produits séchés après traitements acides confirment la présence de tous les pics identifiés par l'analyse *in-situ*, à l'exception des pics  $378, 876, 879, 883, 888$  et  $898\text{ cm}^{-1}$  dus aux vibrations des espèces du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de l'acide en solution, qui a été éliminé par filtration. Ces analyses Raman *ex-situ* ont été effectuées séparément sur les fractions granulaires séchées  $+63\text{ }\mu\text{m}$  et  $[-50 ; +37]\text{ }\mu\text{m}$  qui correspondent respectivement à la fluorapatite et à la calcite qui constituaient le mélange.

#### 5-2-2-1- Traitements à concentrations en $\text{H}_3\text{PO}_4$ comprises entre 0 et 0,75 M

##### ❖ Fraction granulaire $+63\text{ }\mu\text{m}$ : fluorapatite

Les spectres Raman de la fluorapatite (fraction  $+63\text{ }\mu\text{m}$ ) donnés en **figure 5.12**, montrent sa principale vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  à  $963\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité relativement constante selon la concentration en acide. De  $10^{-2}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  en acide phosphorique des pics de très faible intensité dus aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  apparaissent à  $988$  et  $993\text{ cm}^{-1}$ , et indiquent la présence de la monétite et de la brushite sur la fluorapatite. L'identification de ces bandes après filtration et séchage montre une stabilité sous forme cristalline de ces phosphates de calcium néoformés lors du traitement acide. Ces pics diminuent en intensité à  $0,5\text{ M}$  puis disparaissent à  $0,75\text{ M}$  comme observé aussi lors de l'étude *in-situ*, ce qui montre que l'étape de filtration et séchage n'affecte pas les résultats (**Figure 5.6**).



**Figure 5.12 :** Spectres Raman ( $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) de la fluorapatite après tamisage et séchage.

Des bandes entre  $1010$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$  apparaissent à  $10^{-3}\text{ M}$  d'acide phosphorique et leur intensité augmente jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ , puis diminue à partir de  $5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  d'acide phosphorique (**Figure 5.12**). Ces bandes sont attribuées aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la fluorapatite (Penel *et al.*, 1997; Sakae, 2006). La baisse en intensité de ces pics à partir de  $5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  pourrait traduire une déstructuration de la fluorapatite par l'acide phosphorique. Cette déstructuration de la fluorapatite par l'acide phosphorique est observable à partir de  $10^{-3}\text{ M}$ , à travers l'intensification des pics entre  $1010$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$  qui n'étaient pas détectés en absence de l'acide phosphorique. En d'autres termes, l'acide phosphorique en déstructurant la fluorapatite diminue ou augmente l'intensité de vibration des molécules  $\text{PO}_4$  initialement moins ou pas actives.

Des bandes entre  $1094$  et  $1159\text{ cm}^{-1}$  sont aussi détectées à partir de  $10^{-3}\text{ M}$ . Leur intensité augmente jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  puis diminue considérablement à partir de  $5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  (**Figure 5.12**). Le pic à  $1094\text{ cm}^{-1}$  est dû à des vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la monétite (Louati *et al.*, 2005; Penel *et al.*, 1999), et celui à  $1159\text{ cm}^{-1}$  est aussi attribué aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  mais actif dans la brushite (Penel *et al.*, 1999). Xu *et al.* (1999) indiquent la présence des pics à  $1095$  et  $1133\text{ cm}^{-1}$  dans la monétite et les attribuent aux vibrations

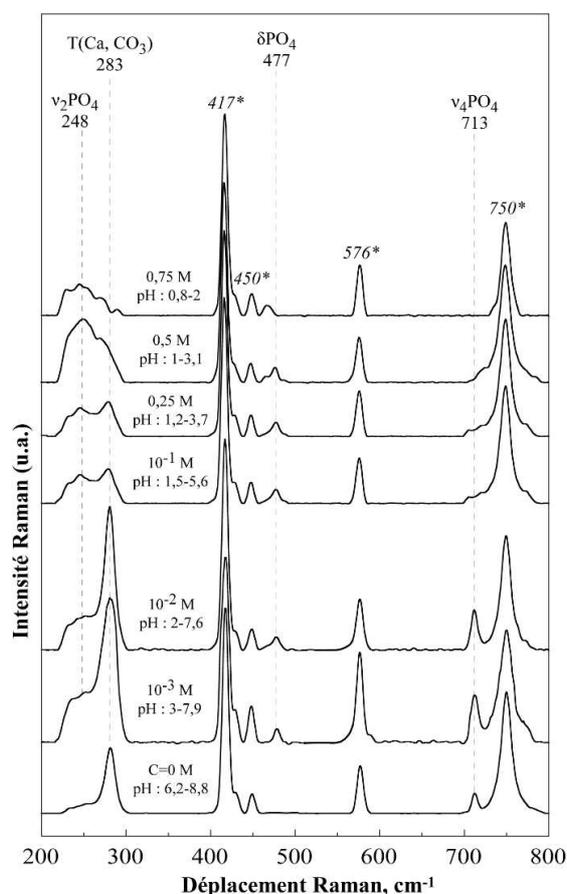
$\nu_3\text{PO}_4$ . L'élongation à  $1159\text{ cm}^{-1}$  a été identifiée également dans la brushite synthétisée dans ce travail (cf. Chapitre 2).

Le pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  des spectres à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  absent à 0 et  $10^{-3}\text{ M}$  en acide apparaît avec une très faible intensité à partir de  $10^{-2}\text{ M}$ , puis devient très intense à  $10^{-1}$  et à  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{ M}$  avec l'apparition d'un épaulement à  $1064\text{ cm}^{-1}$ , avant de disparaître à des concentrations supérieures. Ce pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  et son épaulement à  $1064\text{ cm}^{-1}$  sont dus au mode des vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la brushite (Kodati *et al.*, 1991; Xu *et al.*, 1999). Comme évoqué précédemment, l'attribution du pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  est complexe, car il peut être aussi lié à des vibrations de type  $\nu\text{CO}_3$ .

Pour vérifier la formation de la brushite à ces concentrations sur la fluorapatite, nous effectuerons des analyses d'absorption infrarouge et de diffraction des rayons X, où il n'existe pas d'interférences significatives entre les spectres et diffractogrammes de la brushite d'autres espèces de carbonate de calcium.

#### ❖ Fraction granulaire [-50 ; +37] $\mu\text{m}$ : calcite

Les spectres Raman de la calcite après traitements acides, tamisage et séchage sont illustrés dans les figures 5.13 et 5.14.



**Figure 5.13** : Spectres Raman ( $250\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) de la calcite après tamisage et séchage.  
(\* : pics dus au saphir de la sonde de mesure).

Dans la région spectrale 250-800  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 5.13**), les pics de la calcite à 283 et 713  $\text{cm}^{-1}$  augmentent en intensité jusqu'à  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puis diminuent à de plus fortes concentrations, en agrément avec ce qui avait été observé dans l'étude *in-situ*.

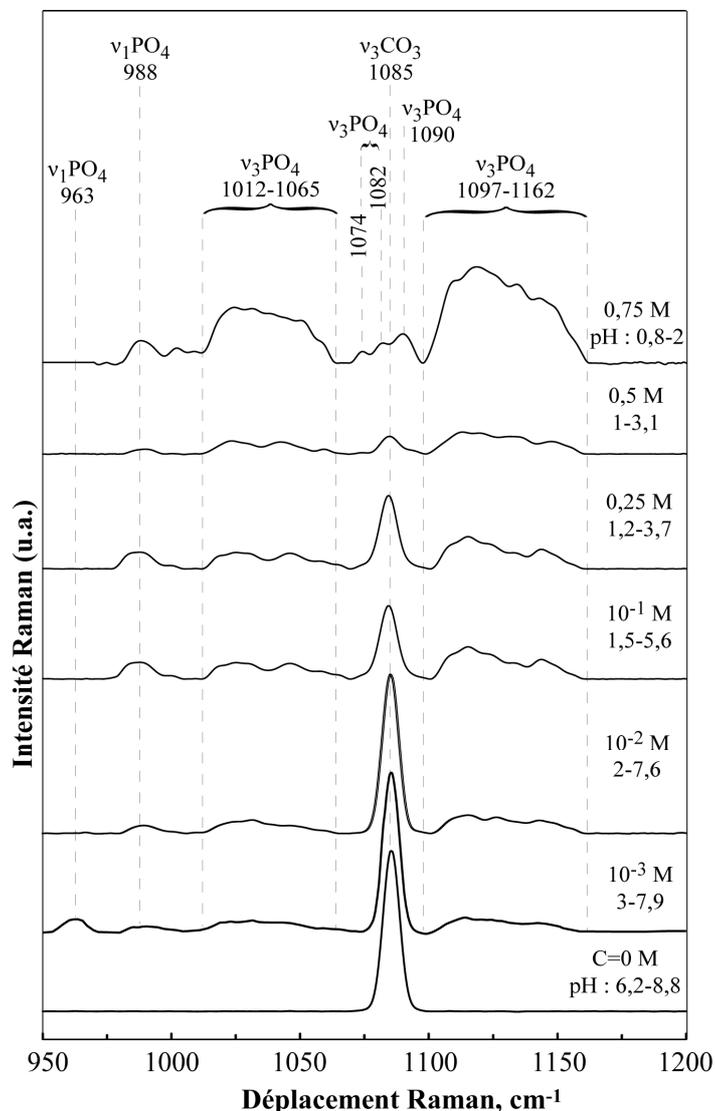
L'augmentation de l'intensité de ces pics peut être expliquée par un apport en carbonate lié à la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. En effet, [Kamiya et al. \(2004\)](#) ont étudié par AFM (atomique force microscopy) la réaction entre la calcite et une solution contenant 1 à 85% d'acide phosphorique en masse. Les auteurs concluent qu'au début de l'immersion dans l'acide, plusieurs bulles de  $\text{CO}_2$  se forment à la surface de la calcite, et forment du carbonate de calcium. Quant à la baisse en intensité, elle est due à la dissolution des carbonates. [Kamiya et co-auteurs \(2004\)](#) dans les mêmes travaux, indiquent que la calcite est simplement dissoute après immersion.

Ces deux pics (298 et 713  $\text{cm}^{-1}$ ) dus aux vibrations des carbonates disparaissent à des concentrations en acide relativement moins importantes (à partir de  $10^{-1}$  M correspondant à pH 1,5) comparativement au pic à 1085  $\text{cm}^{-1}$  dû au  $\nu_1\text{CO}_3$ , qui disparaît qu'à partir de  $5 \cdot 10^{-1}$  M équivalent à un pH de 1 (**Figure 5.14**). En effet, cette différence pourrait être due aux liaisons probablement plus fortes pour les groupements  $\text{CO}_3$  présents à 1085  $\text{cm}^{-1}$  que ceux actifs à 283 et 713  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, on observe l'apparition d'une bande centrée autour de 248  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 477  $\text{cm}^{-1}$ . La bande autour de 248  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations  $\nu_2\text{PO}_4$  augmente en intensité en fonction de la concentration en acide et culmine à  $5 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  avant de diminuer à  $7,5 \cdot 10^{-1}$  M. [Xu \(1996\)](#) indique dans le spectre Raman du phosphate octocalcique, la présence d'un pic à 251  $\text{cm}^{-1}$  et l'attribue au mode de vibrations  $\text{P}(\text{OH})_2$ . La bande à 477  $\text{cm}^{-1}$  apparaît dans une région que [Xu \(1996\)](#) attribue au mode de vibrations  $\delta\text{PO}_4$  de la monétite. Donc, en plus de la brushite et de la monétite, du phosphate octocalcique est identifié comme un troisième phosphate de calcium formé après traitement du mélange calcite-fluorapatite à l'acide phosphorique.

La **figure 5.14** montre le domaine spectral 950-1200  $\text{cm}^{-1}$  de la calcite. Le pic à 1085  $\text{cm}^{-1}$  dû aux vibrations  $\nu_1\text{CO}_3$  de la calcite, diminue significativement en intensité quand la concentration en acide augmente. Ce qui pourrait être traduit par une dissolution de la calcite. On observe à  $7,5 \cdot 10^{-1}$  M, une disparition de la bande à 1085  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1\text{CO}_3$ ) et l'apparition de nouveaux pics à 1082  $\text{cm}^{-1}$  et à 1074  $\text{cm}^{-1}$ . [Xu \(1996\)](#) attribue le pic à 1083  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la brushite et [Penel et al. \(2003b\)](#) assignent le pic à 1074  $\text{cm}^{-1}$  au mode de vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$ . L'apparition de ces bandes dues aux vibrations des groupements  $\text{PO}_4$ , révèle la formation de phosphates de calcium sur la calcite après traitements acides.

Deux régions spectrales dues aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  ont été identifiées entre 1012-1065  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1097-1162  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 5.14**). Ces vibrations n'ont pas été identifiées durant les mesures Raman *in-situ*. Leur détection dans les produits séchés après traitements acides, indique bien la formation de phosphate de calcium sur la calcite. Les bandes entre 1012-1065  $\text{cm}^{-1}$  ont également été identifiées dans la fraction

granulaire de la fluorapatite. Mais leur présence dans la fraction granulaire contenant la calcite, ainsi que les pics entre 1097-1162  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à une autre espèce de phosphate de calcium, notamment du phosphate octocalcique ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Xu, 1996).



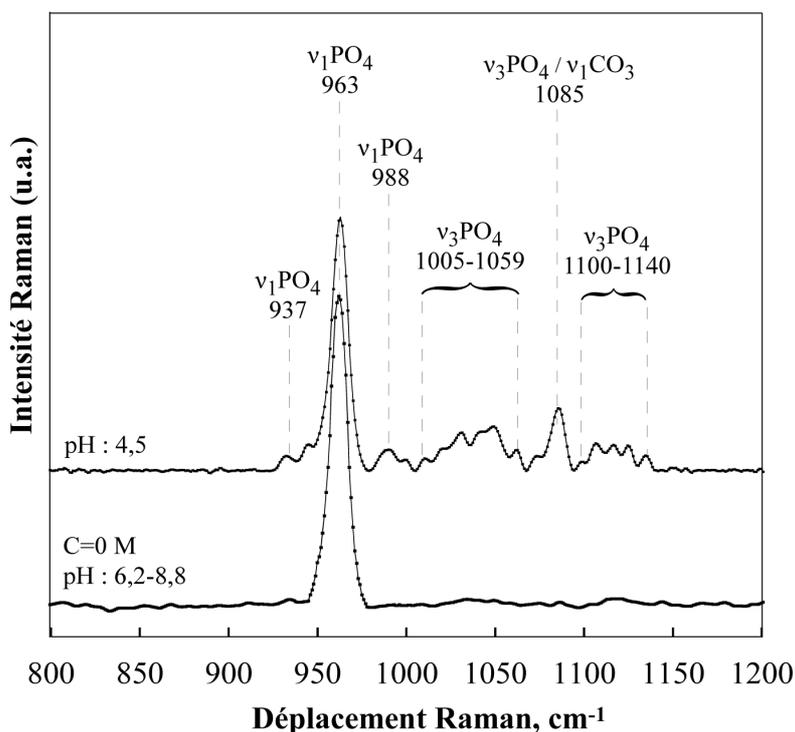
**Figure 5.14 :** Spectres Raman (950-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) de la calcite après tamisage et séchage.

Dans le diagramme de stabilité donné dans la **figure 5.10**, le phosphate octocalcique fait partie des espèces de phosphate de calcium dont la formation est favorable aux conditions d'expériences employées ici (concentrations  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , température ambiante, source de calcium disponible). Le pic à 988  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 5.14**) attribué au  $\nu_1\text{PO}_4$  de la monéteite est aussi présent dans le spectre du phosphate octocalcique. Son intensité augmente jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, puis diminue considérablement à  $5 \cdot 10^{-1}$  M et s'accroît encore à  $7,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Aucun pic caractéristique du phosphate octocalcique n'a été identifié durant les mesures *in-situ*, de ce fait, nous pouvons indiquer qu'il s'est formé durant l'étape de séchage, surtout aux concentrations élevées en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le pic à 963  $\text{cm}^{-1}$  dû au  $\nu_1\text{PO}_4$  indique la présence de la fluorapatite qui est sans doute restée dans la fraction granulaire [-50 ; +37]  $\mu\text{m}$  pendant le tamisage.

### 5-2-2-2- Traitement à pH fixé à 4,5 après filtration et séchage

#### ❖ Fraction granulaire +63 $\mu\text{m}$ : fluorapatite

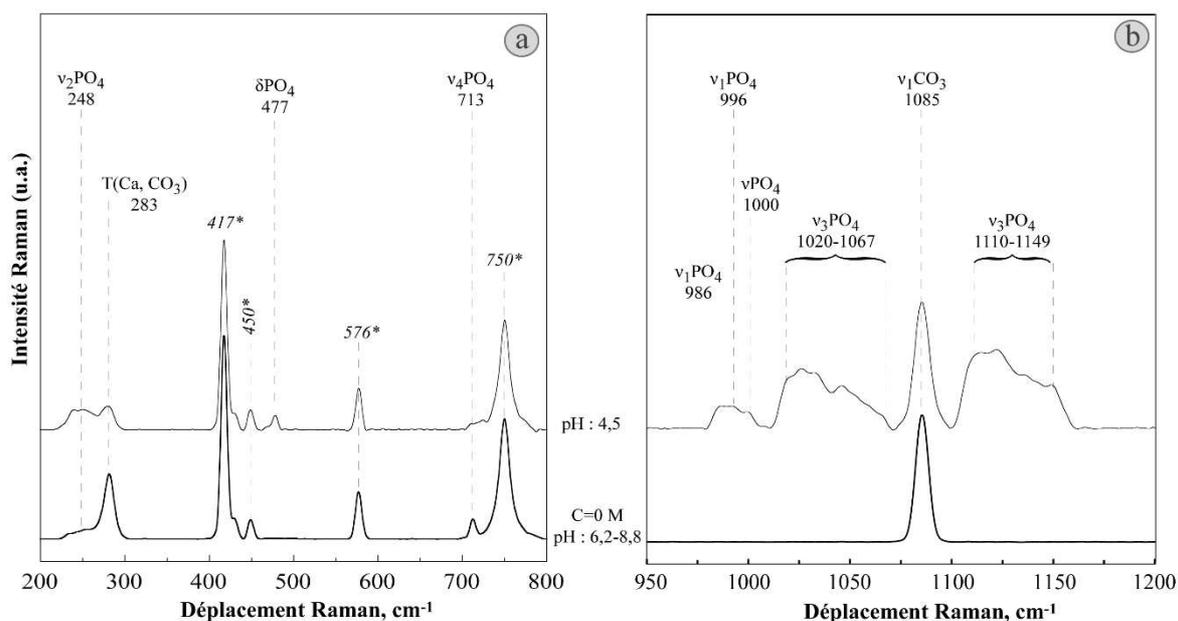
Le spectre Raman donné dans la **figure 5.15** confirme la formation de phosphate de calcium, mais d'une seule espèce à  $988\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_1\text{PO}_4$  de la monétite (Xu, 1996; Xu *et al.*, 1998). Les pics compris entre  $1005$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$  dus aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la fluorapatite deviennent plus intenses suite au traitement acide. La région  $1100$ - $1140\text{ cm}^{-1}$  non identifiée lors des mesures Raman *in-situ*, est attribuée aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  du phosphate octocalcique, probablement formé durant le séchage. Le pic à  $1085\text{ cm}^{-1}$  est lié aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  dans la brushite.



**Figure 5.15 :** Spectres Raman ( $800$ - $1200\text{ cm}^{-1}$ ) de la fluorapatite après tamisage et séchage (traitement de 15 min au  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à un pH constant de 4,5).

#### ❖ Fraction granulaire [-50 ; +37] $\mu\text{m}$ : calcite

Les analyses Raman *ex-situ* de cette fraction granulaire sont données dans les **figures 5.16 et 5.17**. La diminution de l'intensité des pics dus aux elongations  $\text{T}(\text{Ca}, \text{CO}_3)$  à  $283\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_4\text{CO}_3$  à  $713\text{ cm}^{-1}$  de la calcite est confirmée après les 15 minutes de traitement avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La présence de la monétite est confirmée par son elongation  $\nu_1\text{PO}_4$  à  $993\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 5.16 :** Spectres Raman (250-800  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  (b)) de la calcite après tamisage et séchage (traitement de 15 min au  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à un pH constant de 4,5).  
 (\*) : pics dus au saphir de la sonde de mesure.

Le phosphate octocalcique est aussi révélé par le pic à 248  $\text{cm}^{-1}$  dû au  $\text{v}_2\text{PO}_4$  ainsi qu'aux pics présents entre 1100 et 1161  $\text{cm}^{-1}$  et assignés au mode de vibrations  $\text{v}_3\text{PO}_4$ . Comme observé dans les essais effectués à différentes concentrations en acide, la région 1012-1071  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations  $\text{v}_3\text{PO}_4$  apparaît après traitement acide, ce qui indique la formation de phosphate de calcium sur la calcite. La bande à 478  $\text{cm}^{-1}$  due au mode de vibrations  $\delta\text{PO}_4$  de la monétite a également été mesurée.

### 5-2-3- Conclusion partielle sur l'analyse par spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman a montré la faisabilité de suivre *in-situ* la réactivité des minéraux dans le mélange calcite-fluorapatite en présence d'acide phosphorique à différentes concentrations et à un pH fixé à 4,5. L'intensité du pic à 963  $\text{cm}^{-1}$  de la fluorapatite reste identique selon la concentration en acide. Par contre, les spectres montrent la diminution de la proportion en calcite dans le mélange avec l'augmentation de la concentration en acide démontrée par la forte diminution de l'intensité de ses pics à 283, 713 et 1085  $\text{cm}^{-1}$ . La formation de la monétite et de la brushite sur la calcite et la fluorapatite a été révélée *in-situ* et *ex-situ* par l'apparition des pics dus aux vibrations  $\text{v}_1\text{PO}_4$  à 986 et 995  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Dans l'étude des minéraux seuls (cf. chapitre 3), la brushite a seulement été observée sur la calcite alors que du carbonate de calcium a été observé sur la fluorapatite à de faibles concentrations en acide. La quantité de monétite et brushite augmente avec la concentration en acide phosphorique à partir de  $10^{-2}$  M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M avant de diminuer à de plus fortes concentrations en acide à cause de leur dissolution.

Le phosphate octocalcique, comme troisième espèce de phosphate de calcium, a été identifié uniquement dans les mesures *ex-situ*, et donc cette espèce est certainement formée après les étapes de tamisage et séchage.

Le **tableau 5.1** récapitule les bandes Raman observées ainsi que leur attribution.

**Tableau 5.1** : Attribution des bandes Raman identifiées *in-situ* et *ex-situ* du mélange calcite-fluorapatite traité avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ], M	0		10 <sup>-3</sup>		10 <sup>-2</sup>		10 <sup>-1</sup>		2,5.10 <sup>-1</sup>		5.10 <sup>-1</sup>		7,5.10 <sup>-1</sup>		pH 4,5		Assignation	
pHi - pHf	6,2-8,8		3-7,9		2-7,6		1,5-5,6		1,2-3,7		1-3,1		0,8-2		-			
Milieu	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>		
Déplacement Raman, cm <sup>-1</sup>	3982		3982		3982		3982		3982		3982		3982		3982		v <sub>s</sub> OH (H <sub>2</sub> O)	
	3855		3855		3855		3855		3855		3855		3855		3855		v <sub>s</sub> OH (H <sub>2</sub> O)	
	3636		3636		3636		3636		3636		3636		3636		3636		v <sub>s</sub> OH (H <sub>2</sub> O)	
	3415		3415		3415		3415		3415		3415		3415		3415		v <sub>s</sub> OH (H <sub>2</sub> O)	
	3222		3222		3222		3222		3222		3222		3222		3222		v <sub>s</sub> OH (H <sub>2</sub> O)	
	1634		1634		1634		1634		1634		1634		1634		1634		1634	δOH <sub>H2O</sub> /Brushite
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>1</sub> CO <sub>3</sub>
	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
																		v <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	963	v <sub>1</sub> PO <sub>4</sub>
																		vPO <sub>4</sub>
	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	713	v <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>
																		v <sub>1</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
																		v <sub>1</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
																	v <sub>1</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
																	v <sub>1</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
																	δPO <sub>4</sub>	
283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	T(Ca, CO <sub>3</sub> )	

### 5-3- Etude par spectroscopie infrarouge du mélange calcite-fluorapatite après traitement avec l'acide phosphorique

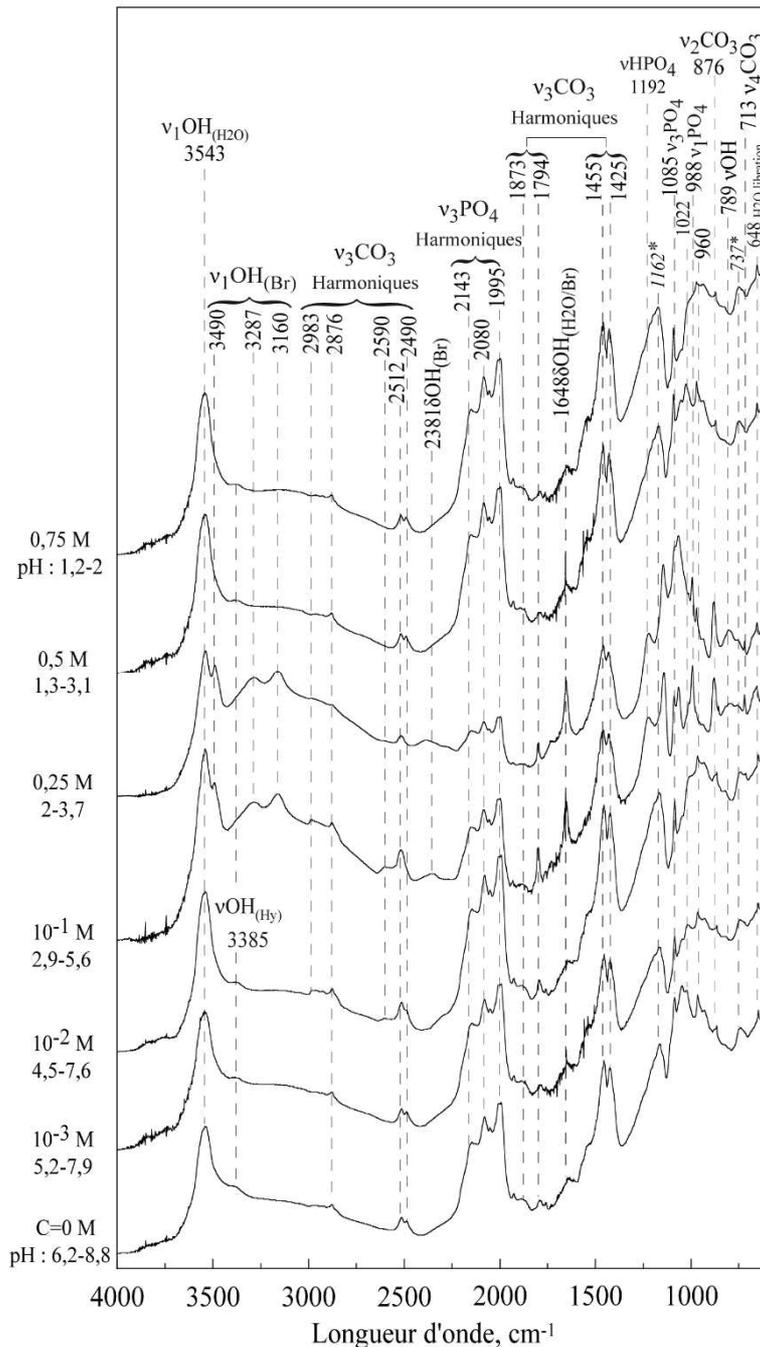
Le spectre d'absorption infrarouge d'un ion complexe dans un cristal diffère du spectre théorique de l'ion "libre". La fréquence exacte observée pour un motif en vibration peut être altérée par les contraintes stériques et par les effets dynamiques des oscillateurs voisins identiques (Jouve, 1995). Ainsi, la spectroscopie infrarouge a été employée pour identifier les groupements vibrationnels et leurs comportements selon la concentration en acide phosphorique.

#### 5-3-1- Traitements à concentrations en acide phosphorique comprises entre 0 et 0,75 M

##### ❖ Fraction granulaire +63 $\mu\text{m}$ : fluorapatite

Les spectres infrarouges de la fraction granulaire +63  $\mu\text{m}$  constituée uniquement de la fluorapatite, révèlent des bandes dues aux vibrations de différents groupements (**Figure 5.17**). Les bandes situées entre 3543 et 3160  $\text{cm}^{-1}$  et celles positionnées à 2381 et 1648  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des groupements OH des molécules d'eau. Elles peuvent aussi être dues à des OH se trouvant dans le site ou "tunnel" des anions monovalents du système hexagonal dans lequel cristallise l'hydroxyfluorapatite. L'attribution de ces fréquences au groupement OH est indiquée par plusieurs auteurs (Farmer, 1975; Frost *et al.*, 2013; Jouve, 1995; Penel *et al.*, 1997; Tortet *et al.*, 1997).

Les bandes à 3543 et 3385  $\text{cm}^{-1}$  initialement présentes dans le mélange calcite-fluorapatite non traité à l'acide phosphorique, sont dues au mode de vibration  $\nu_1\text{OH}$  des molécules d'eau d'hydratation. Le pic à 3543  $\text{cm}^{-1}$  devient intense avec l'augmentation de la concentration en acide, tandis que celui situé à 3385  $\text{cm}^{-1}$  est moins intense, disparaît à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M puis réapparaît aux concentrations plus fortes en acide. A l'inverse du pic à 3385  $\text{cm}^{-1}$ , on observe à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M l'apparition de trois nouveaux pics à 3490, 3287 et 3160  $\text{cm}^{-1}$ , tous dus aux vibrations  $\nu_1\text{OH}$  de la brushite (Tortet *et al.*, 1997; Xu, 1996). Ces trois pics de la brushite disparaissent à partir de  $5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide. Le pic à 2381  $\text{cm}^{-1}$  dû au mode de vibration  $\delta\text{OH}$ , et aussi attribué à la brushite, présente des comportements similaires à ceux des vibrations  $\nu_1\text{OH}$  de la brushite en fonction de la concentration en acide. Une autre vibration de type déformation angulaire des OH est présente à 1648  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière bande initialement présente en absence d'acide ( $C=0$  M), peut être attribuée aux molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  d'hydratation. Elle est aussi présente dans le spectre Raman de la brushite (Tortet *et al.*, 1997). Comme cette bande devient intense après les traitements à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M en acide, elle peut donc être associée à la brushite dont la présence a été précédemment démontrée dans l'analyse par spectroscopie Raman.



**Figure 5.17 :** Spectres d'absorption infrarouge de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , et tamisage et séchage.

Les spectres révèlent trois modes de vibrations de valence dues aux carbonates  $\text{CO}_3$ :  $\text{v}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{v}_3\text{CO}_3$  et  $\text{v}_4\text{CO}_3$  (Grunewald *et al.*, 2014; Lambert *et al.*, 1987; Sakae, 2006). Ces vibrations mettent en évidence dans la fluorapatite la présence des ions carbonates substitués aux ions phosphates du site à anions trivalents et/ou substitués aux ions F et OH du site à anions monovalents des apatites. Les vibrations  $\text{v}_3\text{CO}_3$  aussi nommées harmoniques correspondent aux bandes de la région 2983-2490  $\text{cm}^{-1}$  et à celles situées à 1873, 1794, 1455 et 1425  $\text{cm}^{-1}$ . Parmi ces bandes, celles situées à 2983 et 2590  $\text{cm}^{-1}$  ont été identifiées uniquement à  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  M d'acide. L'intensité de la bande  $\text{v}_3\text{CO}_3$  à 1794  $\text{cm}^{-1}$  augmente pour les essais réalisés de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  M, puis diminue à partir de  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M pour atteindre quasiment

sont intensité initiale, mais à des concentrations plus importantes en acide. L'analyse de ces spectres montre également un doublet à 2512 et 2490  $\text{cm}^{-1}$ , qui se centre autour de la bande 2512  $\text{cm}^{-1}$  à  $10^{-1}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, puis réapparaît à partir de  $5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide. L'apparition de nouvelles bandes ou l'accroissement d'intensité de bandes existantes  $\nu_3\text{CO}_3$ , indiquent une augmentation de la proportion en carbonate, liée à la conversion de la surface de la fluorapatite en carbonate de calcium. Cette notion de conversion de la surface de la fluorapatite en carbonate de calcium a été développée dans le **chapitre 3**, où seule la fluorapatite a été mise en contact avec l'acide. Cette hypothèse est renforcée par l'augmentation de l'intensité de la bande 876  $\text{cm}^{-1}$  à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide phosphorique, et attribuée aux vibrations  $\nu_2\text{CO}_3$  (Okazaki, 1983; Regnier *et al.*, 1994). Cette bande à 876  $\text{cm}^{-1}$  très caractéristique pour les spectres infrarouges des apatites, indique que la fluorapatite utilisée est de type A (substitution d'ions  $\text{PO}_4$  par des ions  $\text{CO}_3$  dans le site à anions trivalents) (Rey *et al.*, 1989).

Le troisième mode de vibration  $\nu_4\text{CO}_3$ , caractéristique des carbonates de calcium est révélé par la bande à 713  $\text{cm}^{-1}$  (Regnier *et al.*, 1994). Elle a été identifiée uniquement dans les spectres relatifs aux traitements effectués à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M.

Le massif constitué des bandes 2143, 2080 et 1995  $\text{cm}^{-1}$  est dû à des harmoniques  $\nu_3\text{PO}_4$  (Jouve, 1995). Ce massif bien défini, diminue significativement en intensité de 0 à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M, puis augmente à partir de  $5 \cdot 10^{-1}$  M. La variation d'intensité de ce massif, pourrait indiquer qu'il est relatif à des groupements superficiels qui se restructurent après déstructuration par l'action de l'acide. Selon Jouve (1995), sur des os humains, ces bandes correspondent à des altérations dont l'interprétation est difficile.

Un deuxième massif de vibrations  $\text{PO}_4$ , moins bien défini, est présent avec des bandes à 1085, 1022, 988 et 960  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 1085 et 1022  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  et celle à 960  $\text{cm}^{-1}$  au mode de vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  dans les apatites (Frost *et al.*, 2013; Sakae, 2006). Le pic à 988  $\text{cm}^{-1}$  présent uniquement à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M est attribué aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  de la brushite (Jouve, 1995; Tortet *et al.*, 1997). Cette bande est à 950  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge de la brushite synthétisée dans le cadre de ce travail. Dans ces spectres infrarouges de référence de la brushite, on observe également une bande à 877  $\text{cm}^{-1}$  (Tortet *et al.*, 1997), à 875  $\text{cm}^{-1}$  (Xu, 1996) et à 870  $\text{cm}^{-1}$  (dans cette thèse). Ce qui nous permet d'indiquer que le renforcement de la bande à 875  $\text{cm}^{-1}$ , peut-être dû aussi à la formation de la brushite à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Pour l'identification du pic à 1192  $\text{cm}^{-1}$  en épaulement, différentes attributions existent dans la littérature à quelques fréquences près : (i) mode de vibrations  $\nu_5\text{PO}_4$  dans la monétite à 1196  $\text{cm}^{-1}$  (Jouve, 1995) ; (ii) vibrations  $\nu\text{HPO}_4$  dans le phosphate octocalcique à 1191  $\text{cm}^{-1}$  (Jouve, 1995) ; (iii) aux vibrations PO dans le phosphate octocalcique (Fowler *et al.*, 1966).

Les bandes à 1162, 804, 795, 738 et 648  $\text{cm}^{-1}$  sont dues au mode de vibrations  $\nu(\text{Si-O})$  (Hlavay *et al.*, 1977; Lippincott *et al.*, 1958) du quartz lié à la contamination. Les positions des bandes observées et leurs attributions sont consignées dans le **tableau 5.2**.

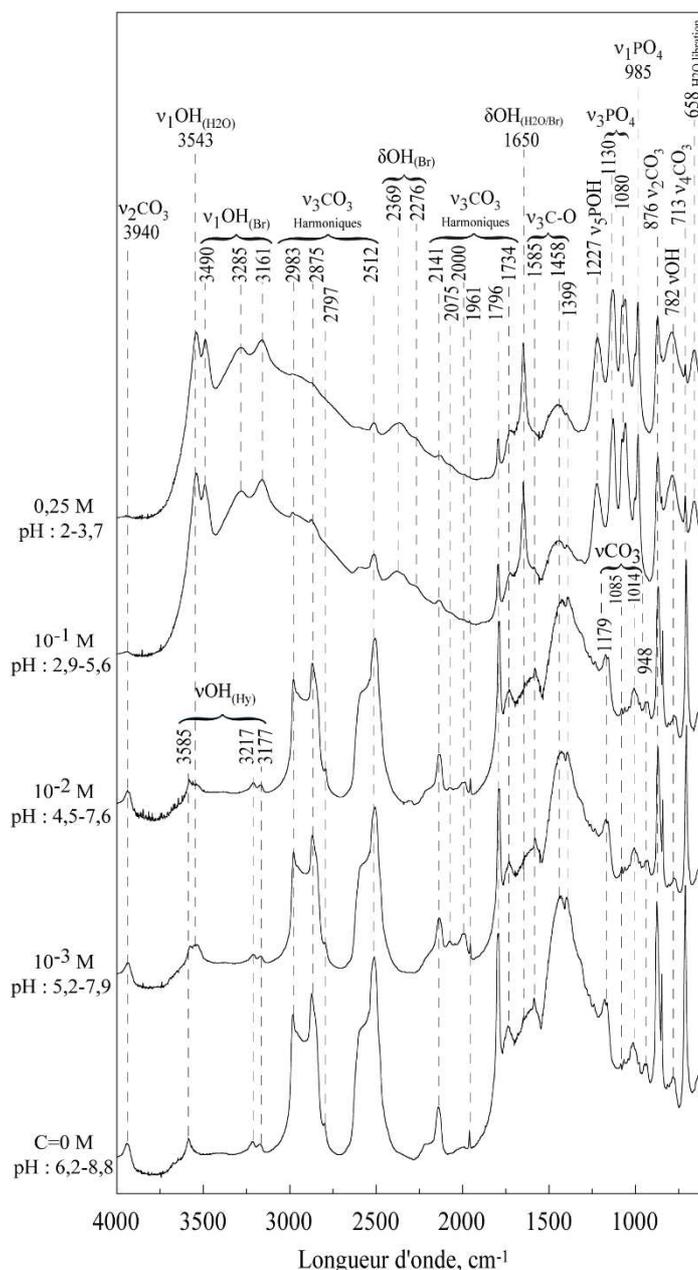
**Tableau 5.2** : Attribution des bandes de vibrations IR de la fraction +63  $\mu\text{m}$  (fluorapatite) après traitements acides du mélange calcite-fluorapatite avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

[ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ], M	0	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	pH 4,5	Assignation
pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub>	6,2-8,8	3-7,9	2-7,6	1,5-5,6	1,2-3,7	1-3,1	0,8-2	-	
Milieu	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	
Nombre d'ondes, $\text{cm}^{-1}$	3543	3543	3543	3543	3543	3543	3543	3588	$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
				3490	3490			3490	$\nu_s\text{OH}_{\text{Brushite}}$
	3385	3385	3385			3385	3385		$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
				3287	3287			3282	$\nu_s\text{OH}_{\text{Brushite}}$
				3160	3160			3160	$\nu_s\text{OH}_{\text{Brushite}}$
			2983	2983	2983			2984	$\nu_2\text{CO}_3$
	2876	2876	2876	2876	2876	2876	2876	2874	$\nu_2\text{CO}_3$
		2590	2590	2590	2590			2600	$\nu_2\text{CO}_3$
	2512	2512	2512	2512	2512	2512	2512	2512	$\nu_2\text{CO}_3$
	2490	2490					2490	2490	$\nu_2\text{CO}_3$
				2381	2381			2366	$\delta\text{OH}_{\text{Brushite}}$
	2143	2143	2143	2143	2143	2143	2143	2145	$\nu_2\text{CO}_3$
	2080	2080	2080	2080	2080	2080	2080	2080	$\nu_2\text{CO}_3$
	1995	1995	1995	1995	1995	1995	1995	1996	$\nu_2\text{CO}_3$
								1926	$\nu_2\text{CO}_3$
	1873	1873	1873	1873	1873	1873	1873	1878	$\nu_2\text{CO}_3$
	1794	1794	1794	1794	1794	1794	1794	1784	$\nu_2\text{CO}_3$
	1648	1648	1648	1648	1648	1648	1648	1648	$\delta\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}/\text{Brushite}}$
	1455	1455	1455	1455	1455	1455	1455	1458	$\nu_2\text{CO}_3$
	1425	1425	1425	1425	1425	1425	1425	1423	$\nu_2\text{CO}_3$
				1192	1192			1215	$\nu_1\text{HPO}_4^{2-}/\delta\text{POH}$
	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	1085	$\nu_3\text{PO}_4$
	1022	1022	1022	1022	1022	1022	1022	1085	$\nu_3\text{PO}_4$
				988	988			1047	$\nu_3\text{PO}_4$
								987	$\nu_1\text{PO}_4$
	960	960	960	960	960	960	960	963	$\nu_1\text{PO}_4$
	875	875	875	875	875	875	875	876	$\nu_2\text{CO}_3$
		795	795	795	795	795	795	788	$\nu\text{OH}$
							748	$\nu\text{OH}$	
			713	713			713	$\nu_4\text{CO}_3$ calcite	
648	648	648	648	648	648	648	648	$\nu\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$ libration	

❖ Fraction granulaire [-50 ; +37]  $\mu\text{m}$  : calcite

La figure 5.18 présente les spectres d'absorption infrarouge (spectroscopie DRIFTS) de la fraction granulaire [-50 ; +37]  $\mu\text{m}$  après traitements acides, tamisage et séchage. Les bandes observées révèlent

les vibrations de divers groupements, dont l'intensité et parfois les fréquences sont affectées en modifiant la concentration en acide phosphorique.



**Figure 5.18 :** Spectres d'absorption infrarouge de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (après tamisage et séchage).

Les bandes à 3585, 3217 et 3177  $\text{cm}^{-1}$ , dues aux vibrations  $\nu\text{OH}$  d'hydratation de la calcite et initialement présentes, sont affectées par l'augmentation de la concentration en acide. En effet, la bande à 3585  $\text{cm}^{-1}$  disparaît à partir de  $10^{-1}$  M, tandis que les bandes à 3217 et 3177  $\text{cm}^{-1}$  changent de fréquence et deviennent 3285 et 3161  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. Ces deux nouvelles bandes ainsi que celle à 3490  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\nu_1\text{OH}$  de la brushite.

La déformation angulaire  $\delta\text{OH}$  observée à 1650  $\text{cm}^{-1}$  sous forme d'épaulement aux concentrations en acide  $< 10^{-1}$  M, devient plus intense à partir de  $10^{-1}$  M. Cette bande due d'une part aux molécules  $\text{H}_2\text{O}$

d'hydratation, augmente en intensité en raison de la formation de la brushite (voir interprétation Raman dans la **section 5-2**) où cette bande est aussi présente. A  $3543\text{ cm}^{-1}$ , on observe la vibration  $\nu_1\text{OH}$  de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , dont l'intensité augmente à partir de  $10^{-1}\text{ M}$ .

Le pic à  $789\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité s'accroît avec la concentration en acide, apparaît dans une région où les pics présents sont attribués au mode de vibrations  $\nu\text{OH}$  de la molécule d'eau d'hydratation (Frost *et al.*, 2013, 2002). Une bande qui apparaît à  $648\text{ cm}^{-1}$ , à partir de  $10^{-1}\text{ M}$ , est attribuée à un autre type de vibrations de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  libration ou balancement) (Jouve, 1995). Ces bandes peuvent être attribuées aux phosphates de calcium hydratés (brushite, phosphate octocalcique).

Les bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements  $\text{CO}_3$  sont significativement affectées par l'augmentation de la concentration en acide. Selon la fréquence des vibrations de valence, ces bandes se distinguent en  $\nu_2\text{CO}_3$  ( $3940$  et  $876\text{ cm}^{-1}$ ) (Sakae, 2006) ; en vibrations harmoniques  $\nu_3\text{CO}_3$  ( $2983$ ,  $2875$ ,  $2797$ ,  $2512$ ,  $2369$ ,  $2141$ ,  $2075$ ,  $2000$ ,  $1961$ ,  $1796$ ,  $1734$ ,  $1585$ ,  $1458$  et  $1399\text{ cm}^{-1}$ ) (Farmer, 1975; Okazaki, 1983; Ren *et al.*, 2014; Van Olphen et Fripiar, 1979) et en vibrations  $\nu_4\text{CO}_3$  à  $713\text{ cm}^{-1}$  (Farmer, 1975). L'intensité de toutes ces bandes diminue considérablement à partir de  $10^{-1}\text{ M}$ , ce qui révèle une déstructuration de la calcite par l'acide phosphorique.

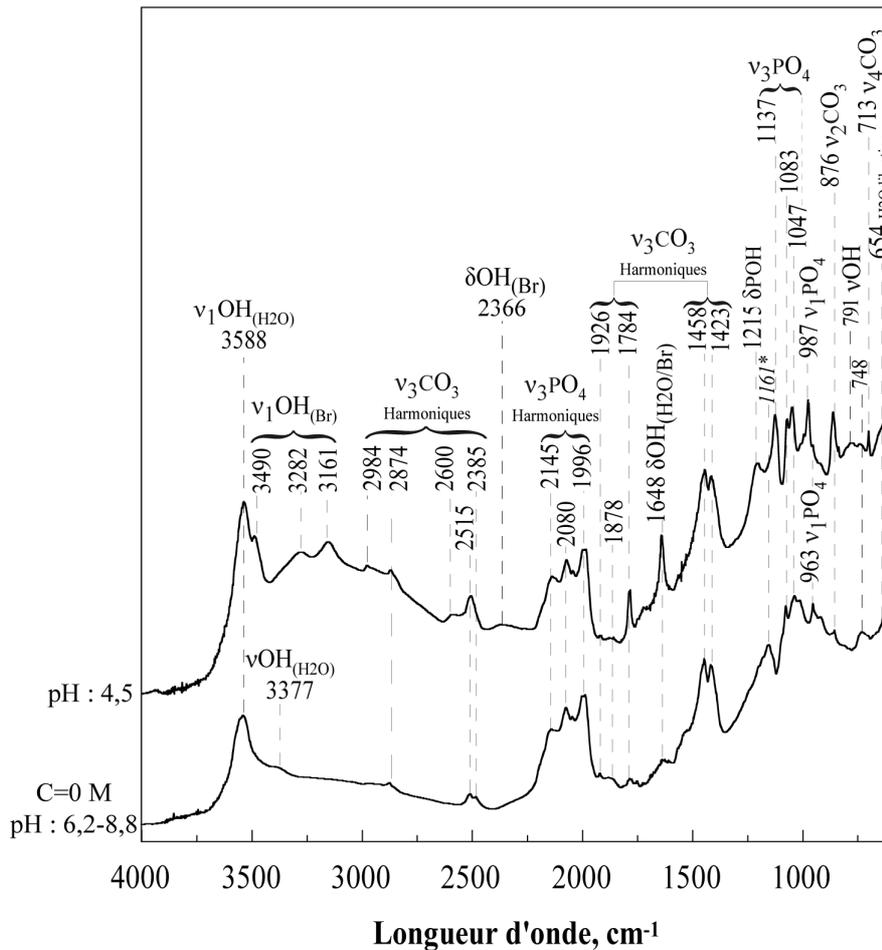
Les bandes  $1180$ ,  $1085$ ,  $1014$  et  $948\text{ cm}^{-1}$  initialement présentes, restent relativement identiques en intensité jusqu'à  $10^{-2}\text{ M}$ , puis disparaissent à partir de  $10^{-1}\text{ M}$  d'acide. Compte tenu de ce comportement similaire à celui des vibrations dues aux carbonates, ces bandes sont attribuées à des vibrations de type  $\nu\text{CO}_3$ .

Un troisième type de groupement dû aux vibrations  $\nu\text{PO}_4$  apparaît à partir de  $10^{-1}\text{ M}$ . La bande à  $1227\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au  $\delta\text{POH}$  de la brushite (Tortet *et al.*, 1997). L'attribution des bandes à  $1130$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$  diffère selon les travaux. En effet, Arifuzzaman et Rohani (2004) les attribuent aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$  de la brushite ; Jouve (1995) note la présence des vibrations à  $1138$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$  et les attribue aux vibrations  $\nu_3\text{HPO}_4$  et  $\nu_3\text{PO}_4$ , respectivement dans le phosphate octocalcique. Quant à Fowler *et al.* (1966), ils indiquent la présence des bandes à  $1132$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  dans la brushite et des pics à  $1128\text{ cm}^{-1}$  dans la monétite. Le pic à  $985\text{ cm}^{-1}$  est assigné aux vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$  de la brushite (Fowler *et al.*, 1966; Jouve, 1995; Tortet *et al.*, 1997).

### 5-3-2- Traitements à un pH fixé à 4,5 après tamisage et séchage

#### ❖ Fraction granulaire +63 $\mu\text{m}$ : fluorapatite

Les spectres d'absorption infrarouges de la fraction +63  $\mu\text{m}$  avant et après traitements à pH fixé à 4,5 sont donnés dans la **figure 5.19**.



**Figure 5.19 :** Spectres d'absorption infrarouge de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5 (après tamisage et séchage).

Le spectre après traitement acide à pH 4,5 montre l'apparition des bandes dues aux vibrations  $\nu_1\text{OH}$ , positionnées à 3490-3161  $\text{cm}^{-1}$ , et la vibration de type déformation angulaire ( $\delta\text{OH}$ ) à 2366 et 1648  $\text{cm}^{-1}$ , toutes appartenant à la brushite (Tortet *et al.*, 1997; Xu, 1996). La présence de la brushite est confortée par la présence de la bande à 987  $\text{cm}^{-1}$ , due à son mode de vibrations  $\nu_1\text{PO}_4$ . Comme remarqué dans la fraction +63  $\mu\text{m}$  traitée aux concentrations  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la bande à 1215  $\text{cm}^{-1}$  due au mode de vibrations  $\delta\text{POH}$  est attribuée à la brushite (Tortet *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 1999). L'intensité de la vibration  $\nu_1\text{OH}_{(\text{H}_2\text{O})}$  à 3588  $\text{cm}^{-1}$  augmente, tandis que celle située à 3377  $\text{cm}^{-1}$  disparaît suite à l'apparition des  $\nu_1\text{OH}$  de la brushite (Tortet *et al.*, 1997).

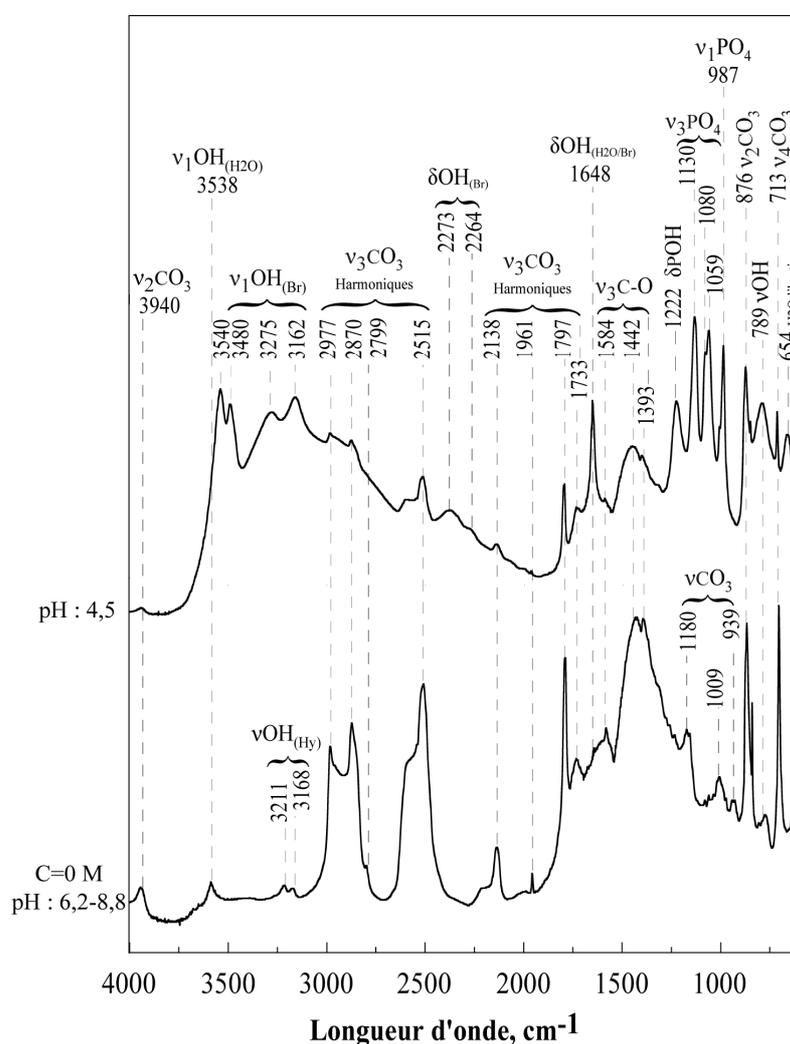
Le massif bien défini des harmoniques  $\nu_3\text{PO}_4$  (2145-1996  $\text{cm}^{-1}$ ) ne montre pas de baisse remarquable en intensité comparativement au traitement effectué à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M (pH correspondant à 1,2). Le pic à 1137  $\text{cm}^{-1}$  dû aux vibrations  $\nu_3\text{PO}_4$ , et dont l'attribution à une espèce de phosphate de calcium diffère selon les auteurs (phosphate octacalcique par Jouve, 1995; monérite et brushite par Tortet *et al.*, 1997), indique également la formation de phosphate de calcium.

Le traitement à pH 4,5 montre également la conversion de la surface de la fluorapatite en carbonate de calcium. Ceci se révèle par l'augmentation de l'intensité des pics liés aux vibrations  $\nu_3\text{CO}_3$  à 2515 et 1784  $\text{cm}^{-1}$ , aux vibrations  $\nu_2\text{CO}_3$  à 876  $\text{cm}^{-1}$ , et l'apparition de la nouvelle bande à 713  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations  $\nu_4\text{CO}_3$  de la calcite.

Les pics de faible intensité à 1161 et 644  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations  $\nu(\text{Si-O})$  sont dus à la contamination par du quartz (Hlavay *et al.*, 1977).

❖ Fraction granulaire [-50 ; +37]  $\mu\text{m}$  : calcite

La **figure 5.20** montre les spectres d'absorption infrarouges de la fraction granulaire comprenant la calcite traitée à pH 4,5.



**Figure 5.20** : Spectres d'absorption infrarouge de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5 (après tamisage et séchage).

Les bandes 3540-3162  $\text{cm}^{-1}$  dues au mode de vibrations  $\nu_1\text{OH}$ , ainsi que les bandes 2373 et 1648  $\text{cm}^{-1}$  attribuées au mode de vibrations  $\delta\text{OH}$  apparaissent après traitement acide à pH 4,5, et indiquent la formation de la brushite (Tortet *et al.*, 1997). Comme observé pour la fluorapatite, un autre mode de

vibrations dû aux molécules H<sub>2</sub>O apparaît à 654 cm<sup>-1</sup>. La bande 3558 cm<sup>-1</sup> due au ν<sub>1</sub>OH de l'eau (présente en absence d'acide phosphorique) augmente d'intensité, et celles à 3211-3168 cm<sup>-1</sup> attribuées à l'hydratation de la calcite changent de fréquence et deviennent 3275 et 3162 cm<sup>-1</sup> respectivement. Une autre bande moins intense indique la vibration de molécules H<sub>2</sub>O à 788 cm<sup>-1</sup>.

La bande à 987 cm<sup>-1</sup> due au ν<sub>1</sub>PO<sub>4</sub> et le pic à 1222 cm<sup>-1</sup> attribué au δPOH révèlent la présence de la brushite (Tortet *et al.*, 1997; Xu, 1996) comme observé sur le spectre infrarouge de la fluorapatite après traitement à pH 4,5. Les résonnances ν<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 1130, 1080 et 1059 cm<sup>-1</sup> déjà identifiées sur les spectres infrarouges de la fluorapatite sont présentes, et attribuées à différentes espèces de phosphate de calcium (brushite, monétite et phosphate octocalcique) (Jouve, 1995; Penel *et al.*, 1997; Tortet *et al.*, 1997; Xu, 1996). Le traitement à pH 4,5 du mélange montre une diminution de l'intensité des pics dus aux vibrations des carbonates à 3940 et 876 cm<sup>-1</sup> dues au ν<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Regnier *et al.*, 1994); à 2977, 2870, 2799, 2515, 2138, 1961, 1797, 1584, 1442 et 1393 cm<sup>-1</sup> attribuées au ν<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> (Lambert *et al.*, 1987) et à 713 cm<sup>-1</sup> attribuée au ν<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> (Farmer, 1975). Les bandes à 1180, 1009 et 939 cm<sup>-1</sup> attribuées à des vibrations νCO<sub>3</sub> disparaissent après le traitement à pH 4,5. Les positions des bandes observées et leurs attributions sont consignées dans le **tableau 5.3**.

**Tableau 5.3 :** Attribution des bandes de vibrations IR de la fraction [-50 ; +37]  $\mu\text{m}$  (calcite) après traitements acides du mélange calcite-fluorapatite avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

[ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ], M	0	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	pH 4,5	Assignation
$\text{pH}_i - \text{pH}_f$	6,2-8,8	3-7,9	2-7,6	1,5-5,6	1,2-3,7	-	
Milieu	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	
Nombre d'ondes, $\text{cm}^{-1}$	3940	3940	3940			<i>3940</i>	$\nu_2\text{CO}_3$
	3585	3585	3585				$\nu\text{OH}$ Hydratation
		3543	3543	3543	3543	3543	$\nu_s\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$
				3490	3490	3480	$\nu_s\text{OH}$ Brushite
				3285	3285	3282	$\nu_s\text{OH}$ Brushite
	3217	3217	3217				$\nu\text{OH}$ Hydratation
	3177	3177	3177				$\nu\text{OH}$ Hydratation
				3161	3161	3162	$\nu_s\text{OH}$ Brushite
	2983	2983	2983	2983		2977	$\nu_2\text{CO}_3$
	2875	2875	2875	2875		2870	$\nu_2\text{CO}_3$
	2797	2797	2797				$\nu_2\text{CO}_3$
	2512	2512	2512			2515	$\nu_2\text{CO}_3$
				2369	2369	2369	$\delta\text{OH}$ Brushite
	2141	2141	2141	2141	2141	2138	$\nu_2\text{CO}_3$
	2075	2075	2075				$\nu_2\text{CO}_3$
	2000	2000	2000				$\nu_2\text{CO}_3$
	1961	1961	1961				$\nu_2\text{CO}_3$
	1796	1796	1796	1796	1796	1797	$\nu_2\text{CO}_3$
	1734	1734	1734	1734	1734	1733	$\nu_2\text{CO}_3$
	1650	1650	1650	1650	1650	1648	$\delta\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}/\text{Brushite}}$
	1585	1585	1585				$\nu_2\text{CO}_3$
	1458	1458	1458	1458	1458	1442	$\nu_2\text{CO}_3$
	1399	1399	1399	1399	1399	1393	$\nu_2\text{CO}_3$
				1227	1227	1222	$\delta\text{OH}$ Brushite
				1130	1130	1130	$\nu_3\text{PO}_4$
	1085	1085	1085				$\nu\text{CO}_3$
				1080	1080	1080	$\nu_3\text{PO}_4$
	1014	1014	1014				$\nu\text{CO}_3$
				985	985	987	$\nu_1\text{PO}_4$
	948	948	948				$\nu\text{CO}_3$
876	876	876	876	876	876	$\nu_2\text{CO}_3$	
782	782	782	782	782	789	$\nu\text{OH}$	
713	713	713	713	713	713	$\nu_4\text{CO}_3$ calcite	
			658	658	654	$\nu\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}}$ libration	

*Les fréquences en italique signifient leur présence mais en faible intensité.*

### 5-3-3- Conclusion partielle sur l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'analyse des spectres infrarouges du mélange calcite-fluorapatite après traitement à l'acide phosphorique, montre dans un premier temps, une déstructuration de ces deux minéraux en fonction de l'augmentation de la concentration en acide puis la formation de différentes espèces de phosphate de calcium. Une cyclicité du massif des harmoniques  $\text{PO}_4$  situé à 2143-1995  $\text{cm}^{-1}$  est observée en fonction de la concentration, et traduirait une dissolution suivie d'une précipitation de la fluorapatite. Dans ce cycle, on observe la formation des phosphates de calcium (brushite, monéte, phosphate octocalcique)

particulièrement dans les phases correspondant aux plus faibles intensités du massif  $\text{PO}_4$  (à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide). Pour la calcite, les spectres infrarouges montrent l'apparition de phosphates de calcium superficiels, également à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M. Mais ces phosphates de calcium se forment uniquement après la diminution ou la disparition des bandes du massif des harmoniques  $\text{CO}_3$ , situé entre  $2983\text{-}1734 \text{ cm}^{-1}$  et  $1585\text{-}1399 \text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, le doublet  $\text{CO}_3$  à  $1455\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$  dans la fluorapatite reste inchangé. Le faible taux de dissolution de ces  $\text{CO}_3$  par rapport au massif  $\text{PO}_4$  de la fluorapatite et aux  $\text{CO}_3$  de la calcite, pourrait être dû à leur position moins accessible aux protons  $\text{H}^+$  et/ou une liaison relativement plus forte au sein de la structure de la fluorapatite.

#### **5-4- Etude par diffraction des rayons X du mélange calcite-fluorapatite après traitements avec l'acide phosphorique**

Après traitements acides, tamisage et séchage, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X afin de vérifier la minéralogie observée à l'aide des techniques spectroscopiques (Raman et infrarouge). Compte tenu du fait que l'analyse par diffraction des rayons X est une technique essentiellement qualitative, alors les intensités des pics ne seront pas considérées comme proportionnelles à la quantité d'un minéral. Les minéraux ont été identifiés à partir de la base de données *JCP2.ca* de diffraction des rayons X.

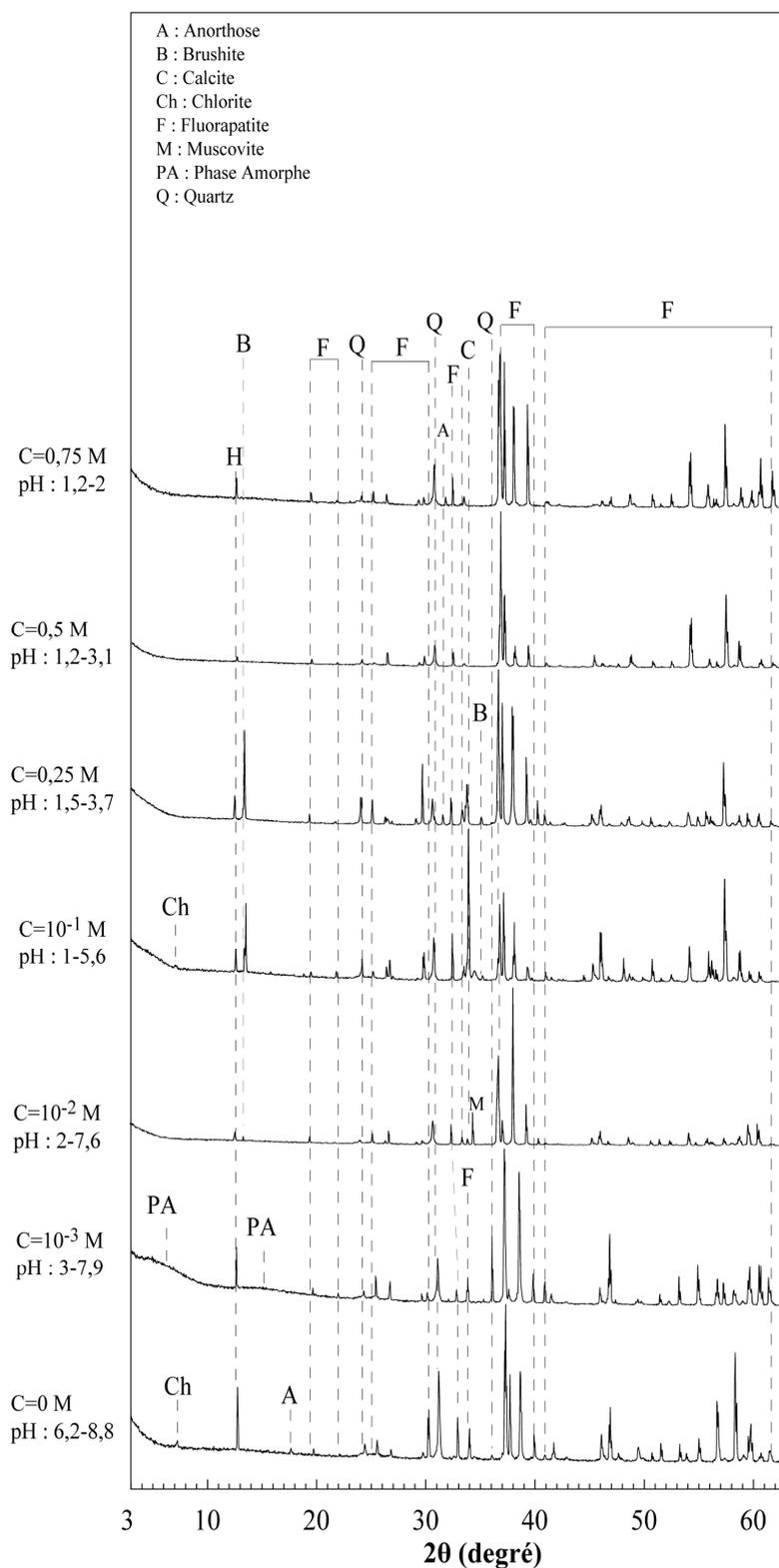
##### **5-4-1- Traitements à concentrations en $\text{H}_3\text{PO}_4$ comprises entre 0 et 0,75 M**

###### **❖ Fraction granulaire +63 $\mu\text{m}$ : fluorapatite**

La **figure 5.21** montre les diffractogrammes de la fraction granulaire +63  $\mu\text{m}$  composée initialement que de la fluorapatite. L'analyse révèle une minéralogie composée principalement de fluorapatite accompagnée accessoirement de quartz, d'anorthose. La brushite est identifiée dans les diffractogrammes dès  $10^{-2}$  M d'acide et jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M à  $13,8$  et  $35^\circ$ .

Comme la brushite, la calcite est aussi identifiée uniquement dans la fluorapatite traitée de  $10^{-2}$  à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M à  $33,8^\circ$ . Le pic de la calcite apparaît à une valeur  $2\theta$  où se trouvait une des réflexions de la fluorapatite. Ces observations confirment les résultats obtenus au spectromètre Raman et infrarouge. Dans le diffractogramme du mélange traité à  $10^{-3}$  M, on observe deux dômes centrés autour de  $5$  et  $16^\circ$ . Ces dômes indiquent la présence de phase amorphe néoformée.

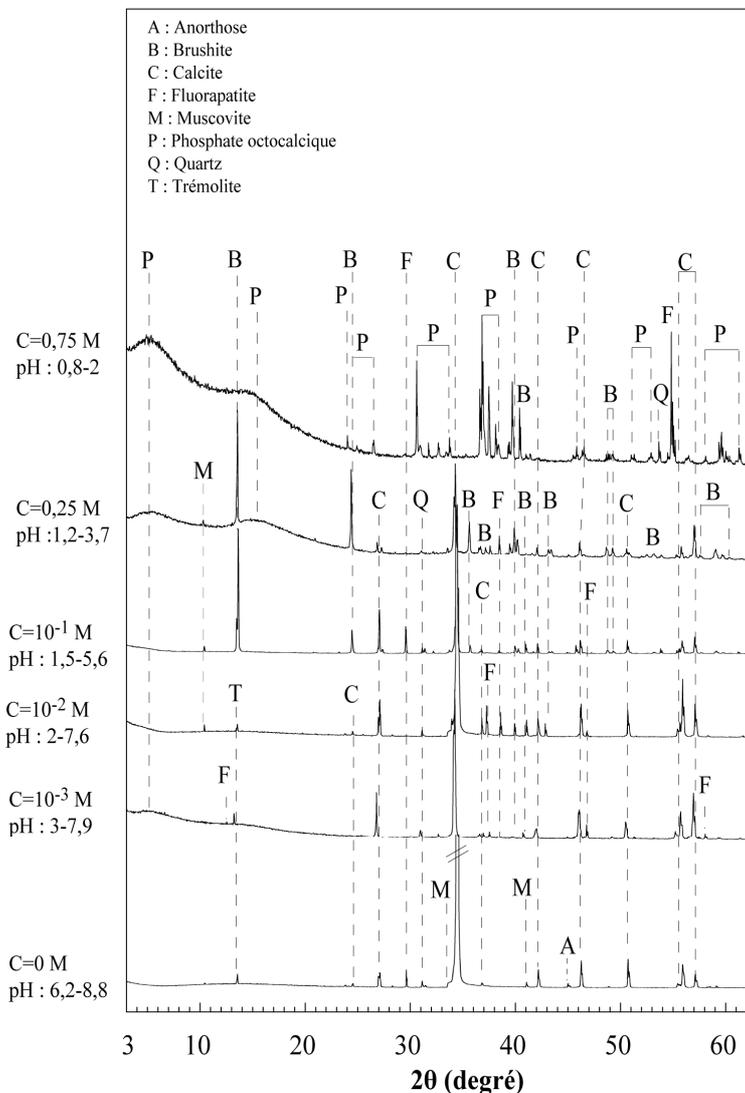
[Pan et Darvell \(2007\)](#) ont étudié la solubilité de l'hydroxyapatite de pH 3,2 à 4,1. Leurs analyses en DRX ne mentionnent pas la formation de nouvelle phase, toutefois, les auteurs soulignent une diminution de la cristallinité avec la baisse du pH à travers un rapport Ca/P décroissant de 1,6 à 1,48.



**Figure 5.21** : Diffractogrammes de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (après tamisage et séchage).

❖ Fraction granulaire [-50 ; +37] µm : calcite

Les diffractogrammes de la fraction calcite sont consignés dans la **figure 5.22**. La calcite qui est le principal minéral disparaît à 0,75 M en acide phosphorique. Le dépouillement montre la formation de trois espèces de phosphates de calcium.



**Figure 5.22 :** Diffractogrammes de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite de 0 à 0,75 M de  $H_3PO_4$  (après tamisage et séchage).

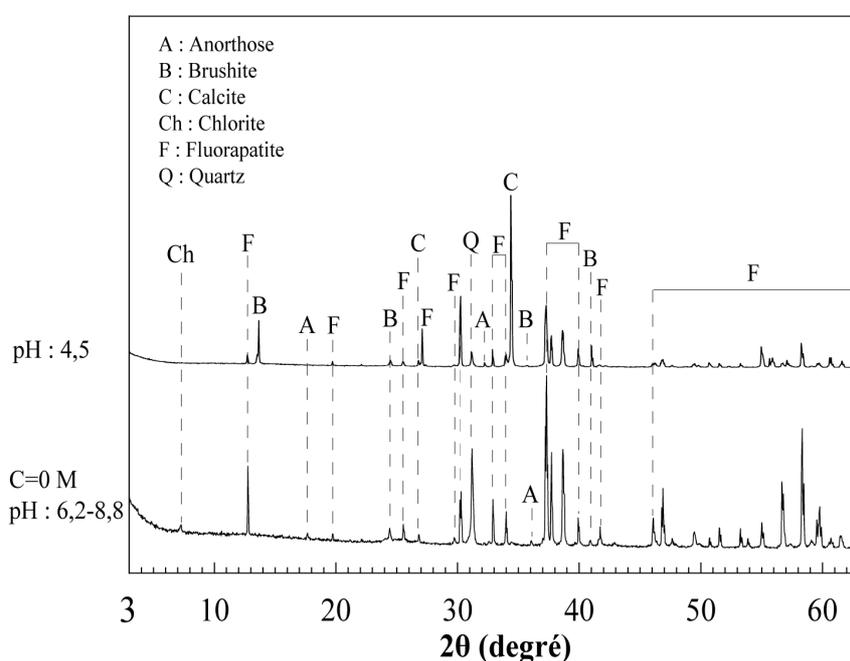
La brushite et le phosphate octocalcique (OCP) sont les deux espèces observées dès  $10^{-1}$  M. Toutes les réflexions identifiées dans la brushite sont bien définies, tandis que certaines appartenant à l'OCP sont mal définies et sous forme de dômes, notamment dans la région où  $2\theta < 20^\circ$ . Ceci indique que la brushite est mieux cristallisée que l'OCP, surtout à  $[H_3PO_4] < 0,75\text{ M}$ , concentration au-delà de laquelle l'OCP devient la principale phase au dépend des autres minéraux. Le cortège minéral comprend également l'anorthose, la muscovite, le quartz et la trémolite comme minéraux accessoires. La présence de la fluorapatite résulte d'un déclassement lors du tamisage pour séparer les fractions +63 µm (fluorapatite)

des fractions  $[-50 ; +37] \mu\text{m}$  (calcite). Dans le **chapitre 3**, les diffractogrammes ont révélé la disparition de la calcite et la formation de la brushite comme unique espèce de phosphate de calcium.

#### 5-4-2- Traitements à pH fixé à 4,5

##### ❖ Fraction granulaire $+63 \mu\text{m}$ : fluorapatite

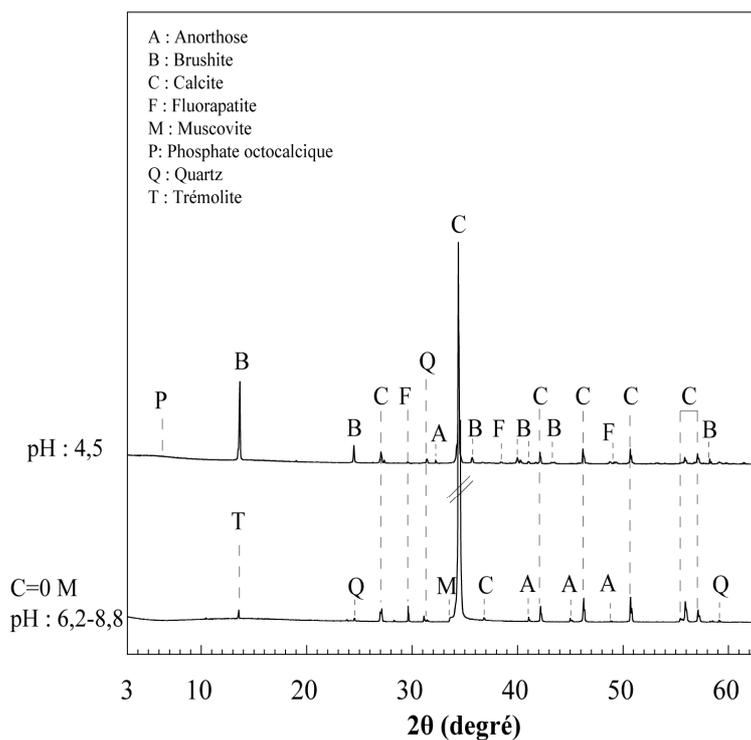
La **figure 5.23** montre le diffractogramme de la fraction  $+63 \mu\text{m}$  avant et après traitement à pH 4,5, initialement composée uniquement de fluorapatite. La présence de la brushite est confirmée après le traitement à pH 4,5. La formation de la calcite sur la surface de la fluorapatite révélée par les spectres Raman et infrarouges est confirmée par l'analyse DRX. L'anorthose et le quartz sont présents comme minéraux accessoires.



**Figure 5.23** : Diffractogrammes de la fluorapatite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5 (après tamisage et séchage).

##### ❖ Fraction granulaire $[-50 ; +37] \mu\text{m}$ : calcite

Les diffractogrammes de cette fraction avant et après traitements à pH 4,5 sont consignés dans la **figure 5.24**.



**Figure 5.24 :** Diffractogrammes de la calcite après traitement du mélange calcite-fluorapatite à pH 4,5.

Ces résultats mettent également en évidence la formation de la brushite à la surface de la calcite. Un dôme centré autour de  $5,5^\circ$  indique une phase non cristallisée, qui serait du phosphate octocalcique. D'autres minéraux à titre accessoire ont également été identifiés (anorthose, muscovite, quartz et trémolite). Les minéraux identifiés sont répertoriés dans le **tableau 5.4**.

**Tableau 5.4** : Composition minéralogique du mélange calcite-fluorapatite avant et après traitements acides.

[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ], M	0	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	0,25	0,5	0,75	pH 4,5
pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub>	6,2-8,8	3-7,9	2-7,6	1,2-5,6	1-3,7	0,8-3,1	0,7-2	-

## Fraction granulaire +63 µm (Fluorapatite)

Composition minéralogique	<i>Ex-situ</i>							
	Anorth.				Anorth.	Anorth.	Anorth.	Anorth.
			Brushite	Brushite	Brushite			Brushite
			Calcite	Calcite	Calcite			Calcite
	Chlorite							
	Fluorap.							
		Phase A						
	Quartz	Quartz						
		Musco.	Musco.					

## Fraction granulaire [-50 ; +37] µm (Calcite)

Composition minéralogique	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
	Anorth.	Anorth.					Anorth.
		Brushite	Brushite	Brushite	Brushite		Brushite
	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite		Calcite
	<i>Fluorap.</i>	<i>Fluorap.</i>	<i>Fluorap.</i>	<i>Fluorap.</i>	<i>Fluorap.</i>		<i>Fluorap.</i>
	Musco.			Musco.	Musco.		Musco.
		OCP	OCP	OCP	OCP		OCP
	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz		Quartz
	Trém.	Trém.	Trém.	Musco			Trémolite

*Anorth*: Anorthose; *Fluorap.*: Fluorapatite; *Musco*: Muscovite; *OCP* : Phosphate octocalcique  
*Phase A*: Phase Amorphe; *Trém*: Trémolite.

### 5-4-3- Conclusion partielle sur l'analyse par diffraction des rayons X

La présence de phosphate de calcium à la surface de la calcite et de la fluorapatite dans le mélange de ces deux minéraux a été confirmée par diffraction des rayons X. La brushite et l'OCP sont les deux espèces de phosphate de calcium identifiées. La brushite présente une meilleure cristallinité par rapport à l'OCP dont certaines réflexions sous formes de dômes, indiquent un état désordonné. La conversion de la surface de la fluorapatite en calcite observée en infrarouge est également confirmée par la composition minéralogique.

### 5-5- Discussion

A partir d'un mélange 1:1 (en poids) de calcite et de fluorapatite, la spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier *in-situ* et *ex-situ* la réactivité de ces minéraux avec l'acide phosphorique, à des concentrations comprises entre 0 et 0,75 M et à un pH fixé à 4,5. Ces études Raman, accompagnées

d'analyses d'absorption infrarouge et de diffraction des rayons X ont permis de décrire le comportement des minéraux étudiés et de mettre en évidence des transformations au cours des traitements acides.

Le  $\Delta\text{pH}$  de la pulpe augmente de 0 à  $10^{-3}$  M, puis décroît avec la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cela indique une diminution de la consommation de protons dans la solution, due à une réduction des taux de dissolution des minéraux. L'analyse Raman *in-situ* a montré une influence relativement moins importante de l'acide phosphorique sur la fluorapatite (principaux pics restés invariants) par rapport à la calcite. En effet, dans des conditions identiques, les spectres Raman montrent une forte diminution de l'intensité des pics de la calcite. Les nouvelles bandes de vibrations détectées à 988 et 995  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la formation de la monétite et de la brushite, respectivement (**Figures 5.6 ; 5.11, 5.12 ; 5.14 à 5.16**). Ces phosphates de calcium ont été identifiés à la fois sur la calcite et sur la fluorapatite, mais uniquement aux traitements effectués à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M en acide ainsi qu'à pH 4,5. Dans l'étude des minéraux seuls, la brushite a été observée seulement sur la calcite.

Les spectres d'absorption infrarouges ont confirmé la formation de la monétite et de la brushite à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M uniquement. En outre, ces spectres IR révèlent la formation de phosphate octocalcique, non identifié au Raman. Les bandes des différentes espèces de phosphates de calcium n'apparaissent : (i) sur la fluorapatite que lorsque le massif  $\text{PO}_4$  (2143-1995  $\text{cm}^{-1}$ ) diminue et (ii) sur la calcite seulement après disparition du massif des harmoniques  $\text{v}_3\text{CO}_3$  (2983-2512  $\text{cm}^{-1}$ ). En se fondant sur ces deux observations, on peut dire que les phosphates de calcium sont formés à partir des ions carbonates de la calcite, ions phosphates de la fluorapatite et aussi des ions phosphates issus de la dissociation de l'acide phosphorique. La déstructuration de la fluorapatite peu identifiable au Raman est mise en évidence par l'absorption infrarouge.

La conversion de la surface de la fluorapatite en calcite (observée dans les études du mélange des deux minéraux et aussi des minéraux seuls), ainsi que la formation des espèces de phosphates de calcium sont confirmées par la diffraction des rayons X.

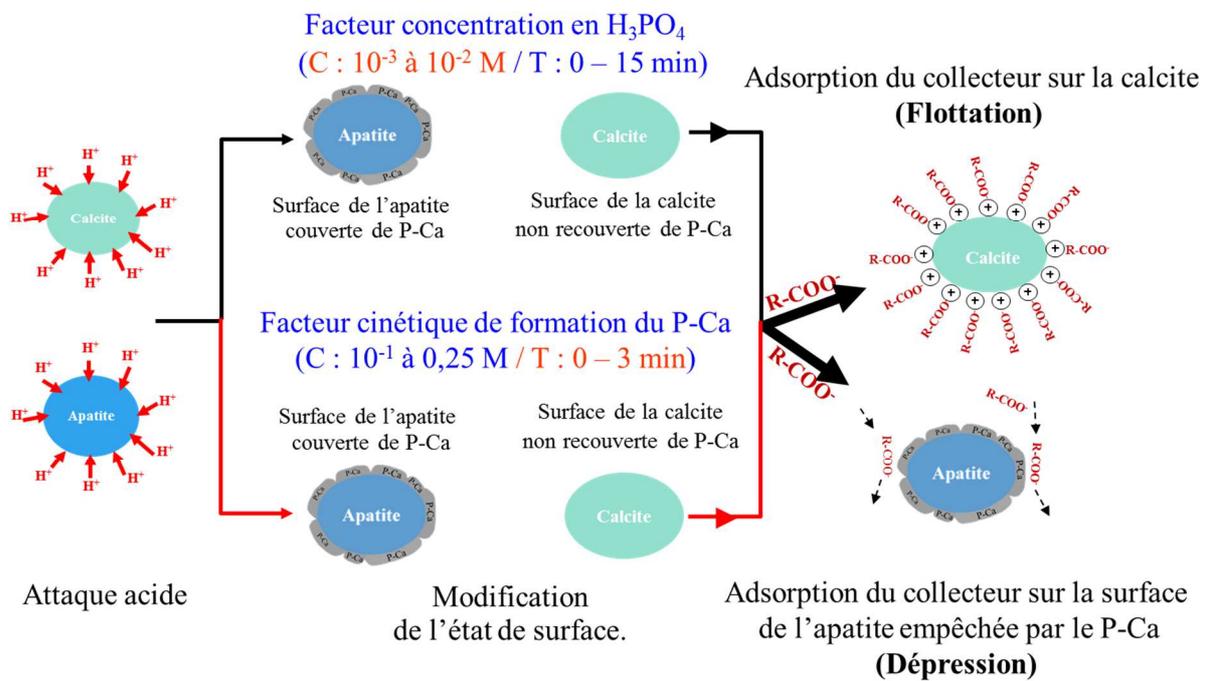
Ces résultats permettent de comprendre le mécanisme de séparation entre l'apatite et les carbonates de la gangue par la flottation en milieu acide. En effet, les phosphates de calcium recouvrent la surface des apatites et empêchent l'adsorption des collecteurs à leur surface. Les phosphates de calcium bien que présents sur la calcite et la fluorapatite, sont moins stables sur la surface de la calcite. L'instabilité des phosphates de calcium est liée au taux de dissolution plus important de la calcite. La dissolution (en mode diffuse) de la calcite entraîne un renouvellement de sa surface, ce qui a pour effet, le décrochage des phosphates de calcium formés à sa surface (cyclicité, **Chapitre 4**).

La dissolution de la calcite peut être répartie en différents modèles selon le pH : (i) dissolution diffuse à  $\text{pH} < 4$  : le taux de dissolution est contrôlé par la pénétration de  $\text{H}^+$  à travers la couche de Stern de l'interface et ne dépend pas de la pression en  $\text{CO}_2$  ( $\text{PCO}_2$ ) ; (ii) dissolution cinétique à  $\text{pH} > 5,5$  : la dissolution est contrôlée par une réaction de premier ordre avec une participation de  $\text{H}_2\text{O}$  ;(iii) à pH plus

élevés la pénétration des  $H^+$  dans la couche diffuse est négligeable, due à la très faible concentration de protons. Le changement du régime de dissolution intervient dans la gamme de pH 4-5,5 (Sjöberg et Rickard, 1984).

Le faible taux de dissolution de la fluorapatite, révélé par son massif  $CO_3$  invariant et la faible diminution de son massif des harmoniques  $PO_4$  après traitements acides montrent que les phosphates de calcium identifiés à sa surface sont en grande partie issus de la réaction entre l'acide phosphorique et la calcite néoformée à la surface de la fluorapatite.

En se fondant sur les résultats obtenus dans ce chapitre, l'hypothèse sur le mécanisme de séparation par flottation entre l'apatite et les carbonates de la gangue à pH acide peut être schématisée selon la **Figure 5.25**.



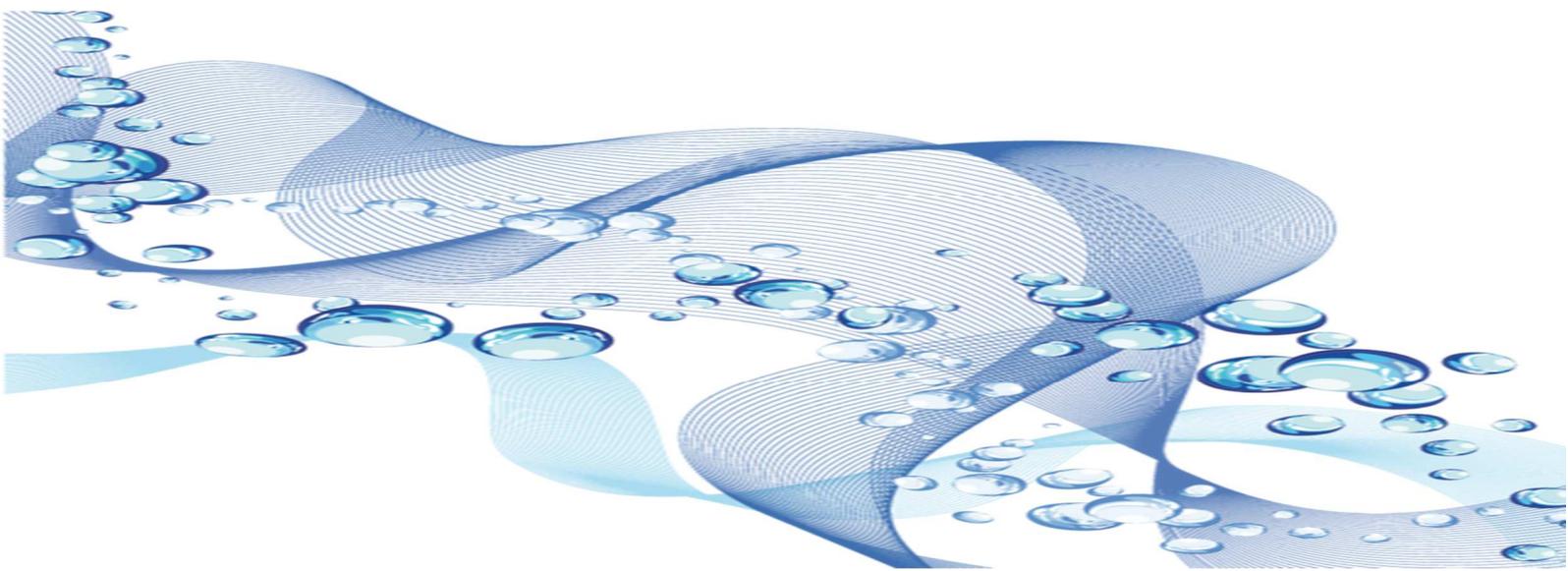
**Figure 5.25 :** Hypothèse du mécanisme de séparation entre l'apatite et la calcite à pH acide.

---

## Chapitre 6

# Flottation du minerai de phosphate d'un gisement de phosphate sédimentaire

---



Avant de procéder à la valorisation du minerai de phosphate par une méthode donnée (cf. **chapitre 1**), il est nécessaire d'analyser finement sa minéralogie, afin de décrire la texture et les associations minérales entre les porteurs de phosphate et les minéraux de la gangue.

Pour la flottation qui est la méthode choisie pour la valorisation d'un minerai de phosphate en provenance d'un gisement sédimentaire, une caractérisation minéralogique ainsi qu'une connaissance des substitutions dans les réseaux cristallins des minéraux sont importantes, car la flottation est fondée sur les propriétés superficielles des minéraux. Toute modification de ces propriétés superficielles pourrait influencer les résultats de la flottation.

En flottation, une bonne connaissance minéralogique du minerai a encore toute son importance du fait que la préparation mécanique (broyage), une des étapes qui précède la flottation donne :

- des particules minérales valorisables libérées de la gangue : meilleur cas de figure recherché, où la surface des particules est plus favorable à une meilleure adsorption de réactifs ;
- des particules mixtes : composées à la fois de particules minérales valorisables et non valorisables. Dans ce cas de figure, le collecteur spécifique au minéral à valoriser peut aussi s'adsorber à la surface du minéral de la gangue, ce qui entraînerait une modification de l'état de surface, mais aussi baisserait la qualité du concentré final, surtout s'il s'agit d'un minéral pénalisant pour le concentré phosphate. [Dzombak et Morel \(1990\)](#) ont indiqué qu'à partir d'un pourcentage de surface contenant une inclusion supérieure à 10% de la totalité de la surface de la particule, l'inclusion peut influencer le comportement de la flottation de la particule mixte.

Selon [Runge et al. \(2003\)](#), la flottabilité d'un minéral est beaucoup plus influencée par sa composition minérale superficielle que par sa composition minérale globale. Ces auteurs soutiennent aussi que deux particules ayant une composition minérale identique mais dont les compositions superficielles diffèrent, flotteront différemment dans un même système de flottation.

### **6-1- Contexte géologique du gisement des phosphates étudiés**

Les phosphates étudiés dans ce travail proviennent d'un gisement d'origine marine dont la genèse correspond à un mécanisme paléogéographique qui comprenait l'upwelling (remontée des courants marins profonds), une sédimentation riche en carbonates et en silicates, une phase de diagénèse ainsi qu'une phase de remaniement et de recristallisation. La sédimentation riche et variée avec le contexte structural très remanié du gisement confère au minerai de phosphate étudié une minéralogie complexe.

## 6-2- Composition chimique et minéralogique du minerai de phosphate étudié

### 6-2-1- Composition chimique

L'analyse chimique permet à la fois d'identifier et de quantifier les éléments chimiques qui constituent un échantillon ou un minéral donné. La composition chimique de ce minerai a été déterminée à partir d'un échantillon composite (échantillon composé de roches riches en phosphates et de la gangue) par ICP-AES pour les éléments majeurs (**Tableau 6.1**) et par ICP-MS pour les éléments en traces (**Tableau 6.2**).

**Tableau 6.1** : Composition chimique des éléments majeurs de l'échantillon étudié.

Oxydes	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	F	P.A.F	Total
Teneur, %	20,45	21,45	35,07	4,41	1,60	1,00	0,12	0,31	0,59	0,10	3,2	12,57	97,67

**Tableau 6.2** : Composition chimique des éléments en traces de l'échantillon étudié.

Elément	Teneur, ppm						
As	33,6	Er	6,34	Nb	1,717	Ta	0,59
Ba	473	Eu	2,78	Nd	64,95	Tb	1,88
Be	1,44	Ga	2,9	Ni	15,44	Th	2,40
Bi	< L.D.	Gd	13,7	Pb	31,71	Tm	0,74
Cd	0,14	Ge	0,34	Pr	13,74	U	12,84
Ce	71,2	Hf	0,67	Rb	11,45	V	45
Co	27,4	Ho	2,41	Sc	2,16	W	177
Cr	41,4	In	< L.D.	Sb	0,79	Y	140
Cs	0,56	La	80,61	Sm	12,13	Yb	3,5
Cu	11,5	Lu	0,44	Sn	< L.D.	Zr	27,41
Dy	11,5	Mo	3,415	Sr	1048	Zn	45,09

(L.D. : Limite de Détection)

Les analyses des éléments en traces ne révèlent aucun élément réellement valorisable ni pénalisant. Cependant, la très basse teneur en cadmium pourrait être un avantage pour la commercialisation d'un concentré issu de ce minerai. La reconstitution minéralogique des principaux minéraux à partir de la composition chimique des éléments majeurs donne 52,05% de fluorapatite avec une gangue carbonatée et siliceuse comprenant 20,16 et 21,45% de dolomie et quartz, respectivement (**Tableau 6.3**).

**Tableau 6.3** : Composition minéralogique reconstituée du minerai de phosphate étudié.

Minéraux	Fluorapatite	Dolomie	Quartz
Composition, %	52,04	20,16	21,45

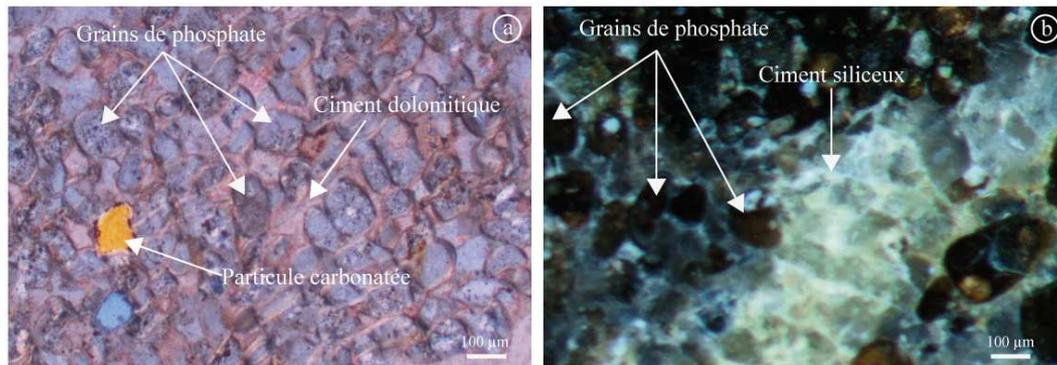
### 6-2-2- Caractérisation pétrographique et minéralogique

Le minéral porteur du phosphore dans ce minerai est l'apatite, dont les concentrations les plus importantes se situent dans les horizons à phosphorites. Des études pétrographiques et minéralogiques

ont été effectuées sur les échantillons prélevés sur les différents faciès, afin de décrire la texture des différents minéraux qui constituent ces roches phosphatées.

### 6-2-2-1- Observation à la loupe binoculaire

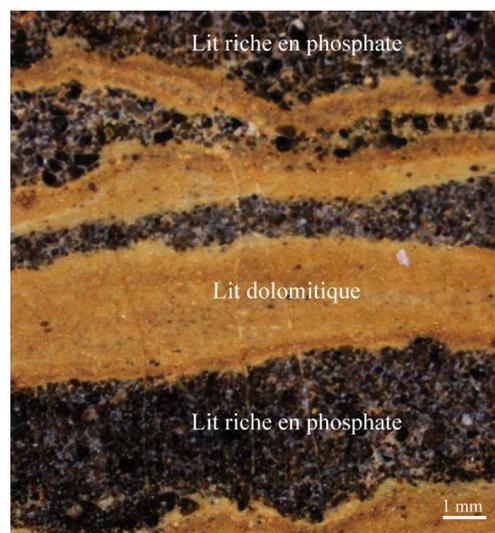
Les observations à la loupe binoculaire faites sur les sections polies ont montré que le minerai est constitué de phosphate en grains ou granules. Les phosphates sont disposés en amas de grains dans un ciment dolosparitique, quelques fois entourés de ciment siliceux (**Figures 6.1a et 6.1b**).



**Figure 6.1 :** Grains de phosphate dans un ciment dolomitique (a) et dans un ciment siliceux (b).

Selon la structure et la répartition des grains de phosphate, de l'effet de la tectonique ainsi que de l'altération, différents horizons ont été distingués :

- **Horizons à phosphorite rubanée :** c'est la structure la plus répandue sur les faciès étudiés. L'horizon est constitué d'une alternance de lits riches en phosphate et de lits dolomitiques phosphatés, avec des épaisseurs de l'ordre de 10 µm à quelques millimètres (**Figure 6.2**).

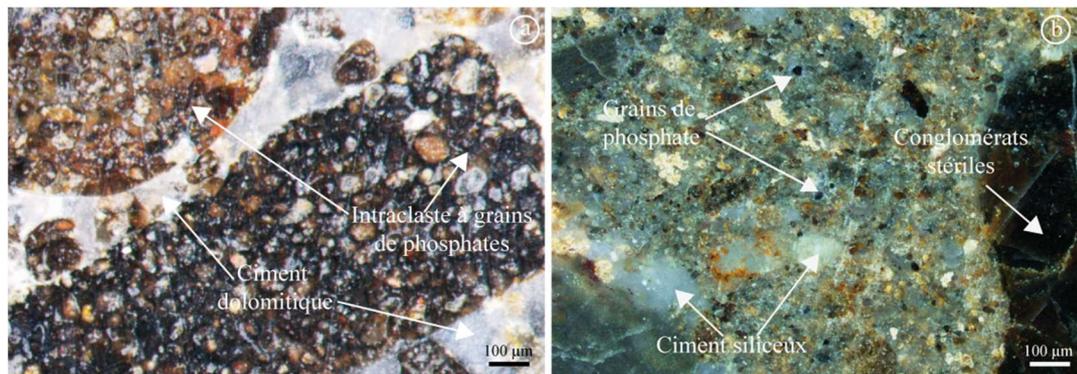


**Figure 6.2 :** Alternance de lits riches en phosphate et lits dolomitiques.

Compte tenu de l'origine marine de ces dépôts, les zones riches en phosphate semblent correspondre aux épisodes où l'apport en phosphate était plus important. En revanche, lorsque l'apport en phosphate est moindre, voir nul, les dépôts sont essentiellement dolomitiques. Les

grains de phosphate arrondis et très juxtaposés ont souvent une couleur noire due à la présence de matière organique. La distinction assez nette entre les zones riches et les zones pauvres en phosphate, ainsi que l'aspect très jointif des grains phosphatés indiquant une matrice dolomitique moins importante, sont des facteurs favorables à une libération des grains de phosphate. Par ailleurs, la matière organique classée parmi les impuretés va affecter la qualité du concentré de phosphates. La matière organique agit sur la filtrabilité, la perméabilité et la viscosité de l'acide phosphorique lors de sa fabrication pendant l'attaque à l'acide sulfurique.

- **Horizons bréchiés** : contrairement à l'horizon à phosphorite, les zones riches en phosphate et la zone à gangue qui est constituée en majorité de dolomie et accessoirement de silice, ne se présentent pas en rubans. Le minerai de phosphate dont l'aspect bréchié est dû à la tectonique est constitué d'intraclastes phosphatés centimétriques à pluricentimétriques et d'intraclastes stériles essentiellement composés de dolomie avec parfois quelques grains de phosphate disséminés (**Figures 6.3a et 6.3b**).



**Figure 6.3** : Intraclastes à phosphorites (a) et intraclastes stériles (b).

Certaines zones de ces intraclastes dolomitiques sont souvent dissoutes puis parfois remplies par de la silice. La valorisation de ces horizons bréchiés pourrait être facilitée du fait qu'ils sont constitués d'intraclastes phosphatés nettement différenciés des intraclastes stériles. En revanche, si les grains de phosphate disséminés dans les intraclastes stériles ne sont pas libérés au cours des opérations de fragilisation, cela entraînerait une baisse de la récupération en phosphate.

- **Horizons hématisés** : les observations montrent des zones bréchiées et hématisées dues à une tectonique importante suivie par une altération (**Figure 6.4**). Ces zones tectonisées se localisent, soit au-dessus ou soit en dessous des horizons à phosphorite où les phosphates altérés de couleur rouge sont au contact des fractures. Ces fractures qui ont permis la circulation des fluides facilitant l'hématitisation ont été par la suite remplies par de la silice.



**Figure 6.4 :** Hématisation des grains de phosphate.

Dans certaines zones les fractures sont plutôt remplies par la calcite, lorsque les fluides en circulant étaient moins siliceux et plus chargés en calcium. L'oxyde de fer formé par l'hématisation constitue une impureté pour le concentré phosphaté. Les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium affectent la qualité chimique de l'acide phosphorique, augmentent sa viscosité et sa densité (Fernandes *et al.*, 2012).

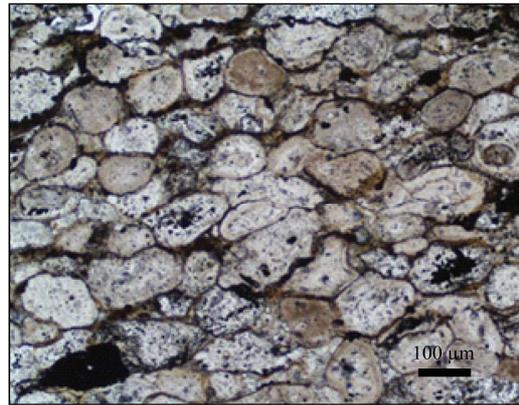
#### **6-2-2-2- Observation des lames minces au microscope visible**

Pour approfondir l'analyse texturale du minerai, des lames minces ont été confectionnées à partir des prélèvements et observées au microscope visible. Toutes ces roches renferment diverses proportions de phosphates en grains ou granules associés à des éléments détritiques. Les grains phosphatés sont liés entre eux soit par un ciment dolomitique, soit par un ciment siliceux, ou un mélange des deux. Ces roches présentent des microstructures très variées. Du point de vue de la minéralogie et suivant la valorisabilité des minéraux constituant ce minerai, on peut distinguer les granules phosphatés, les granules phosphatés remaniés, le ciment dolomitique et les éléments détritiques.

##### **6-2-2-2-1- Les granules phosphatés**

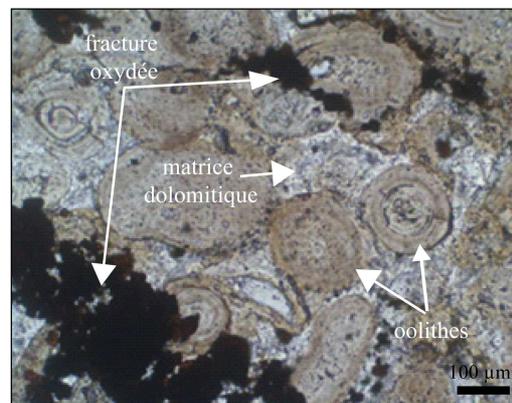
Les granules se présentent globalement sous forme arrondie avec une taille généralement comprise entre 100 et 200 µm. Le minerai de phosphate est constitué de différents éléments phosphatés qui sont les collophanites, les oolithes, les débris osseux, les glauconies. Quelques éléments sont polynucléés.

- **Les collophanites** : elles correspondent à une forme cryptocristalline (cristaux micrométriques) de l'apatite et constituent la structure la plus abondante dans les échantillons observés (Figure 6.5). Dans une bonne partie des zones observées, elles apparaissent aplaties, déformées ou étirées, vraisemblablement à cause de la surcharge sédimentaire au moment où le matériel était encore meuble.



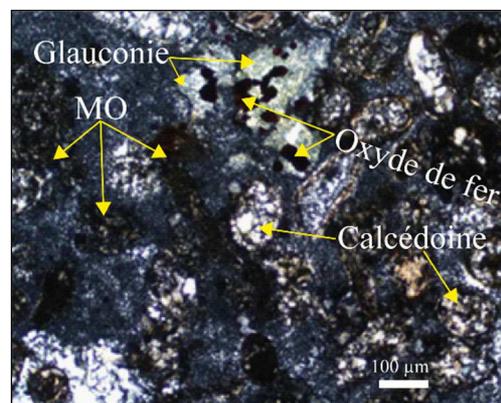
**Figure 6.5 :** Granules de phosphate aplatis.

Les oolithes : les structures oolithiques présentes sont souvent fibroradiées (**Figure 6.6**). Les couches concentriques de ces oolithes sont faites autour d'un débris d'organisme, d'un grain de quartz ou même de grain de dolomie.



**Figure 6.6 :** Structure oolithique.

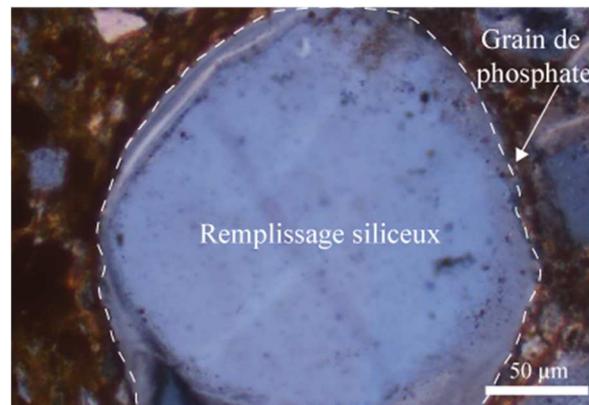
- **Les débris osseux** : classés parmi les bioclastes, ces éléments phosphatés renferment les tests de microorganismes, des fragments d'os et des dents de poissons.
- **Les glauconies** : quelques grains verdâtres de glauconies altérées sont aussi identifiés avec des fins cristaux d'hématite témoignant d'une altération (**Figure 6.7**). La présence des glauconies indique aussi une profondeur de mise en place comprise entre 50 et 500 m, voir 1000 m.



**Figure 6.7 :** Glauconies oxydées avec présence de matière organique (MO).

### 6-2-2-2- Granules phosphatés remaniés

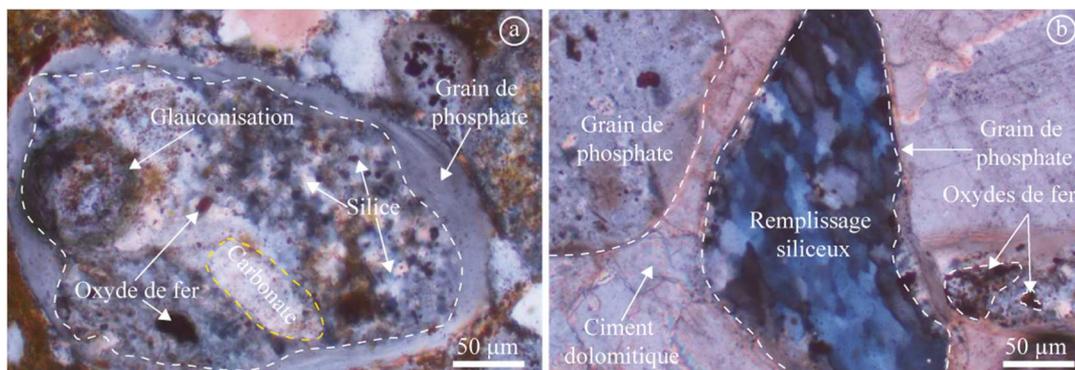
Grâce à des processus de fracturation, de dissolution et de cristallisation, les grains phosphatés renferment souvent la silice et/ou la dolomie. Certains grains contiennent un seul type de minéral, ce qui dénote que le remplissage a été rapide. La **figure 6.8** illustre le remplissage d'un grain phosphaté par de la silice, plus précisément par de la calcédoine, ce qui indique un phénomène de diagénèse précoce.



**Figure 6.8 :** Remplissage monominéral d'un grain de phosphate.

Dans d'autres cas, les grains phosphatés sont partiellement remplis par différents minéraux. Les **figures 6.9a et 6.9b** montrent des minéraux de dolomie, de quartz et de calcite dans un grain de phosphate.

Considérées comme des phosphates à endogangue, ces granules phosphatés, pourraient diminuer la qualité du concentré phosphate, donc apporter les impuretés qu'ils renferment au cours de la fabrication de l'acide phosphorique, si une meilleure libération n'est pas atteinte.

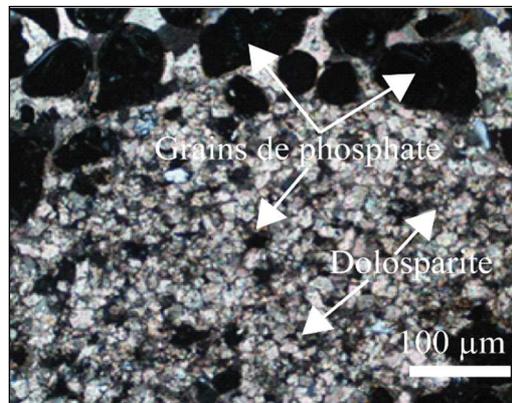


**Figure 6.9 :** Remplissage polyminéral (a) et monominéral (b) d'un grain de phosphate.

Lors d'une séparation par flottation, les grains phosphatés remaniés et les grains non remaniés apporteront vraisemblablement les mêmes réponses face aux réactifs utilisés, car ces deux catégories de grain bien que de composition minérale différente, présentent des propriétés superficielles identiques qu'exploite le processus de flottation. Pour minimiser l'apport des impuretés liées aux granules phosphatés remaniés, un broyage ménagé du minerai de phosphate pourrait être effectué, afin d'avoir une meilleure libération et d'éviter une production importante de particules fines.

### 6-2-2-2-3- Le ciment dolomitique

De texture précisément dolosparitique, ce ciment dolomitique comble la majorité des espaces intergranulaires phosphatés. Ces ciments renferment parfois du phosphate finement dispersé (**Figure 6.10**).



**Figure 6.10** : Ciment de dolosparite saccharroïde renfermant des grains phosphatés.

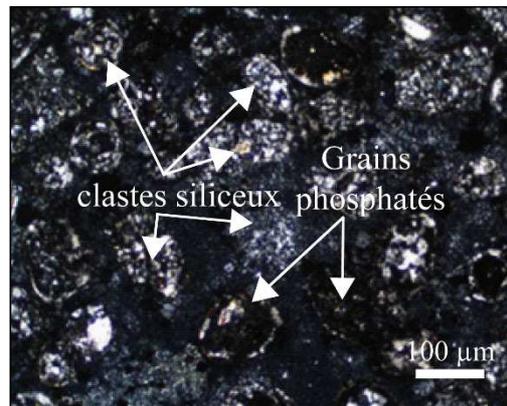
La présence de dolosparite témoigne d'une diagénèse tardive, ce qui explique la cristallinité poussée des grains (aspect grenu) contenus dans ces roches. En effet, cette bonne cristallinité favorise la séparation des minéraux, notamment par flottation, car les minéraux bien cristallisés offrent une meilleure stabilité à l'interface minéral/solution.

Rodrigues et Brandao (1993) ont étudié la flottabilité de différentes apatites en fonction de leur degré de cristallinité. Les auteurs concluent que les apatites de cristallinité élevée donnent une meilleure flottabilité, tandis que les apatites de moindre cristallinité, nécessitent une quantité très élevée de collecteur pour atteindre les mêmes résultats que ceux obtenus avec les apatites bien cristallisées. Selon les auteurs, la faible flottabilité des apatites moins cristallisées est due à une instabilité importante à leur interface minéral/solution. En effet, la solubilité élevée de ce type d'apatite due à leur mauvaise cristallinité entraîne une libération plus importante de cations en solution rendant ainsi moins stable l'adsorption des collecteurs, voire leur détachement en solution sous l'influence de l'agitation, phénomènes moins accentués avec les apatites bien cristallisées. Barros *et al.* (2008) ont aussi trouvé que la flottabilité des apatites est affectée par le degré de cristallinité. Toutefois, l'élimination de cette gangue carbonatée dont les propriétés physiques et chimiques superficielles ressemblent à celles de l'apatite, reste l'enjeu majeur dans la valorisation de ces minerais de phosphate par flottation.

### 6-2-2-2-4- Les éléments détritiques

Ces éléments comprennent de nombreux clastes arrondis de silice microcristalline (**Figure 6.11**), une faible quantité de quartz, de petits galets de siltite, quelques feldspaths potassiques, et aussi du zircon. La quantité en argile difficile à apprécier, semble faible. La matrice est parfois constituée de silice

microcristalline, ce qui indique un épisode où la sédimentation ambiante était plutôt riche en éléments détritiques.



**Figure 6.11** : Clastes à silice microcristalline.

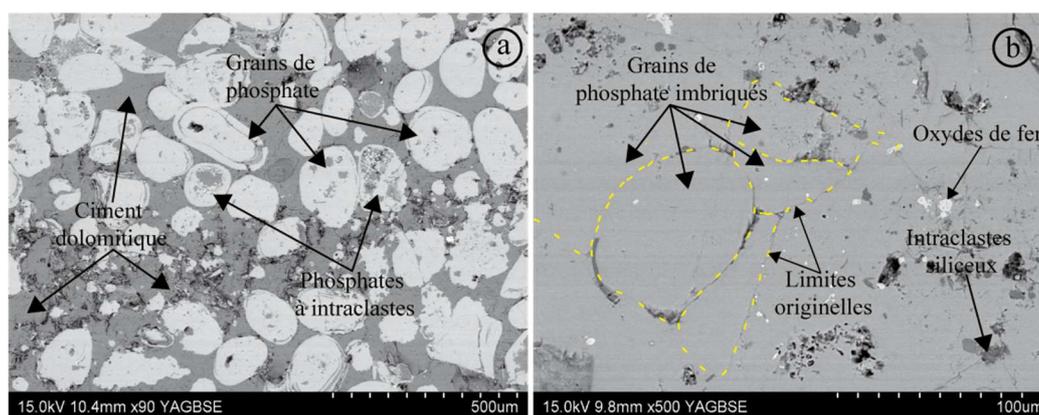
La silice probablement sous forme d'opale, a été mécaniquement remaniée, puis a recristallisé en quartz microcristallin et en calcédoine. Contrairement aux gangues carbonatées, les gangues silicatées sont relativement plus faciles à séparer des phosphates par flottation. Les propriétés superficielles (potentiel zêta, PIE, solubilité) des silicates diffèrent de celles des phosphates et des carbonates, ce qui engendre des conditions de flottation et des comportements différents vis à vis des réactifs de flottation. Il peut être particulièrement difficile de détecter un ciment siliceux dans des échantillons en utilisant la microscopie visible en raison de sa nature anisotrope et de sa ressemblance avec la francolite microcristalline.

### **6-2-2-3- Observation au Microscope Electronique à Balayage et Spectroscopie des rayons X en Dispersion d'Énergie (MEB - EDS)**

Les observations au MEB et les analyses chimiques à l'EDS ont permis de déterminer la texture, la morphologie et la composition chimique ponctuelle des grains à l'échelle du micromètre, afin d'affiner la caractérisation de ces minerais de phosphate.

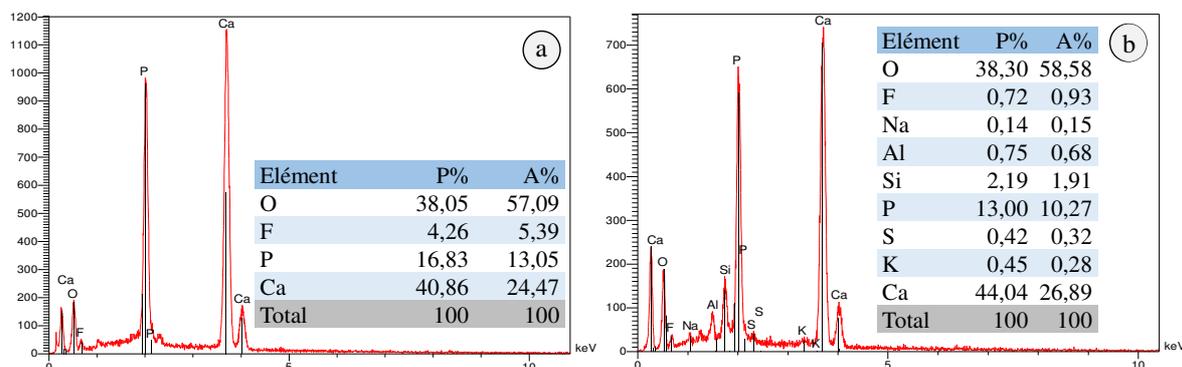
#### **6-2-2-3-1- Les éléments phosphatés ou pellets**

La majorité des phosphates observés ont une forme arrondie avec des dimensions comprises entre 100 et 200 µm (maille de libération moyenne), et certains pouvant atteindre 500 µm (**Figure 6.12a**). Les pellets se présentent souvent sous forme de couches concentriques autour d'un débris d'organisme, d'un grain de quartz ou même de dolomie, ce qui leur donne une structure oolithique. Comme observé à la loupe binoculaire et au microscope visible, les grains phosphatés sont très souvent concrétionnés ou en amas avec de très faibles espaces intergranulaires (**Figure 6.12b**).



**Figure 6.12** : Grains phosphatés espacés avec ciment dolomitique (a) et grains imbriqués (b).

La fluorapatite de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  est la forme d'apatite la plus abondante révélée par les analyses EDS (**Figure 6.13a**). Les analyses montrent la présence de quelques cations tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que du soufre (sporadiquement) dans certaines fluorapatites (**Figure 6.13b**).



**Figure 6.13** : Analyses EDS d'une fluorapatite pure (a) et d'une apatite contaminée (b).  
(P% : pourcentage poids, A% : pourcentage atomique)

Ces ions piégés dans le réseau cristallin de la fluorapatite peuvent se retrouver en solution ou à la surface des minéraux présents après une mise en solution. Ce qui peut en modifier les conditions physico-chimiques de la flottation ou les propriétés superficielles, et donc les résultats de la flottation.

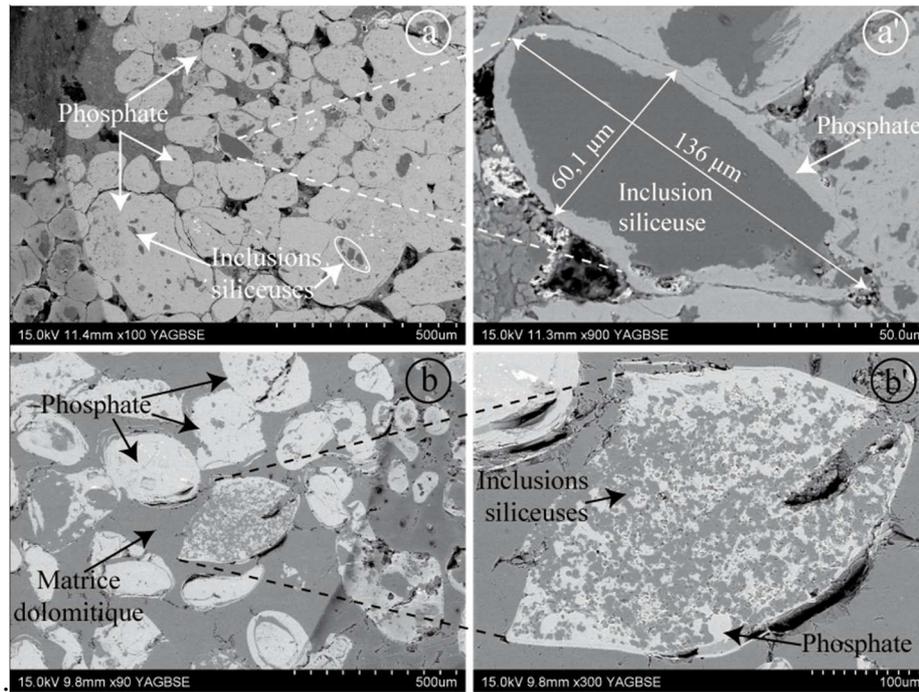
A pH alcalin, et au-delà de leur limite de solubilité respective, les ions métalliques s'hydrolysent et précipitent sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou de sulfates métalliques hydrophiles (Fuerstenau *et al.*, 1985). La précipitation de ces hydroxydes métalliques hydrophiles à la surface des minéraux intervient en général sans distinction (Kitchener, 1984), ce qui entraîne la formation d'une barrière hydrophile à l'adsorption des collecteurs à la surface du minéral (Fornasiero et Ralston, 2006; Senior et Trahar, 1991). Selon Hoover (1980), les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont les cations les plus cités dans la littérature, formant des précipités empêchant une meilleure flottation. De ce fait, la précipitation de ces hydroxydes métalliques hydrophiles pourrait avoir pour effet, la réduction de l'hydrophobicité à la surface des minéraux, capable de compromettre l'attachement bulle-particule.

Par ailleurs, la présence de ces ions métalliques en solution peut influencer positivement la performance de la flottation, en abaissant le potentiel zêta des particules et des bulles et en comprimant la double couche électrique, entraînant ainsi une diminution de l'interaction répulsive, et donc favoriser l'attachement bulle-particule (Kurniawan *et al.*, 2011). La présence de cations métalliques tels que  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Na^+$  augmentent à la fois la stabilité des mousses et la viscosité de la pulpe, dû à une agrégation des particules qui est probablement liée à la neutralisation des espèces chargée négativement à la surface du minéral, réduisant ainsi la stabilité électrostatique (Farrokhpay et Zanin, 2012). Cain et Lee (1985) ont étudié la coalescence des bulles dans une solution de KCl, et ont trouvé que la stabilité du film augmentait en fonction de la concentration en sel, empêchant une coalescence des bulles.

Les inclusions minérales des phosphates observées à la loupe binoculaire et au microscope visible ont été confirmées au MEB. La silice constitue le principal minéral présent en inclusion dans les grains phosphatés ; on en trouve souvent plusieurs inclusions de 2 à 100  $\mu m$  dans un même grain de phosphate (**Figure 6.14**). La mise en place des inclusions siliceuses dans ces grains de phosphate semble être due à un remaniement mécanique suivi par une recristallisation de la silice en quartz microcristallins et en calcédoine dans un milieu marin où la sédimentation était riche en silice.

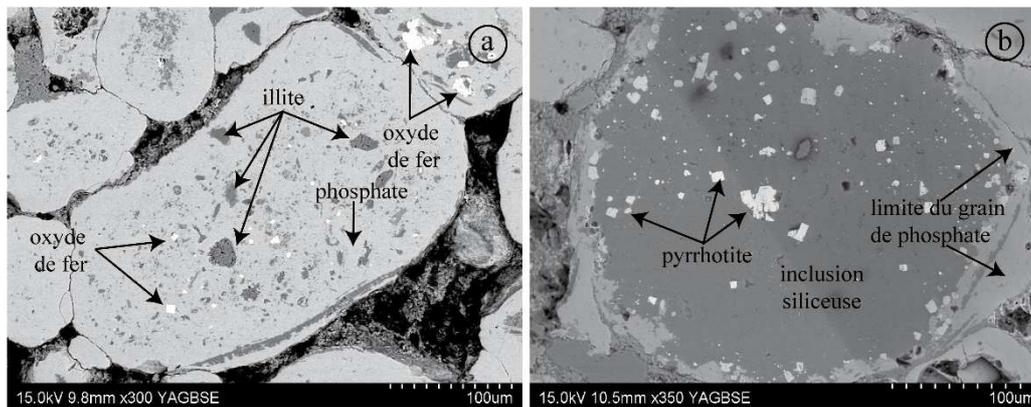
La libération des minéraux est une étape critique dans la production d'un concentré de bonne qualité à partir d'un minerai. La texture complexe de grains phosphatés à endogangue entraîne leur mauvaise libération physique lors des traitements préliminaires comme le concassage, le broyage. Pour libérer les éléments phosphatés dans ces grains à endogangue, un broyage plus accentué pourrait être effectué pour fragiliser davantage les grains phosphatés et faciliter ainsi la libération de l'endogangue de ces minerais. Cependant, un broyage plus intense produirait d'importantes quantités de particules fines, qui rendraient la séparation plus complexe et coûteuse. Martin *et al.* (1990) ont mis au point un procédé de séparation des grains de phosphate de leurs gangues (exogangue et endogangue). En effet, Martin et co-inventeurs (1990) ont trouvé qu'en sollicitant le minerai à une très forte pression, ses grains phosphatés d'une part, se désagglomèrent mieux de l'exogangue, et d'autre part, se brisent, ce qui se traduit par une libération de l'endogangue hors des grains qui facilite les étapes ultérieures du traitement.

Dans ce travail, un broyage ménagé par voie humide a été effectué pour séparer les grains de phosphate de leurs gangues (**cf. chapitre 2**).



**Figure 6.14 :** Photos MEB d'inclusions siliceuses dans les phosphates.

Des inclusions d'argiles précisément d'illite, d'oxyde de fer et de pyrrhotite en voie d'oxydation, illustrées dans les **figures 6.15** et **6.16** ont également été identifiées dans les grains phosphatés. Ces gisements de phosphate s'étant mis en place dans un milieu marin ouvert, renfermait probablement des argiles, des oxydes de fer et sulfures de fer (milieu réducteur) qui ont sédimenté en même temps que les grains de phosphate ou à des intervalles très proches.



**Figure 6.15 :** Inclusion d'illite et d'oxyde fer (a) et inclusion de pyrrhotite (b).

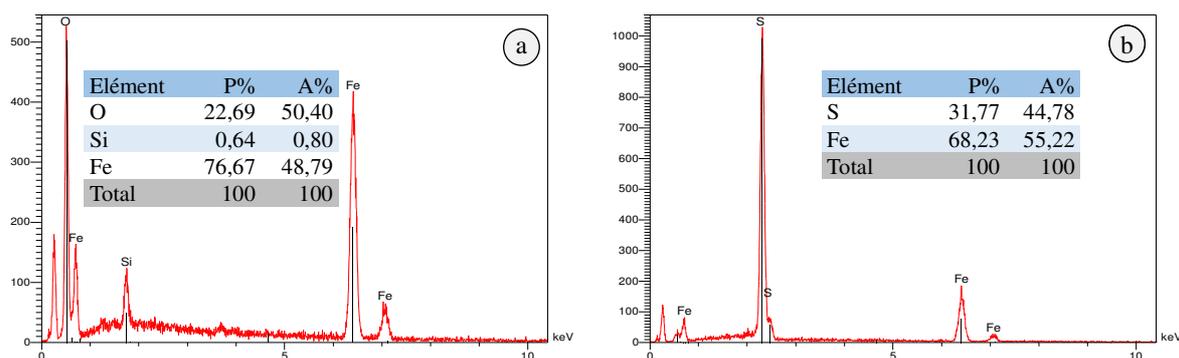


Figure 6.16 : Analyse EDS des inclusions d'oxyde de fer (a) et sulfure de fer (b).

Afin d'évaluer l'impact de ces inclusions sur la teneur  $P_2O_5$  des grains phosphatés, une cartographie de grains polyminéraux couplée à une analyse statistique a été réalisée à partir des photos prises au MEB.

L'analyse d'un grain de phosphate avec des inclusions siliceuses (Figures 6.17) a donné une proportion de 20% de silicates en moyenne, ce qui correspond au double de la valeur limite donnée par Dzombak et Morel (1990) pour qu'une inclusion modifie les propriétés superficielles du grain polyminéral. Toutefois, il faut noter que ces grains polyminéraux ne sont pas majoritaires parmi les grains phosphatés (< 7% en moyenne). Leur impact sur la teneur  $P_2O_5$  des grains phosphatés est aussi minimisé par le fait qu'ils sont très souvent entourés de grains ne renfermant pas d'inclusion.

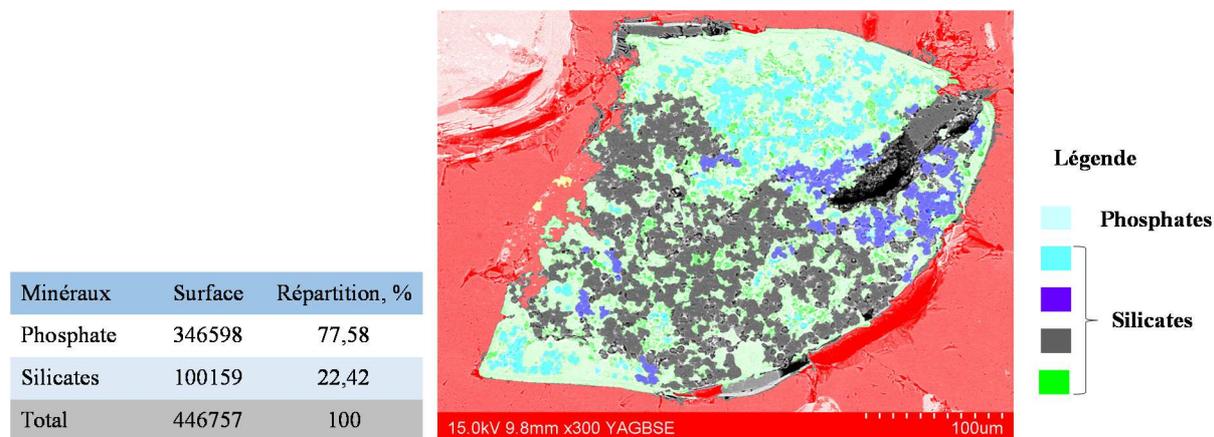
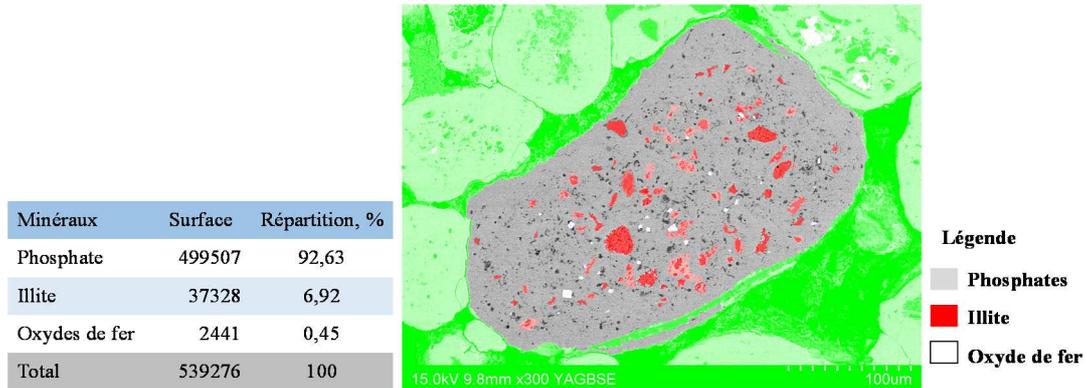


Figure 6.17 : Analyse d'image d'un grain de phosphate contaminé par des inclusions siliceuses.

Cependant, Baudet (1980) indique qu'une teneur plus basse en phosphate des inclusions phosphatées par rapport aux nodules, ainsi qu'une fissuration importante, font que les inclusions ont une faible densité, parfois inférieure à celle de la gangue, ce qui entraîne des pertes importantes en  $P_2O_5$  lors d'un traitement gravimétrique.

Par ailleurs, du fait de la relative faible densité du quartz (2,6) par rapport à celle de la fluorapatite (3 à 3,3), la densité des grains contaminés pourrait baisser et entraîner une perte en  $P_2O_5$  en cas de traitement gravimétrique.

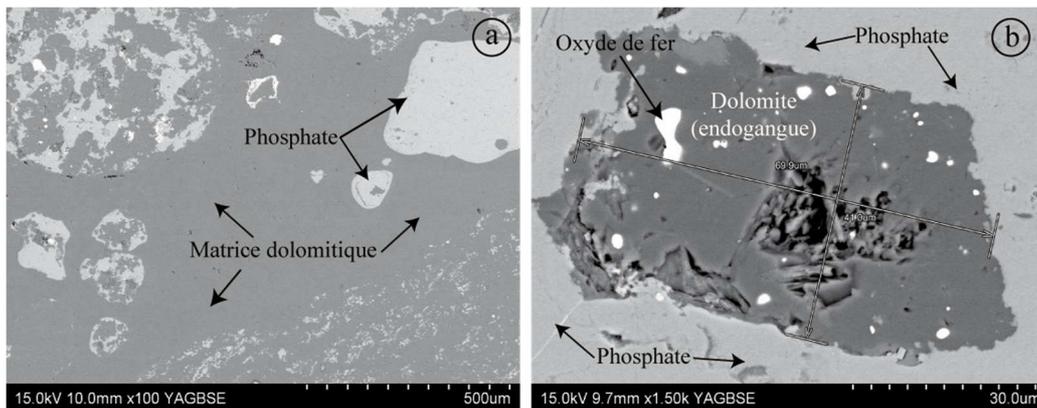
Pour les argiles et oxydes de fer, l'analyse a donné 1,7% d'illite, 13,6% de quartz et 0,6% d'oxyde de fer (**Figures 6.18**). L'hématitisation à l'intérieur des grains est limitée et représente moins de 1% dans les grains analysés. La proportion d'illite dans un grain peut par endroit atteindre 7%. Mais dans ces cas, la contamination concerne la majorité des grains de cette zone, contrairement aux contaminations par de la silice qui affecte le plus souvent des grains isolés. Les analyses ont aussi montré des contaminations par du sulfure de fer de l'ordre de 3% des grains contaminés.



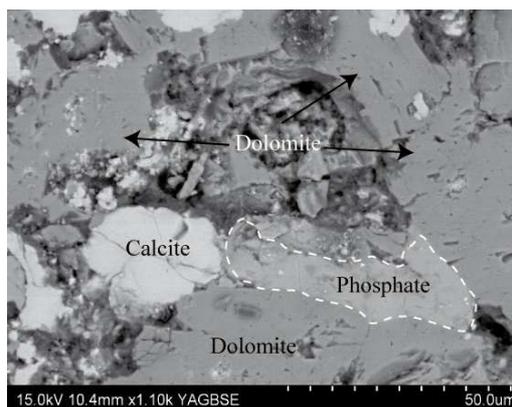
**Figure 6.18 :** Analyse d'image d'un grain de phosphate avec des inclusions d'argiles et d'oxyde de fer.

#### 6-2-2-3-2- La matrice dolomitique

Elle constitue le principal ciment entre les grains phosphatés et présente une texture dolosparitique, témoignant de la diagénèse. La dolomie se présente souvent en endogangue (**Figure 6.19**), et parfois associée à la calcite (**Figure 6.20**).

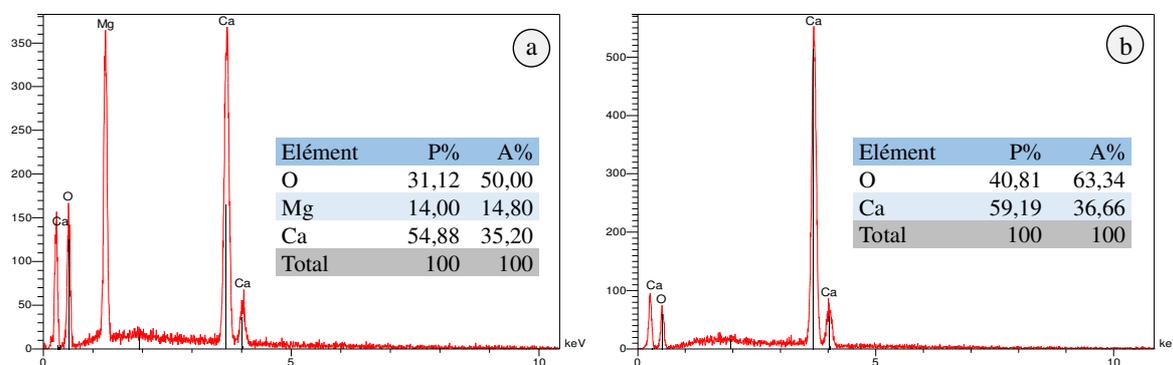


**Figure 6.19 :** Ciment dolomitique (a) et endogangue dolomitique (b).



**Figure 6.20** : Dolomie associée à la calcite.

La **figure 6.21** donne les spectres EDS de ces différentes gangues carbonatées.



**Figure 6.21** : Analyse EDS de la dolomie endogangue (a) et de la calcite (b).

La dolomie est souvent présente en inclusion dans la fluorapatite mais en bien moindre proportion par rapport à la silice. Cette gangue carbonatée qui est la principale porteuse de magnésium, pourrait rendre complexe la valorisation du phosphate par flottation et affecter la qualité du concentré phosphate en apportant plus de magnésium.

### 6-2-2-3-3- La matrice siliceuse

Composée essentiellement de quartz, la matrice siliceuse est moins abondante que la matrice dolomitique. Elle présente une texture microcristalline, souvent en remplissage des fractures (**Figure 6.22**). Des grains de composition alumino-silicate, proche de celle d'une zéolite, sont aussi souvent en remplissage des fractures. L'analyse EDS de ce minéral (**Figure 6.23**) le rapproche de la montesommaite qui a pour formule  $[(K,Na)_9Al_9Si_{23}O_{64} \cdot 10(H_2O)]$ . Les ions  $Na^+$  et  $K^+$  assurant un équilibre des charges et facilement lixiviables, peuvent se retrouver en solution et influencer les conditions de la flottation.

Quant à l'ion  $Al^{3+}$  présent dans l'octaèdre, sa lixiviation est plus difficile, et nécessite des conditions de pH plus acides ou des pH très basiques où Al sera plutôt sous forme de  $Al(OH)_4^-$  (Ciftci *et al.*, 2008).

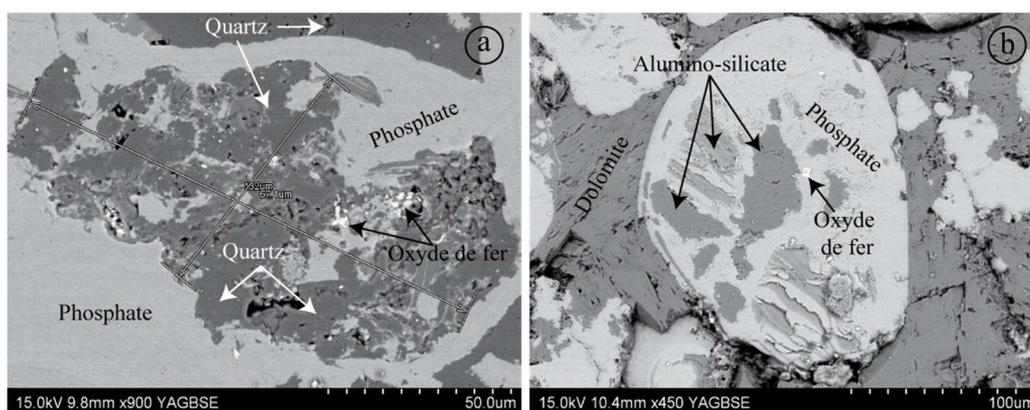


Figure 6.22 : Matrice silicatée remplissant des fractures.

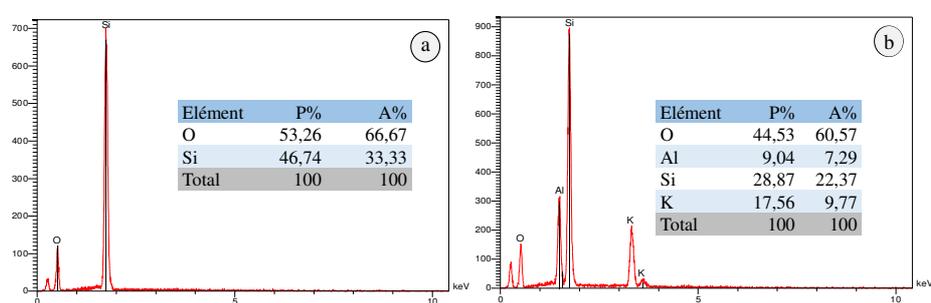


Figure 6.23 : Analyse EDS des gangues silicatées quartz (a) et  $K_9Al_7Si_{22}O_{60}$  (b).

#### 6-2-2-4- Analyse par Diffraction de Rayons X (DRX)

Dans le but de comprendre davantage la minéralogie du minerai, une analyse DRX a été effectuée sur l'échantillon composite. Les différents minéraux identifiés sont répertoriés dans le **tableau 6.4**.

Tableau 6.4 : Minéraux identifiés par diffraction des rayons X.

Famille	Minéraux	Formule chimique
Phosphates	Fluorapatite	$Ca_5(PO_4)_3F$
	Brushite	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Carbonates	Dolomite	$Ca, Mg(CO_3)_2$
	Calcite	$CaCO_3$
Silicates	Quartz	$SiO_2$
	Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
	Microcline	$KAlSi_3O_8$
Phyllosilicates	Illite	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$
Oxyde	Hématite	$Fe_2O_3$

La composition minéralogique du minerai est dominée par la fluorapatite, la dolomite et le quartz. La brushite comme deuxième minéral porteur de phosphore a été identifiée. La calcite, le microcline, la muscovite et l'hématite sont présents mais en phases minoritaires. Le pic DRX de la muscovite à environ

$2\theta = 10$  pourrait être aussi attribué à l'illite qui a bien été identifiée au MEB. Les diffractogrammes sont donnés dans l'**annexe 6.1**.

### **6-3- Approche de valorisation du minerai**

La caractérisation minéralogique a montré que la fluorapatite qui est le principal porteur du phosphore dans le minerai, est associée à une gangue carbonatée composée essentiellement de dolomie et d'une gangue siliceuse dominée par du quartz. A ces principaux minéraux s'ajoutent aussi d'autres minéraux accessoires, tels que la calcite, l'hématite, l'illite et la zéolite. La principale problématique liée au traitement de ce minerai s'est avérée au niveau de la séparation entre la fluorapatite et la dolomie, d'une part, et d'autre part l'élimination de l'endogangue siliceuse. En effet, comme déjà souligné dans le **chapitre 1**, les carbonates et les phosphates possèdent des propriétés superficielles similaires qui compliquent leur séparation par flottation.

La flottation a été employée pour traiter ce minerai dans le but de vérifier sur un minerai de phosphate naturel les hypothèses de séparation proposées dans les **chapitres 3, 4 et 5**, qui indiquent qu'un bon contraste de séparation peut être obtenu dans les conditions suivantes :

- ❖ utilisation de l'acide phosphorique comme modificateur de la fluorapatite ;
- ❖ conditionnement et flottation à pH compris entre 2,3 et 5 ;
- ❖ fixation de la durée du conditionnement à 3 minutes maximum.

#### **6-3-1- Détermination de la maille de libération par séparation densimétrique**

L'étude pétrographique (**paragraphe 6.2-2-3-1**) a montré que la maille de libération moyenne des grains de phosphate est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . Pour vérifier ce résultat et choisir la classe granulaire donnant la meilleure proportion de grains libérés, une séparation en liqueur dense a été réalisée sur les trois fractions granulaires suivantes : +1,41 mm ; [-1,41 mm ; +297  $\mu\text{m}$ ] et [-297  $\mu\text{m}$  ; +106  $\mu\text{m}$ ]. Les différences de densités moyennes de la fluorapatite par rapport à la dolomie, au quartz et à la calcite sont respectivement de l'ordre de 0,38 ; 0,53 et 0,48 ce qui est satisfaisant pour séparer la fluorapatite de ces minéraux en milieu dense.

Dans ce présent travail, la densité de partage de 2,85 a d'abord été utilisée pour séparer la fluorapatite des minéraux de gangue (dolomie, quartz et calcite), puis la densité de partage de 3, pour éliminer les minéraux de gangue résiduaire et obtenir un meilleur concentré phosphate. Selon la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  trois produits ont été obtenus : un stérile, un produit intermédiaire et un concentré renfermant chacun respectivement en moyenne 4,8%, 20,96% et 31,31% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les trois fractions granulaires analysées présentent des compositions granulo-chimiques assez similaires (**Tableau 6.5**), ce qui indique que la

maille de libération de la fluorapatite est assez large et comprend les trois fractions choisies. Toutefois, en tenant compte des observations au microscope visible où 80% des grains phosphatés étaient libérés à 100-200 µm, ainsi que de ces résultats de densimétrie, nous allons choisir la fraction [-297 ; +106 µm] comme la mieux libérée.

**Tableau 6.5** : Analyse granulo-chimique après séparation densimétrique en liqueur dense.

Echantillons	% poids	P2O5		SiO2		CaO		MgO		PAF, %
		T, %	R %	T, %	R %	T, %	R %	T, %	R %	
Tout venant		20,31		22,07		34,99		4,15		12,31
Granulo, +1,41 mm	36,19	20,98	37,38	21,67	35,54	35,16	36,37	3,82	33,31	11,89
Granulo, [-1,41 mm +297 µm]	34,81	20,9	35,82	23,94	37,76	34,7	34,52	3,42	28,69	10,69
Granulo, [-297 µm +106 µm]	16,38	23,2	18,72	19,49	14,47	37,77	17,69	3,04	12,00	10,03
Granulo, -106 µm	12,61	16,94	10,52	21,41	12,23	31,84	11,48	5,15	15,65	15,18
<b>Mélange reconstitué</b>	<b>100</b>	<b>20,81</b>	<b>100</b>	<b>22,07</b>	<b>100</b>	<b>34,87</b>	<b>100</b>	<b>3,72</b>	<b>100</b>	<b>11,95</b>
> 1,41 mm, Flottants, d=2,85	9,02	4,74	2,11	43,33	17,71	16,89	4,35	6,940	15,08	17,46
[-1,41 mm +297 µm], Flottants, d=2,85	9,5	4,65	2,18	53,98	23,24	15,19	4,12	5,490	12,57	14,67
[-297 µm +106 µm], Flottants, d=2,85	3,84	5,02	0,95	46,77	8,14	18,05	1,98	6,130	5,67	17,52
<b>Flottants d= 2,85</b>	<b>22,36</b>	<b>4,80</b>	<b>5,23</b>	<b>48,03</b>	<b>49,08</b>	<b>16,71</b>	<b>10,46</b>	<b>6,187</b>	<b>33,32</b>	<b>16,55</b>
> 1,41 mm, Fraction intermédiaire, 2,85-3	14,6	21,03	15,12	17,3	11,44	36,49	15,23	5,17	18,19	14,38
[-1,41 mm +297 µm], Fraction intermédiaire, 2,85-3	10,73	20,87	11,03	18,36	8,93	36,18	11,09	4,73	12,23	13,76
[-297 µm +106 µm], Fraction intermédiaire, 2,85-3	3,28	20,98	3,39	17,65	2,62	36,59	3,43	4,91	3,88	13,9
<b>Fraction intermédiaire 2,85-3</b>	<b>28,61</b>	<b>20,96</b>	<b>29,53</b>	<b>17,77</b>	<b>22,99</b>	<b>36,42</b>	<b>29,75</b>	<b>4,94</b>	<b>34,30</b>	<b>14,01</b>
> 1,41 mm, Plongeants, d=3	12,55	30,83	19,05	9,99	5,681	45,33	16,26	1,19	3,60	6,11
[-1,41 mm +297 µm], Plongeants, d=3	14,48	31,3	22,32	6,69	4,389	45,34	18,76	1,06	3,70	5,82
[-297 µm +106 µm], Plongeants, d=3	9,14	31,79	14,31	8,95	3,707	45,72	11,94	0,97	2,14	5,89
<b>Plongéant d= 3</b>	<b>36,17</b>	<b>31,31</b>	<b>55,67</b>	<b>8,54</b>	<b>13,777</b>	<b>45,46</b>	<b>46,96</b>	<b>1,07</b>	<b>9,43</b>	<b>17,82</b>

T : Teneur ; R : Récupération ; PAF : Perte au Feu.

Compte tenu de cette bonne séparation, la séparation densimétrique peut être considérée comme une étape de préconcentration. Baudet (1980) a obtenu par séparation densimétrique un préconcentré phosphate de 23-25% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec 47 à 68% de récupération à partir de minerai composite du Dinantien des Pyrénées titrant à 7,1-8,3% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 6.3-2- Flottation du minerai

Les essais de flottation ont été effectués dans une cellule de flottation mécanique de type Agitair LA-500 de capacité 1,7 litre. En fonction de l'ordre de flottation de la fluorapatite par rapport aux carbonates et aux silicates, trois flowsheets ont été expérimentés :

- ❖ flottation des carbonates suivie par la flottation de la fluorapatite et les silicates laissés en fond de cellule (flowsheet 1) ;
- ❖ flottation des carbonates suivie par la flottation des silicates puis de la fluorapatite (flowsheet 2) ;
- ❖ flottation des silicates suivie par la flottation des carbonates puis de la fluorapatite (flowsheet 3).

#### 6-3-2-1- Choix de la classe granulaire de flottation

La taille des particules minérales joue un rôle important dans les différents processus qui conduisent à la flottation d'une particule (Ata et Jameson, 2013; Bazin et Proulx, 2001; Santana *et al.*, 2008). Ainsi, dans le but de choisir une classe granulaire permettant une meilleure séparation entre la fluorapatite et

la gangue, des tests de broyages comparatifs de différentes durées ont été effectués sur le minerai de diamètre inférieur à 4 mm.

Les tests de broyage ont été effectués dans un broyeur à boulets en acier sur une pulpe à 66% solide avec une charge broyante de 90% dont la répartition en fonction des dimensions des boulets est donnée dans le **tableau 6.6**. Les durées à chaque étape de broyage et par test sont indiquées dans le **tableau 6.7**.

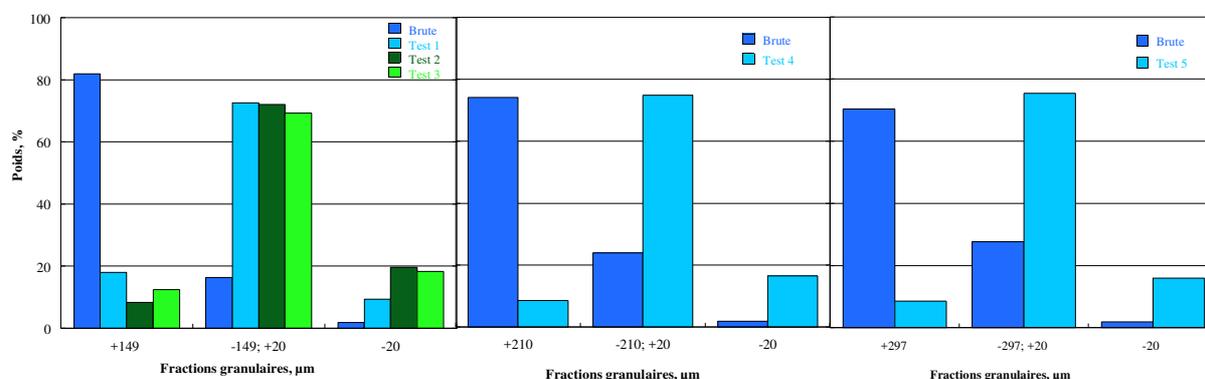
**Tableau 6.6** : Distribution des boulets dans la charge broyante.

Dimensions boulets, mm	15 – 20	25 – 35	> 40
Répartition	1/4	1/2	1/4

**Tableau 6.7** : Différentes durées de broyage et coupures granulaires par test.

N° test	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Durée 1 <sup>er</sup> broyage, minute	10	10	8	8	7
Durée 2 <sup>ème</sup> broyage, minute	-	5	5	5	5
Coupures après broyages 1 et 2, µm	-149 ; +20	-149 ; +20	-149 ; +20	-210 ; +20	-297 ; +20

Les distributions granulaires après broyage montrent des taux d'augmentation de 56,3%, 50,8% et 47,7% respectivement pour les fractions granulaires [-149 ; +20] µm, [-210 ; +20] µm, [-297 ; +20] µm (**Figure 6.24**).



**Figure 6.24** : Distribution granulaire après différentes durées de broyage.

La plus petite quantité en particules fines a été produite par le test 1 avec 9,4%, soit 7,5% de plus par rapport aux fines primaires. Les tests 2 à 5 ont produit des quantités de fines comprises entre 16 et 19,6%, soit des taux d'augmentation allant de 14,1% à 17,7% par rapport aux fines primaires. Au regard de ces résultats, le test 1 semble le plus approprié pour la préparation mécanique du minerai pour la flottation, mais avec 18% de fraction supérieure à 149 µm, nous avons plutôt choisi le test 3 pour les coupures à [-149 ; +20] µm et les tests 4 et 5 pour les coupures à [-210 ; +20] µm et à [-297 ; +20] µm respectivement.

Les courbes de distributions granulaires sont données dans **l'annexe 6.2**. Ces tests ont aussi permis d'observer l'influence du broyage sur la production des fines, dont la proportion doit être la plus faible possible pour éviter une consommation importante de réactifs.

#### **6-3-2-2- Flottation des carbonates suivie par la flottation de la fluorapatite et les silicates laissés en fond de cellule (Flowsheet 1)**

Ce premier flowsheet est constitué de deux étapes de flottation anionique, flottation des carbonates suivie par celle des phosphates (**Figure 6.25**). En se fondant sur les résultats des **chapitres 4 et 5**, cinq essais de flottation ont été réalisés en variant de 2 à 5 le pH de conditionnement et de flottation durant la première étape du flowsheet consacrée à la flottation des carbonates. La seconde partie du flowsheet (flottation des phosphates) a été réalisée selon les mêmes conditions (concentration en réactifs, durée de conditionnement et de flottation) pour les cinq essais de flottation.

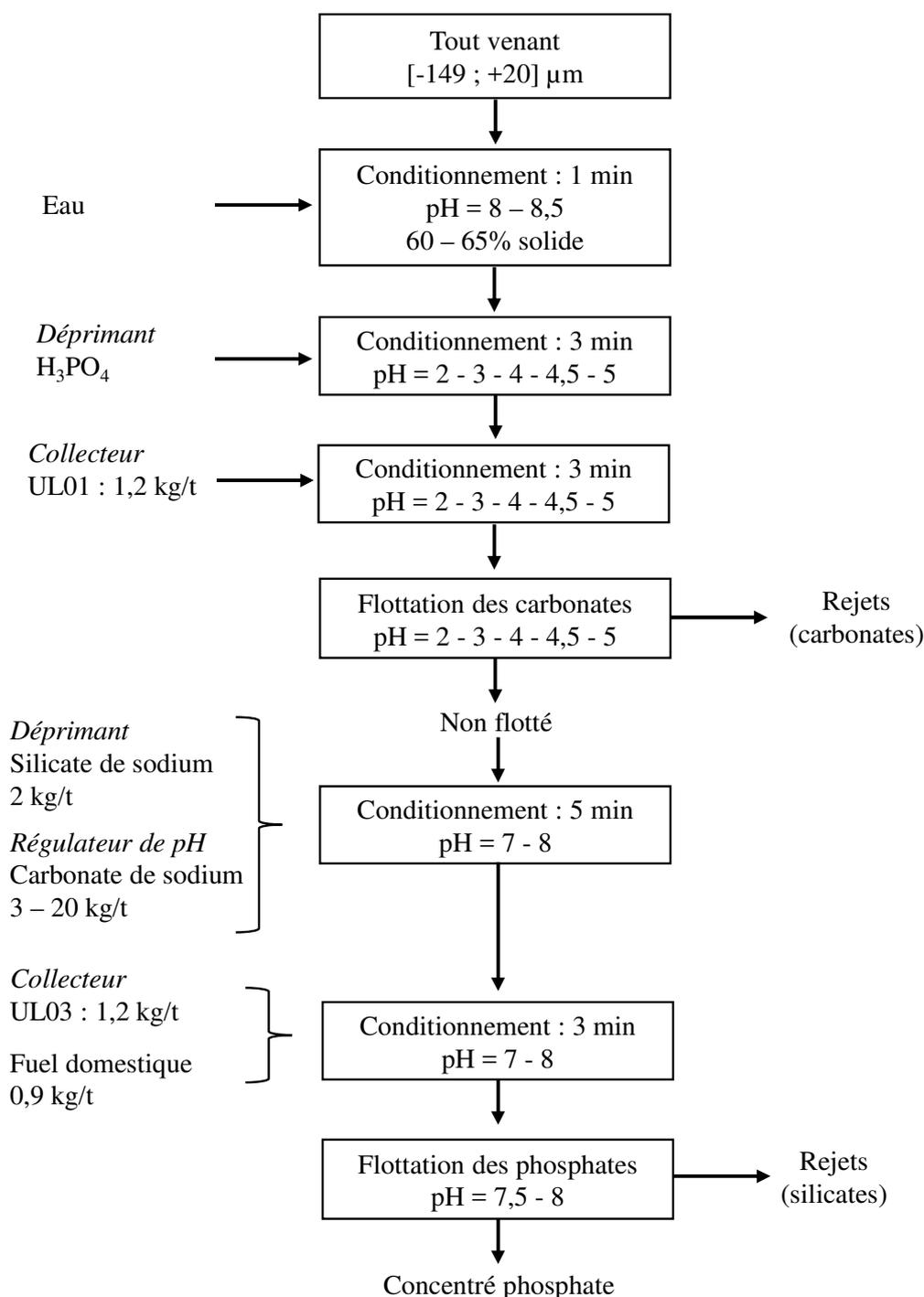
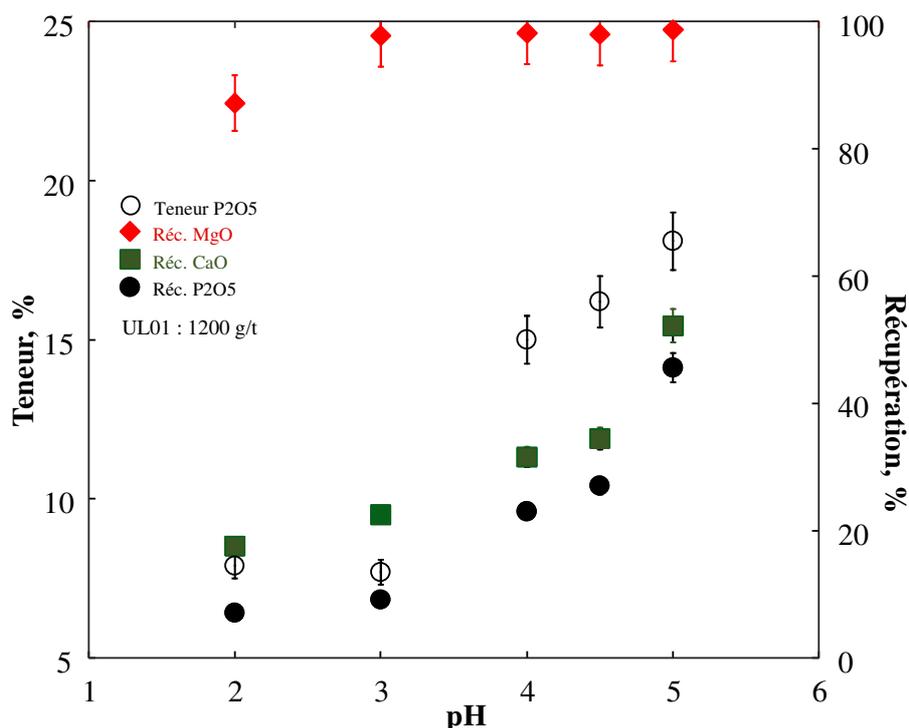


Figure 6.25 : Flottation carbonates-phosphates (flowsheet 1).

### 6-3-2-2-1- Dépression de la fluorapatite et flottation des carbonates

La fluorapatite a été déprimée en ajoutant de l'acide phosphorique jusqu'à un pH acide allant de 2 à 5. En effet, après les conditionnements du minerai avec l'acide phosphorique, puis avec le collecteur UL01 (mélange d'acides gras, cf. chapitre 2), de trois minutes chacun, les carbonates ont été flottés au même pH acide auquel les conditionnements ont été effectués.

En variant de 2 à 5 le pH de dépression de la fluorapatite et de flottation des carbonates, on remarque une augmentation du taux de récupération en carbonates en fonction du pH (**Figure 6.26**). Avec 1200 g/t de UL01 utilisés dans chaque essai, le taux de récupération en MgO varie de 87,2 à 98,7% et celui en CaO de 17,6 à 52,6% en fonction du pH. Cette récupération élevée en MgO indique une bonne sélectivité de la dolomite, le carbonate dominant et le principal porteur de magnésium, qui est un pénalisant dans le concentré phosphate. Par ailleurs, l'analyse des carbonates flottés a montré qu'en augmentant le pH, le taux de récupération en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varie de 7 jusqu'à 46% avec une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comprise entre 8 et 18%.



**Figure 6.26** : Rendement en MgO et CaO dans les carbonates flottés et teneur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contenue en fonction du pH et à partir du flowsheet 1 (*ordre de flottation : carbonates-phosphates*).

A pH acide (pH < 5) la charge globale de surface des carbonates est positive, et celle de la fluorapatite bien que négative est occupée par des espèces chargées positivement (Ca<sup>2+</sup>, CaOH<sup>+</sup>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CaF<sup>+</sup>) (Somasundaran *et al.*, 1985). Par conséquent, carbonates et fluorapatite sont tous les deux disposés à adsorber les collecteurs anioniques dans ces conditions, ce qui impliquerait une absence de sélectivité. Mais comme indiqué dans les **chapitres 4 et 5**, à pH compris entre 2 et 5 la surface de la fluorapatite se convertit en calcite, et dans ces mêmes conditions, la réaction entre la calcite et l'acide phosphorique donne de la brushite. Cette dernière précipite à la surface de la fluorapatite et la rend hydrophile en formant une couche passive plus stable que la fluorapatite. Somasundaran *et al.* (1985) ont indiqué qu'à pH acide, la monétite et la brushite sont plus stables (moins solubles) que l'hydroxyapatite. Les auteurs évoquent également la précipitation de la monétite à la surface de l'hydroxyapatite à pH 4,8. Ainsi, la stabilité des phosphates de calcium néoformés assure une meilleure

passivité à la surface de la fluorapatite. Dans cette étude (**cf. chapitre 3**), la présence de la brushite à la surface de la calcite a été observée. Quant aux carbonates, la mise en place d'une double couche électrique composée de cations métalliques issus la dissolution des minéraux et les dimères venus de la dissociation de l'acide gras vont former un complexe « carbonate-collecteur » hydrophobe et entraîner la flottation des carbonates.

L'efficacité de dépression par le  $H_3PO_4$  sur la fluorapatite pourrait être évaluée en fonction du taux de récupération en carbonates et de la teneur en  $P_2O_5$  contenue. En tenant compte de ce mode d'analyse, le plus grand contraste de séparation se trouve à pH 3. L'essai à pH 3 donne 95,3% de récupération en MgO avec 7,7% de  $P_2O_5$  (plus faible teneur en  $P_2O_5$ ) et 9,2% de récupération en  $P_2O_5$ . Bien que les taux de récupération en MgO soient plus élevés à partir de pH 4, les proportions en  $P_2O_5$  contenues dans ces carbonates flottés sont plus importantes que celles obtenues dans les carbonates flottés à pH 3. En effet, à partir de pH 4, les carbonates flottés donnent des teneurs en  $P_2O_5$  variant entre 15 et 18 %, et les récupérations en  $P_2O_5$  entre 23 et 46%. [Moudgil et Ince \(1988\)](#) ont effectué par flottation la séparation entre dolomite et apatite de pH 2,5 à 9, et ont obtenu le meilleur contraste de séparation à pH 3.

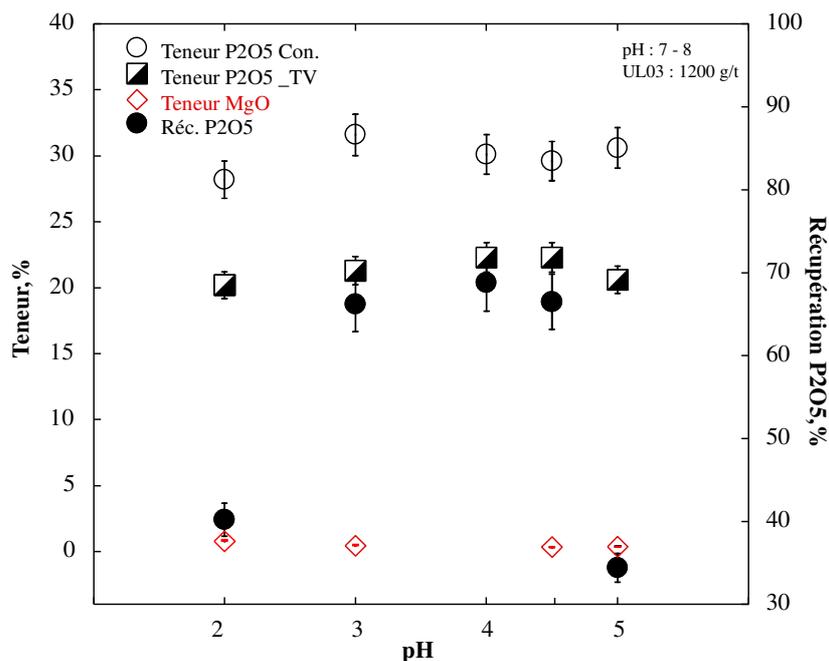
La baisse de la sélectivité entre les carbonates et la fluorapatite au-delà de pH 3, peut être due à une diminution de la stabilité de phosphate calcique qui passive la surface de la fluorapatite. L'analyse par spectroscopie Raman (**cf. chapitre 4**) a montré une cyclicité dans la précipitation des phosphates de calcium à la surface de la fluorapatite, avec une meilleure stabilité aux valeurs de pH comprises entre 6,4-7 et entre 1,5-2,5. [Elliott \(1994\)](#) indique que les produits de solubilité de la brushite et de la monéite, toutes deux des phosphates de calcium, sont des fonctions paraboliques de pH ayant leur minimum aux environs de pH 5. Ainsi, à pH légèrement acide ces phosphates de calcium sont plus stables. En outre, une augmentation de la densité en cations sur la surface de la fluorapatite, liée à l'élévation du pH peut favoriser une adsorption des collecteurs anioniques à sa surface, et entraîner une baisse de la sélectivité entre carbonates et phosphates. A pH < 9 la calcite présente une charge globale positive, tandis que la fluorapatite a une charge globale négative, bien que sa surface comporte plusieurs espèces chargées positivement (e.g.  $Ca^{2+}$ ,  $CaOH^+$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $CaF^+$ ,  $CaOH_2^+$ ) ([Perrone et al., 2002](#); [Somasundaran et al., 1985](#)).

#### **6-3-2-2-2- Flottation de la fluorapatite**

Dans cette seconde partie du flowsheet, les mêmes réactifs avec les mêmes concentrations ont été utilisés dans les cinq essais réalisés. L'objectif étant d'analyser l'influence de la première partie du flowsheet (flottation des carbonates de pH 2 à 5) sur la flottation de la fluorapatite. Ainsi, les silicates ont d'abord été déprimés avec du silicate de sodium (2000 g/t) avant la flottation de la fluorapatite à pH 7,5–8 avec du UL03 (1200 g/t) (mélange d'acides gras, **cf. chapitre 2**). Du fuel domestique (900-1000 g/t) a été ajouté comme co-collecteur au collecteur principal UL03 pour améliorer la flottation de la fluorapatite

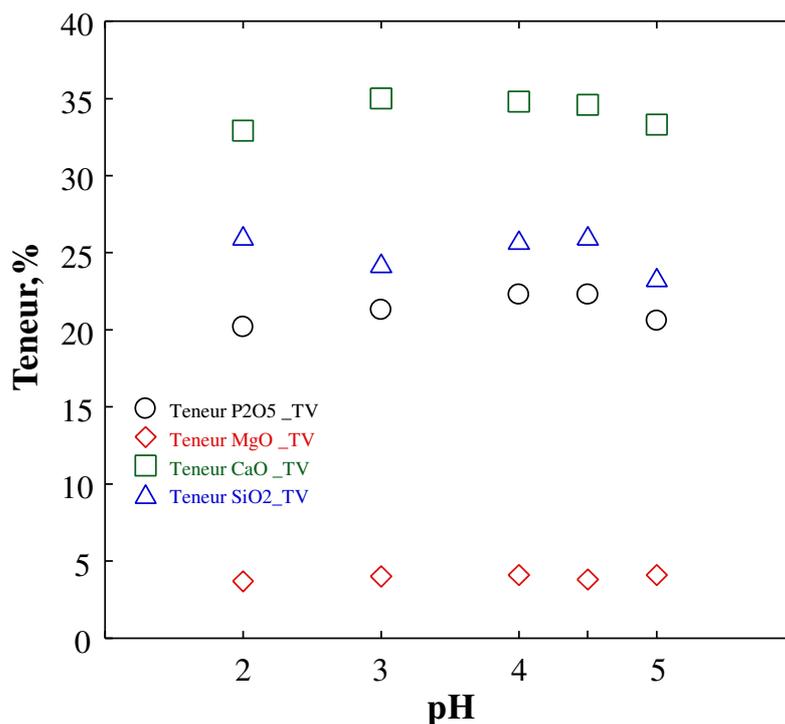
et plus précisément celle des particules grossières. Compte tenu des taux de récupération importants en carbonates obtenus dans la première partie du flowsheet, aucune étape de dépression des carbonates n'a donc été mise en œuvre.

Les taux de récupération et les teneurs en  $P_2O_5$  des concentrés phosphates obtenus montrent des évolutions en fonction du pH utilisé lors de la flottation des carbonates dans la première étape. La **fig. 6.27** donne l'évolution de la récupération en  $P_2O_5$  en fonction du pH ainsi que la teneur en MgO contenue.



**Figure 6.27** : Teneur et rendement en  $P_2O_5$  des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 1 (ordre de flottation : carbonates-phosphates).

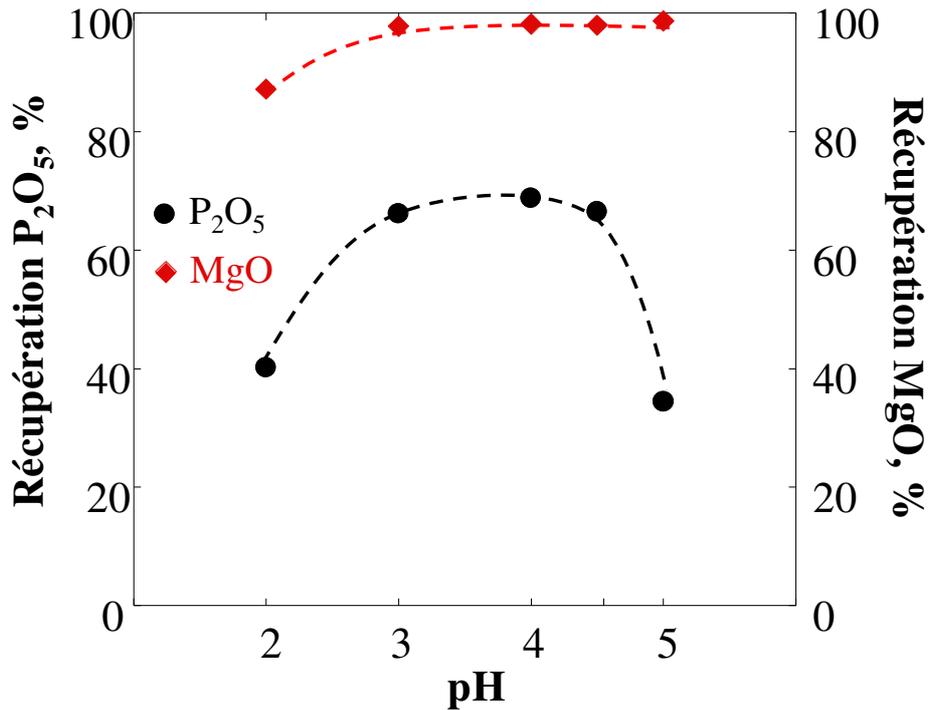
La récupération en  $P_2O_5$  augmente de 40,2 à 66,7% pour les essais effectués de pH 2 à 4,5, puis diminue à 34,4% à pH 5, soit 32,3% de moins après une variation du pH de l'ordre de 0,5. La teneur en  $P_2O_5$  dans ces concentrés phosphates évolue sensiblement de 28,2 à 31,6% en variant le pH de 2 à 3, ensuite baisse à 29,6% à pH 5. Les teneurs en MgO dans les concentrés phosphates varient de 1,4 à 0,34% de pH 2 à 5. La teneur 1,4% en MgO a été analysée dans le concentré de l'essai réalisé à pH 2, correspondant au plus faible taux de récupération en carbonates. Le meilleur concentré est celui obtenu à pH 4 avec une teneur et une récupération en  $P_2O_5$  de 31,6% et 66,2% respectivement, et 0,34% de MgO. Les bilans de matières des essais de flottation effectués aux différents pH sont proches (**Figure 6.28**), ce qui indique un bon échantillonnage ou une bonne homogénéité du minerai à l'alimentation de la cellule de flottation.



**Figure 6.28** : Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 1.  
(ordre de flottation : carbonates-phosphates).

Houot (1982) cite les travaux de Ratobylskaya *et al.*, 1975, qui ont valorisé par la flottation inverse un minerai de phosphate de Karatau à gangue essentiellement carbonatée. Les carbonates ont été flottés avec de l'acide gras. L'acide phosphorique et le silicate de sodium ont été utilisés comme déprimants des phosphates et silicates respectivement. Le concentré obtenu contenait 28% de  $P_2O_5$  avec un rendement de 75% et 1,3% de MgO à partir d'un tout venant de 22% de  $P_2O_5$  et 3% MgO. Ce qui est un concentré comparable à celui obtenu à partir du premier flowsheet testé.

Les résultats de flottation obtenus à partir de ce premier flowsheet indiquent que le pH de flottation des carbonates influence la teneur et le rendement en  $P_2O_5$  du concentré phosphate (**Figure 6.29**). Le meilleur concentré phosphate a été obtenu à pH 4. Comme observé dans les **chapitres 4 et 5**, à pH 4, le carbonate de calcium qui apparaît à la surface de la fluorapatite est transformé en phosphate de calcium et se précipite à la surface de la fluorapatite, la rendant hydrophile et empêchant également l'adsorption des collecteurs.



**Figure 6.29** : Evolution des rendements P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO et SiO<sub>2</sub> dans les 3 produits flottés du flowsheet 1. (ordre de flottation : carbonates-phosphates).

### 6-3-2-3- Flottation des carbonates suivie par la flottation des silicates et de la fluorapatite (Flowsheet 2)

Ce deuxième flowsheet comprend trois étapes de flottation dont deux flottations inverses (**Figure 6.30**), contrairement au premier flowsheet qui ne comportait que deux étapes de flottation (carbonates puis phosphates) et aucune flottation des silicates. Les propriétés superficielles des silicates diffèrent beaucoup de celles des carbonates et des phosphates, ce qui facilite leur séparation des phosphates. Ainsi, pour observer si l'élimination des silicates, avant la flottation de la fluorapatite, peut avoir un impact sur le concentré final, ce deuxième flowsheet a été expérimenté.

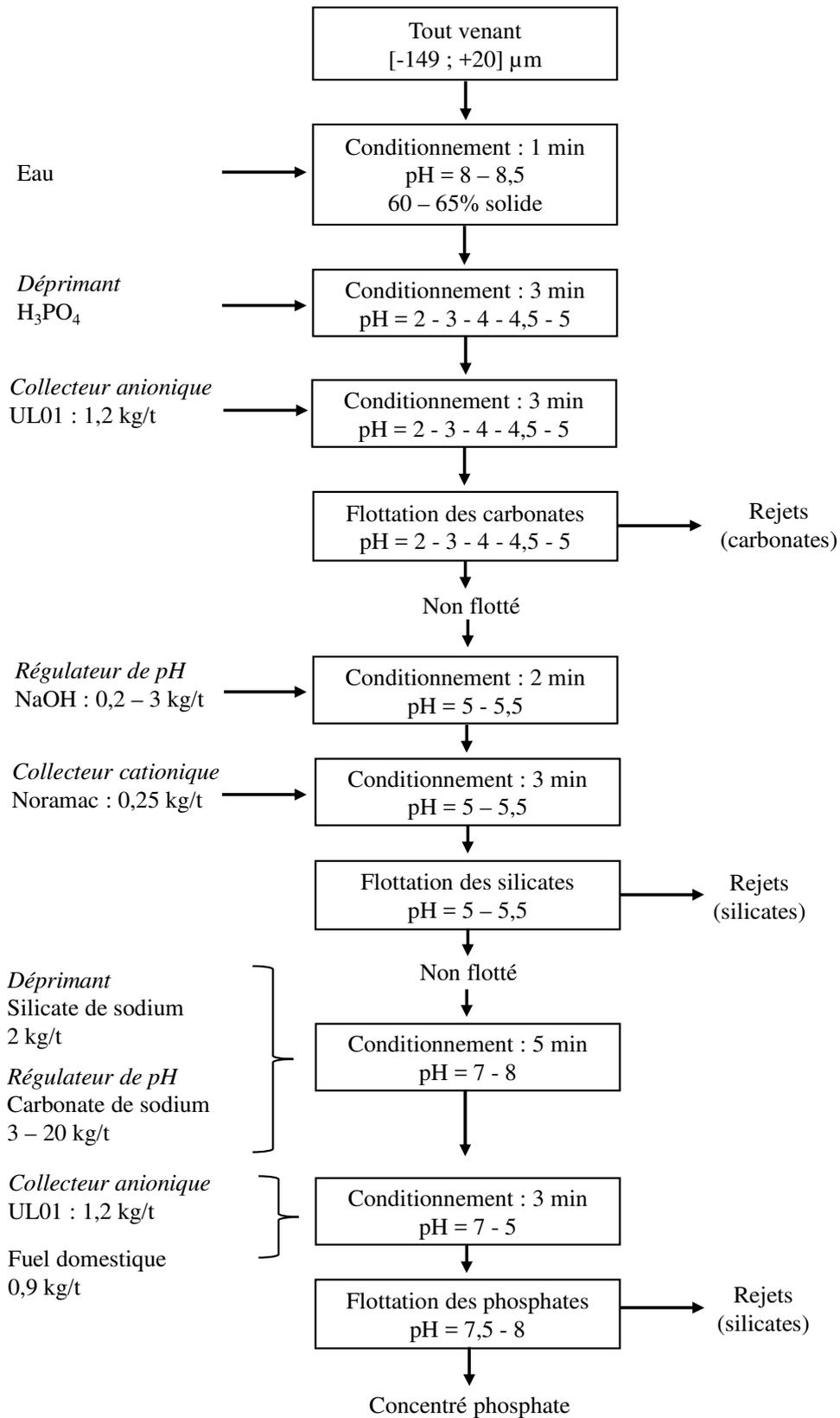
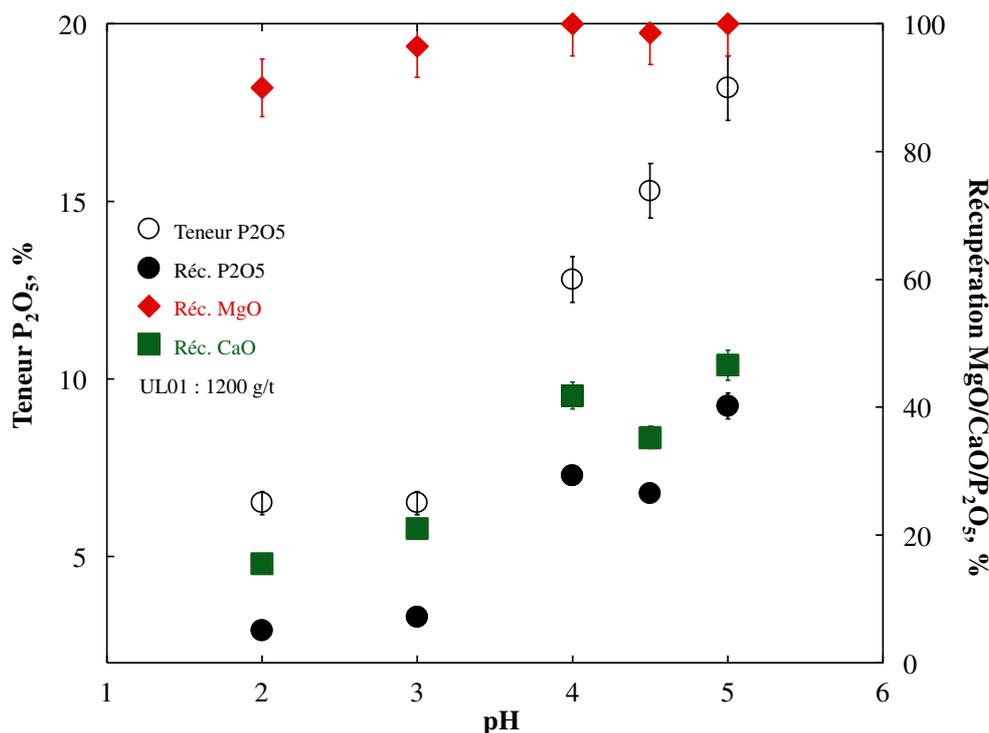


Figure 6.30 : Schéma de flottation carbonates-silicates-phosphates (flowsheet 2).

### 6-3-2-3-1- Flottation des carbonates

Les carbonates ont été flottés dans les conditions similaires à celles du premier flowsheet (**Figure 6.25**). Les taux de récupération en carbonates et en  $P_2O_5$  contenu (6,5-18,2%) augmentent en fonction du pH, comme observé dans la première partie du premier flowsheet. En effet, le rendement en MgO varie de 90 à près de 100% en augmentant le pH de 2 à 5. La teneur en  $P_2O_5$  dans les carbonates flottés à pH 2 et 3 est plus faible et égale à 6, et cette teneur varie de 13 à 18% de pH 4 à 5 (**Figure 6.31**). Les rendements en  $P_2O_5$  correspondants sont plus bas à pH 2 et 3 et inférieurs à 7%, en revanche, ils évoluent de 20 à 40% aux pH moins acides (de 4 à 5).



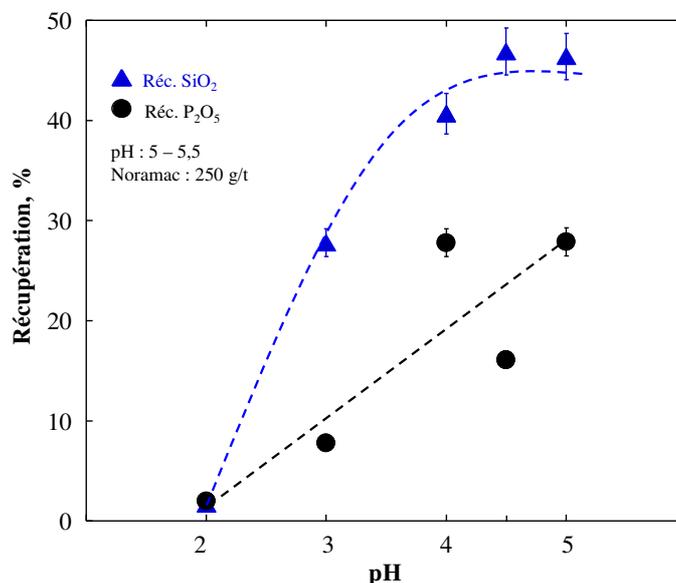
**Figure 6.31:** Rendement en MgO et CaO dans les carbonates flottés et teneur  $P_2O_5$  contenue en fonction du pH à partir du flowsheet 2 (ordre de flottation : carbonates-silicates-phosphates).

Ces résultats, assez comparables à ceux obtenus dans le premier flowsheet, nous indiquent davantage une bonne sélectivité des carbonates lorsqu'ils sont flottés avant les autres minéraux (silicates et fluorapatite) et une répétabilité des résultats. Le meilleur contraste de séparation a été obtenu à pH 3 avec 96,5% MgO flottés contenant 6,5% de  $P_2O_5$  pour une récupération de 7,2%.

### 6-3-2-3-2- Flottation des silicates

La flottation des silicates a été ensuite réalisée à des pH compris entre 5 et 5,5 avec du Noramac (0,25 kg/t), collecteur cationique à base d'amines. L'acide phosphorique a été employé à la fois pour déprimer la fluorapatite et maintenir le pH entre 5 et 5,5. Les essais effectués ont montré des taux de récupération en silicates de 2 à 46%, soit 44% de plus (**Figure 6.32**). Les teneurs en  $SiO_2$  sont comprises entre 22 à

57%. La teneur en  $P_2O_5$  dans les silicates flottés est relativement importante et comprise entre 13 et 24% avec une récupération de 2 à 28% en fonction du pH (pH de flottation des carbonates dans la première partie du flowsheet).



**Figure 6.32** : Taux de récupération en SiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les silicates flottés (flowsheet 2).  
(ordre de flottation : carbonates-silicates-phosphates).

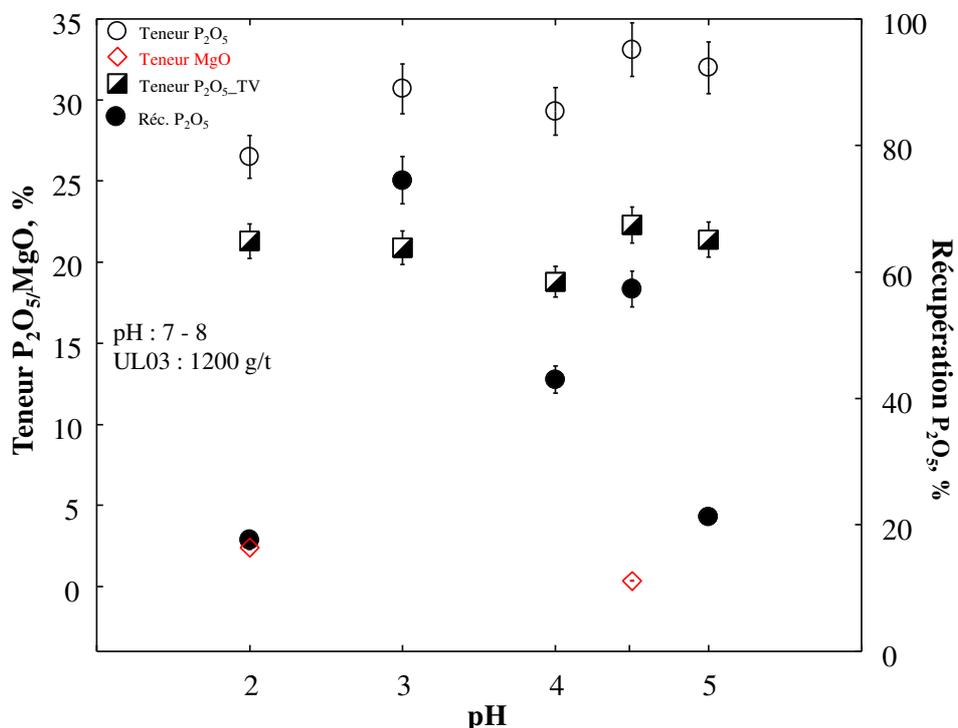
A pH compris entre 4,5 et 6, la surface de la fluorapatite est chargée positivement (Somasundaran *et al.*, 1985), donc le collecteur cationique ne peut pas s'adsorber à sa surface. Une explication possible concernant la présence du  $P_2O_5$  dans ces silicates flottés avec un collecteur cationique, est un entraînement mécanique lié aux inclusions siliceuses dans la fluorapatite. En effet, comme déjà évoqué dans la partie introductive de ce chapitre, le comportement en flottation d'un minéral peut être influencé par des inclusions. Duverger (2013) a observé le même phénomène d'entraînement mécanique de la palygorskite en flottant de la carnotite avec de l'Aero 6493. L'auteur explique cette flottation de la palygorskite par un taux d'inclusion de 45% de carnotite dans sa texture. Enfin, Filippov *et al.* (2012) indiquent que les inclusions sous microniques des silicates dans les grains d'apatite peuvent aussi changer la charge globale de surface et entraîner une flottation des grains composites avec les amines due à l'adsorption par le mécanisme électrostatique.

Par ailleurs, il faut aussi noter que le collecteur anionique ajouté dans la première étape, et susceptible de s'adsorber aux particules de fluorapatite "semi-incluses" dans les silicates peut aussi contribuer à augmenter la teneur et le taux de récupération du  $P_2O_5$  dans les silicates flottés.

### 6-3-2-3-3- Flottation de la fluorapatite

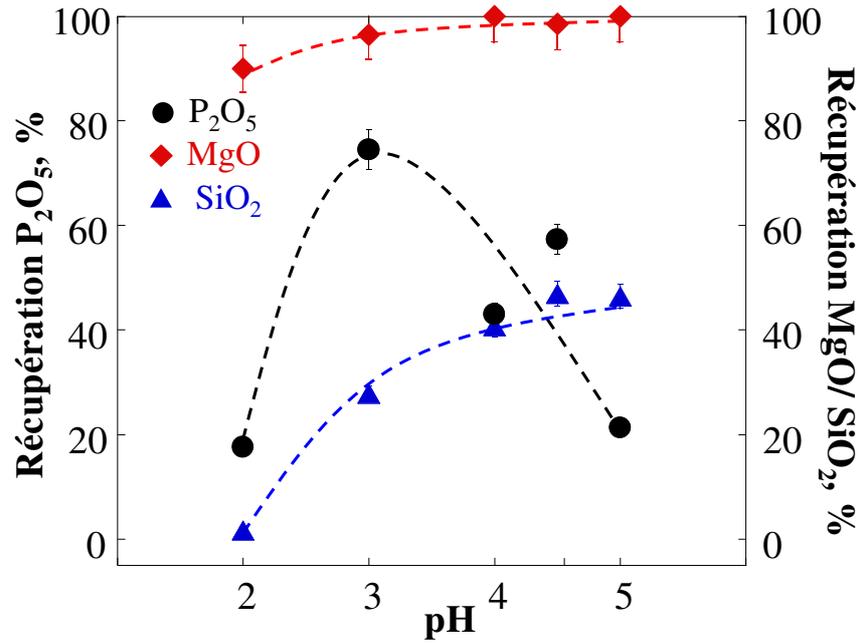
Les concentrés phosphate obtenus (3<sup>ème</sup> étape du flowsheet 2, Figure 6.30) après flottation des silicates ont donné des teneurs  $P_2O_5$  allant de 26 à 33% et des taux de récupérations compris entre 18 et 74%

(Figure 6.33). La teneur en MgO dans le concentré phosphate était de 2% à pH 2 et 0,3% à pH 4,5. Le meilleur concentré a été obtenu à pH 3 avec une teneur et un rendement en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 31 et 74% respectivement.



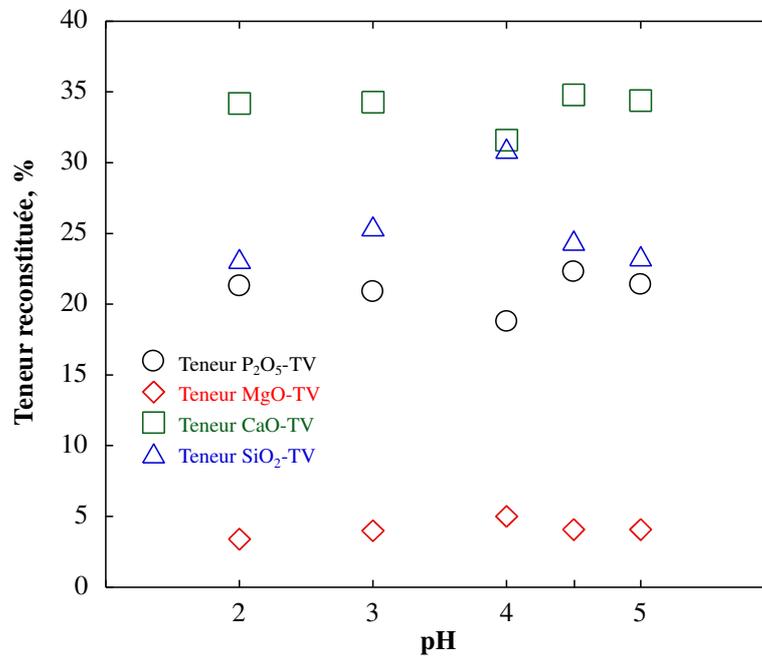
**Figure 6.33 :** Teneur et rendement en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 2. (ordre de flottation : carbonates-silicates-phosphates).

La comparaison des taux de récupération en carbonates, en silicates et en phosphates en fonction du pH, montre que les proportions en carbonates et silicates flottés augmentent avec le pH, tandis que celles en phosphate croissent de pH 2 à 3 puis diminuent considérablement aux pH moins acides (Figure 6.33). La figure 6.34 nous indique également que pour obtenir un meilleur concentré phosphate à partir de ce minerai, il faudrait éliminer plus de carbonates (au moins 96%) que de silicates. Ceci peut s'expliquer par l'abondance de la gangue carbonatée.



**Figure 6.34 :** Evolution des rendements P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO et SiO<sub>2</sub> dans les 3 produits flottés du flowsheet 2. (ordre de flottation : carbonates-silicates-phosphates).

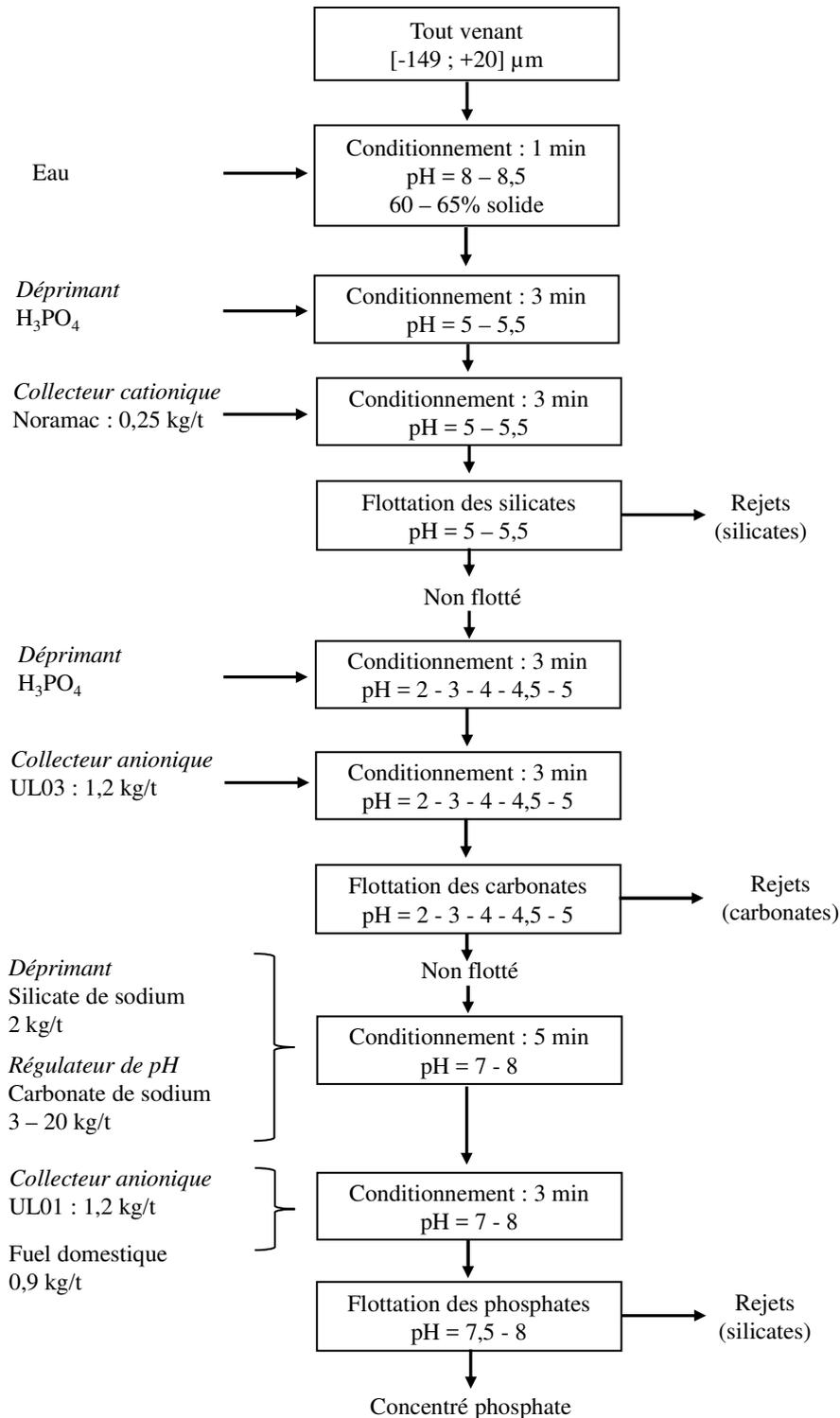
Comme observé dans le premier flowsheet, les bilans matières des différents essais sont comparables, ce qui est attendu car la composition du minerai est la même dans chaque essai de flottation (**Figure 6.35**).



**Figure 6.35 :** Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 2 (ordre de flottation : carbonates-silicates-phosphates).

**6-3-2-4- Flottation des silicates suivie par la flottation des carbonates puis de la fluorapatite (Flowsheet 3)**

Le troisième flowsheet expérimenté (Figure 6.36) comprend une double flottation inverse des silicates puis des carbonates avant la flottation directe de la fluorapatite à pH basique.

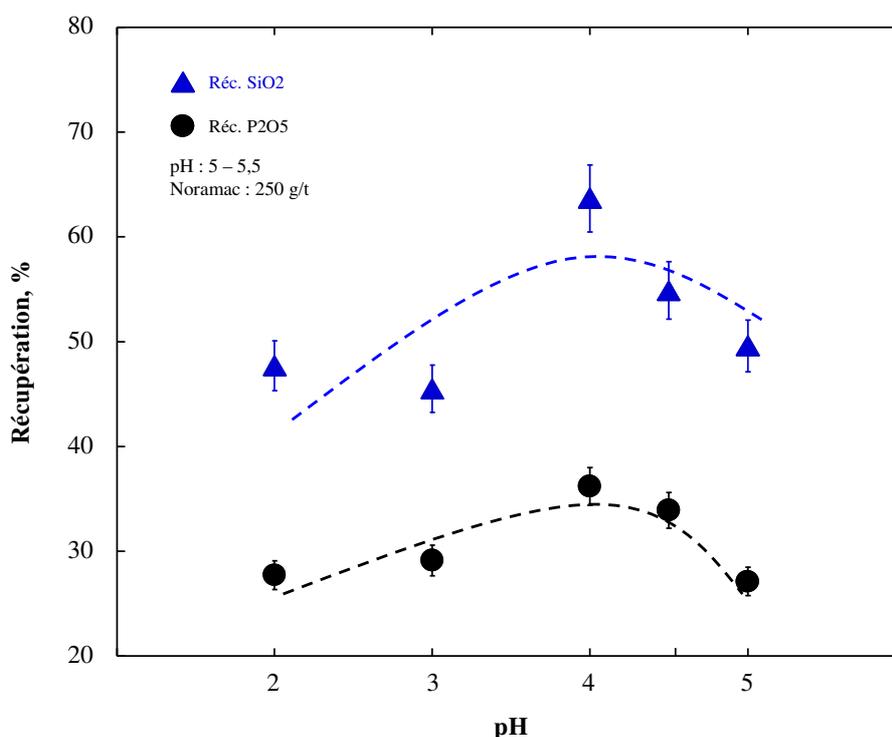


**Figure 6.36 :** Schéma de flottation silicates-carbonates-phosphates (flowsheet 3).

Ce flowsheet comparable au procédé « Reverse Grago », mis au point par Yu et Zhang en 1999, comprend une étape supplémentaire pour la flottation des carbonates. En plus, contrairement aux procédés « Grago » et « Reverse Grago », aucune classification n'est effectuée dans ce flowsheet.

#### 6-3-2-4-1- Flottation des silicates

Les silicates ont été flottés dans des conditions similaires à celles employées dans le deuxième flowsheet (**Figure 6.30**). Les résultats des cinq essais de flottation réalisés sont donnés dans la **figure 6.37**. Les taux de récupération en silicates relativement plus élevés que ceux obtenus dans le deuxième flowsheet, sont compris entre 45 et 64% et les teneurs en  $\text{SiO}_2$  variant de 27 à 35%. Cette différence peut être expliquée par la présence à cette étape du flowsheet d'un seul collecteur (Noramac), donc absence de compétition ou d'interférence avec le collecteur anionique UL03. Le taux de récupération en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans ces silicates flottés varie de 27 à 36% avec une teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  comprise entre 17 et 18% d'un essai à un autre. La faible variation entre ces résultats signifierait une reproductibilité des résultats de cette première étape du flowsheet 3.



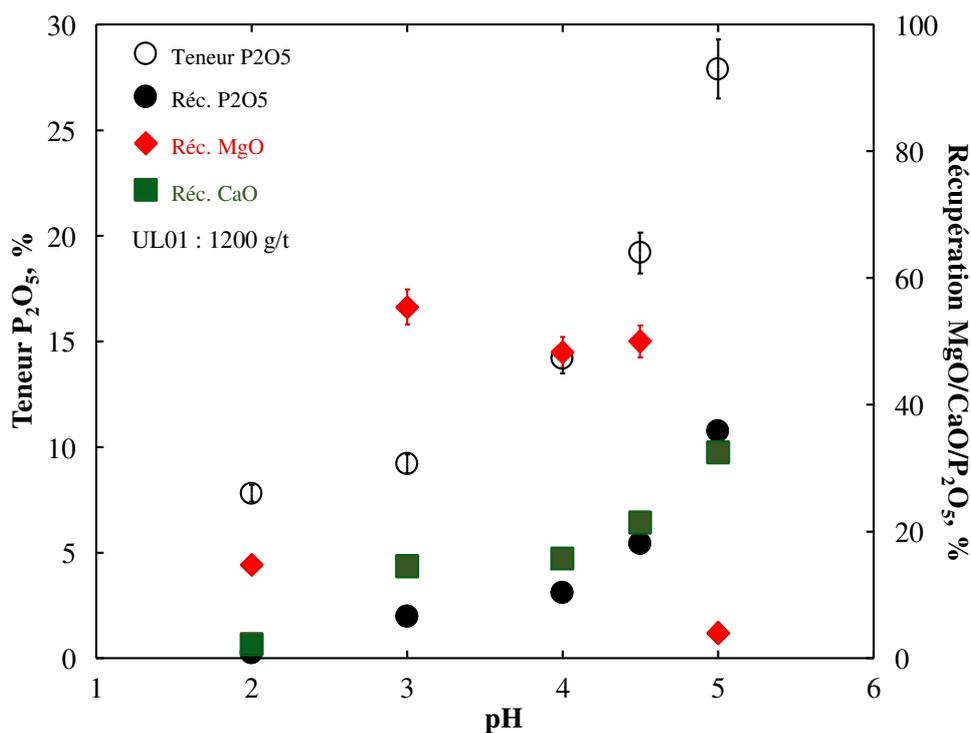
**Figure 6.37** : Taux de récupération en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les silicates flottés à partir du flowsheet 3 (ordre de flottation : silicates-carbonates-phosphates).

Dans ce flowsheet, l'emploi du collecteur cationique avant le collecteur anionique semble influencer la teneur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les silicates flottés. En effet, dans le cas du deuxième flowsheet, lors de la flottation des carbonates, la surface de certaines particules de fluorapatite non déprimée par l'acide phosphorique peut adsorber le collecteur anionique, car à pH voisin de 5 (inférieur au PIE) elle est chargée positivement. La liaison entre ces particules de fluorapatite et le collecteur anionique peuvent aussi

résulter des interactions électrostatiques mais aussi covalentes. Ces particules de fluorapatite couvertes par les acides gras peuvent donc flotter pendant la flottation des silicates. Pour empêcher ce phénomène de co-flottation, une étape de désorption du collecteur anionique (nettoyage de la surface) par de l'acide sulfurique doit être introduite dans le flowsheet, comme dans le procédé Crago (Zhang *et al.*, 1997) où un lavage acide est effectué en passant de la flottation anionique à la flottation cationique. La flottation des silicates avant les carbonates et la fluorapatite peut être aussi une possibilité pour éviter ce phénomène de co-flottation.

#### 6-3-2-4-2- Flottation des carbonates

La flottation des carbonates dans ce troisième flowsheet donne des taux de récupération relativement plus bas par rapport aux précédents flowsheets. La récupération en MgO varie de 15 à 55% soit moins de 53% de carbonates flottés en moyenne par rapport aux flowsheets 1 et 2 (Figure 6.38). La récupération en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les carbonates flottés croît de 1 à 36% en fonction du pH avec des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> allant de 8 à 28%. Les carbonates flottés avec les flowsheets 1 et 2 ont donné des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comprises entre 6 et 18% avec des récupérations allant de 5 à 46% en variant le pH d 2 à 5.

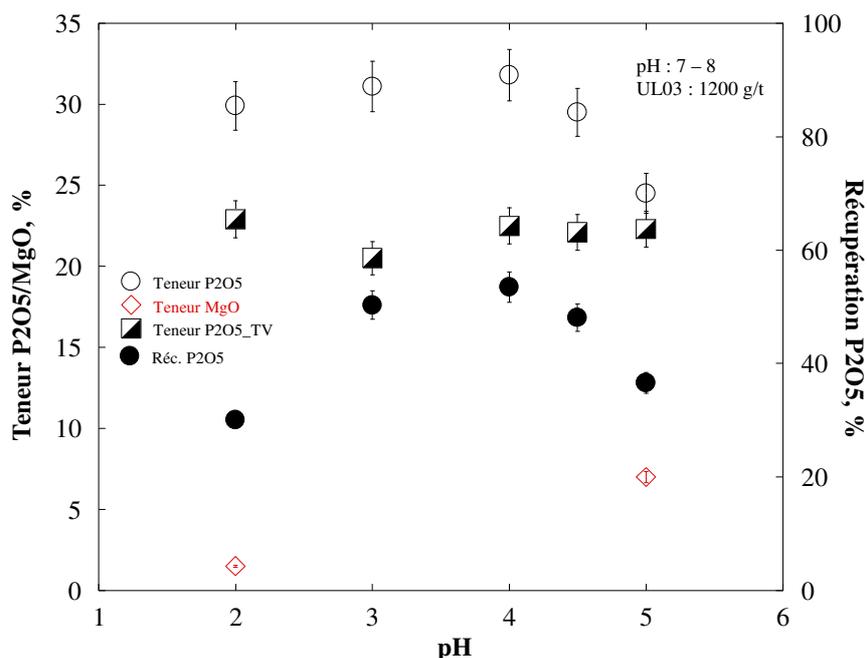


**Figure 6.38 :** Récupération en MgO et CaO dans les carbonates flottés et teneur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contenue en fonction du pH 3 (ordre de flottation : silicates-carbonates-phosphates).

Il ressort de cette comparaison que l'ordre de flottation des carbonates par rapport aux silicates, influence leur taux de récupération respectifs, ce qui affecterait l'obtention d'un meilleur concentré phosphate, notamment en flottant les silicates avant les carbonates.

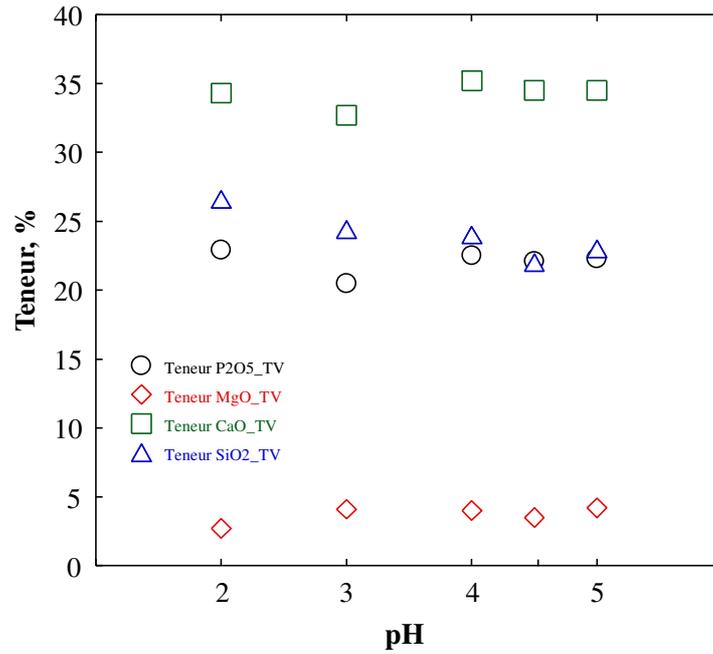
### 6-3-2-4-3- Flottation de la fluorapatite

La dernière étape de ce troisième flowsheet consiste à séparer la fluorapatite des minéraux résiduels de la gangue. Après ajout du silicate de sodium pour déprimer les silicates (0,2 kg/t), la fluorapatite a été flottée à pH compris entre 7 et 8. Le taux de récupération en  $P_2O_5$  évolue de 30 à 53% en fonction de la variation du pH auquel les carbonates ont été flottés dans l'étape précédente du flowsheet (**Figure 6.39**). Les teneurs en  $P_2O_5$  dans les concentrés sont comprises entre 24 et 32%. Pour ce flowsheet, le meilleur concentré obtenu après la flottation des carbonates à pH 4 donne une teneur de 30,2% avec une récupération de 53% en  $P_2O_5$ .



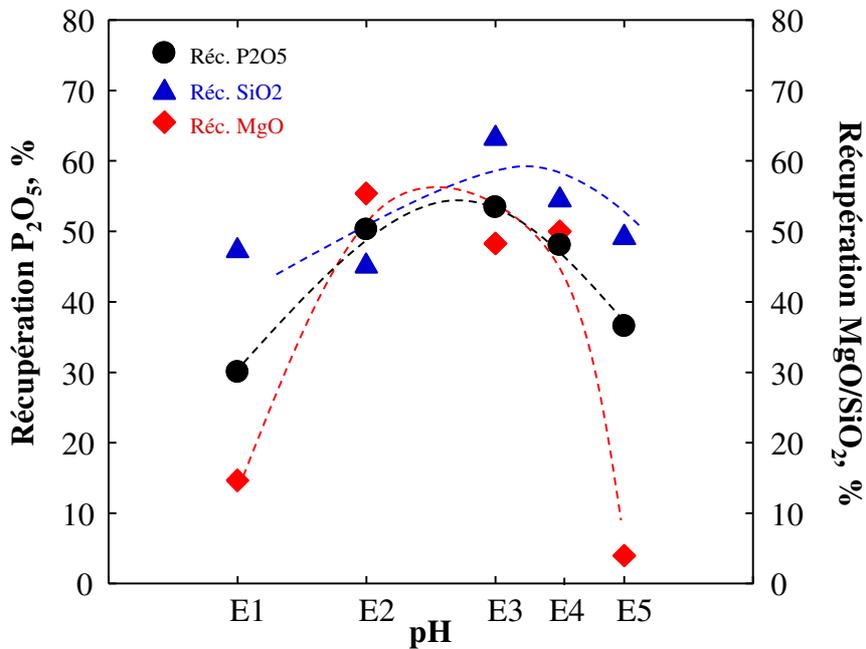
**Figure 6.39** : Teneur et récupération en  $P_2O_5$  des concentrés phosphates obtenus à partir du flowsheet 3 (*ordre de flottation : silicates-carbonates-phosphates*).

Le bilan de matière des essais effectués sont illustrés dans la **figure 6.40**. Les teneurs reconstituées indiquent une homogénéité du minerai.



**Figure 6.40 :** Bilan de matière des essais réalisés à partir du flowsheet 3. (ordre de flottation : silicates-carbonates-phosphates).

Comme observé dans le flowsheet 2, la **figure 6.41** montre que pour avoir un meilleur concentré phosphate de ce minerai en utilisant ce flowsheet 3, il faudrait également flotter plus de carbonates que de silicates. Bien que les proportions à flotter en carbonates soient moins de 50% en moyenne par rapport au flowsheet 2, les rendements obtenus en phosphate sont tous inférieurs à 60%.



**Figure 6.41 :** Evolution des récupération P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO et SiO<sub>2</sub> dans les 3 produits flottés du flowsheet 3. (ordre de flottation : silicates-carbonates-phosphates).

#### 6-4-Discussion

Les études de flottation réalisées sur le minerai de phosphate à gangue essentiellement carbonatée, ont montré que la teneur et la récupération en  $P_2O_5$  dans le concentré phosphate peuvent être affectées par le pH de flottation des carbonates ainsi que par l'ordre de flottation entre les gangues silicatées et carbonatées.

Les meilleurs contrastes de séparation entre les carbonates et la fluorapatite ont été obtenus à pH 3 pour le flowsheet 2 (carbonate-silicate-phosphate) et à pH 4 pour les flowsheets 1 (carbonate-phosphate) et 3 (silicate-carbonate-phosphate). En comparant les concentrés obtenus au même pH, le flowsheet 1 donne des concentrés avec des teneurs et rendements en  $P_2O_5$  relativement plus élevés que dans les flowsheets 2 et 3 (**Tableau 6.8**). Bien que les teneurs en  $P_2O_5$  dans les concentrés des flowsheets 2 et 3 soient en moyenne de 29-30%, leurs rendements en  $P_2O_5$  sont pour la plupart inférieurs à 60%. En revanche, les rendements en  $P_2O_5$  des concentrés du flowsheet 1 sont en majorité supérieurs à 66%. Toutefois, les rendements peuvent être augmentés en choisissant une fraction granulaire plus large pour le tout venant (e.g. +10 ; -210  $\mu\text{m}$ ).

**Tableau 6.8 :** Teneur et récupération en  $P_2O_5$  des concentrés phosphates obtenus par flowsheet en fonction du pH de flottation des carbonates.

pH	Flowsheet 1		Flowsheet 2		Flowsheet 3	
	Carbonate-Phosphate % $P_2O_5$	Réc. $P_2O_5$ , %	Carbonate-Silicate-Phosphate % $P_2O_5$	Réc. $P_2O_5$ , %	Silicate-Carbonate-Phosphate % $P_2O_5$	Réc. $P_2O_5$ , %
2	28,2	40,2	26,5	17,6	29,9	30,1
3	31,6	66,2	<b>30,7</b>	<b>74,5</b>	31,1	50,3
4	<b>30,1</b>	<b>68,8</b>	29,3	43,0	31,8	53,5
4,5	29,6	66,5	33,1	57,3	29,5	48,1
5	30,6	34,4	32,0	21,3	24,5	36,6

L'ordre de flottation entre les carbonates et les silicates par rapport à la fluorapatite n'a pas d'influence significative sur la teneur en  $P_2O_5$ , par ailleurs, il affecte le taux de récupération en  $P_2O_5$  du concentré final. La flottation des carbonates avant les silicates (flowsheet 2) donne de meilleurs taux de récupération que si l'opération est faite dans le sens inverse.

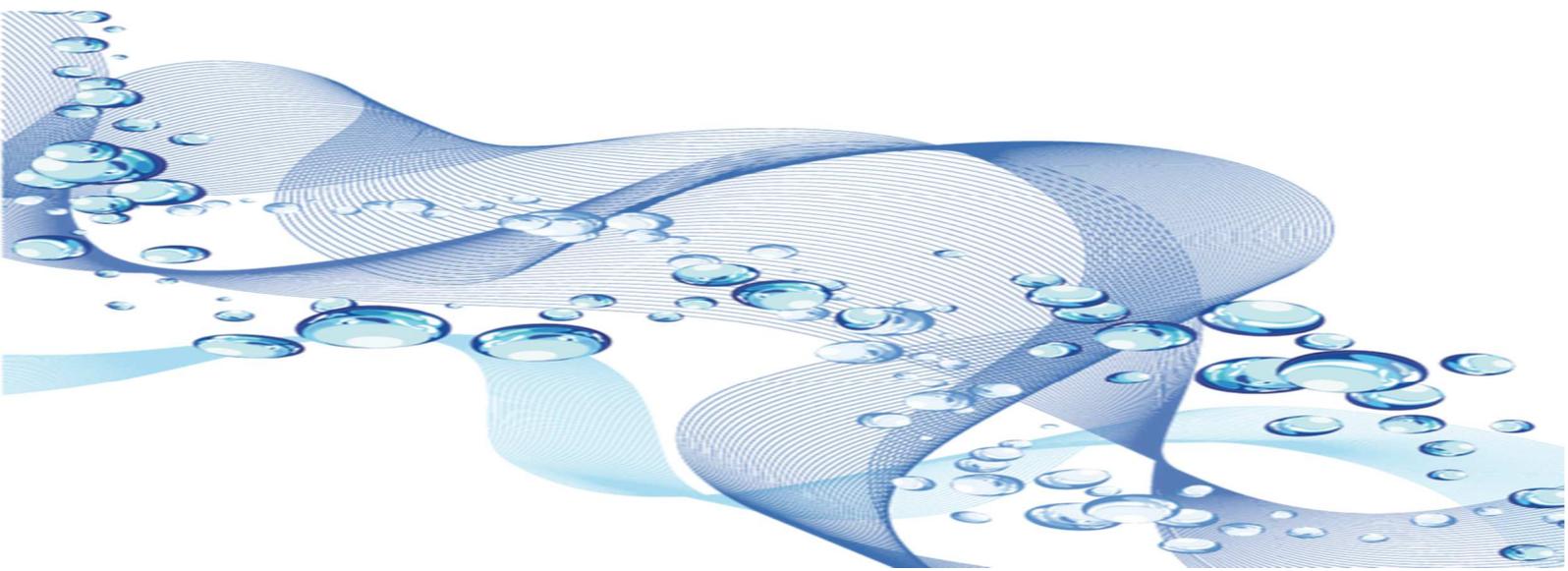
Le conditionnement pendant 3 minutes et la flottation à pH 3 et 4 semblent être les paramètres les plus favorables pour une meilleure séparation entre fluorapatite et carbonates. Cet intervalle de pH a été déterminé dans les **chapitres 4 et 5** comme étant le domaine de séparation optimal à travers les études de réactivité effectuées entre l'acide phosphorique et les minéraux purs (fluorapatite et calcite). La présence de l'endogangue siliceuse affecte le comportement de flottation de la fluorapatite. Le pH de conditionnement reste un facteur déterminant dans la séparation entre les gangues carbonatées et l'apatite.

Il ressort de cette étude comparative que pour la valorisation des minerais de phosphate à gangue carbonatée, la flottation inverse par voie acide donne un meilleur concentré phosphate.

---

## **Conclusion Générale**

---



Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de la valorisation des minerais de phosphate à gangue carbonatée par flottation, avait pour ambition, de comprendre le mécanisme de dépression de l'apatite en milieu acide. Dans ce but, nous avons étudié, dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique, la réactivité des minéraux apatitiques à partir de l'apatite, et celle des carbonates à partir de la calcite. Une durée de 15 minutes a été choisie pour chaque essai, en s'appuyant sur la durée totale de conditionnement entre minéral et réactifs, et de flottation des carbonates de l'apatite. Nous avons aussi étudié la cinétique de dissolution des minéraux et de formation des espèces à différentes concentrations en acide. Une étude de la réactivité du mélange calcite-apatite a également été réalisée dans l'acide phosphorique.

Les propriétés surfaciques de l'apatite et de la calcite ont été déterminées *in-situ* par spectroscopie Raman et *ex-situ*, par spectroscopies Raman, infrarouge et photoélectronique-X et diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Parmi les techniques utilisées dans ce travail, la microscopie Raman s'est avérée comme un outil pratique et rapide pour acquérir des informations qualitatives et quantitatives.

La première partie de ce travail a été de suivre séparément *in-situ* par Raman, la réactivité de la calcite et de l'apatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique de 0 à 1 M et à un pH fixé à 4,5. Les mesures de pH ( $\Delta\text{pH}_{(\text{pH}15\text{min} - \text{pH}0\text{min})}$ ) ont montré une augmentation de la consommation des protons avec la concentration en acide phosphorique jusqu'à un maximum, avant de diminuer à des concentrations plus élevées, tandis que la consommation en proton continue de croître avec l'acide nitrique. Les spectres Raman ont montré la dissolution de la calcite à partir de  $10^{-1}$  M d'acide (pH ~1,5), suivie par la formation de phosphate de calcium, identifiée comme de la brushite. Pour l'apatite, après 15 minutes de réaction, les mesures ont plutôt montré une conversion de la surface de l'apatite en carbonate de calcium (calcite), de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M d'acide phosphorique (correspondant à des pH 3 et 2, respectivement). Ces transformations de phases ont été confirmées *ex-situ* par Raman, infrarouge, DRX, SPX et MEB. Les observations au MEB ont montré que ces phosphates de calcium se présentent sous forme de particules en feuillet de 273 nm d'épaisseur et de 12  $\mu\text{m}$  de diamètre à la surface de la calcite.

La deuxième partie de cette thèse était relative à l'étude des cinétiques de réaction de la calcite et de l'apatite par spectroscopie Raman *in-situ* à différentes concentrations d'acide phosphorique et à pH fixé à 4,5. L'analyse des spectres Raman de l'apatite a confirmé la présence de carbonate de calcium sur la surface de l'apatite à des concentrations en acide phosphorique de  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  M (correspondant à des pH 3 et 2, respectivement). L'analyse Raman *in-situ* a surtout révélé la présence de phosphates de calcium à la surface de l'apatite, seulement après 2 minutes de réaction avec l'acide phosphorique. Mais l'observation la plus importante dans cette étude cinétique, était l'apparition cyclique du phosphate de calcium. Chaque cycle d'une durée de 2 à 6 minutes, débute par une phase d'apparition, suivie d'une phase de croissance et de sa rapide (1-2 minutes) disparition. Cette cyclicité peu courante dans le domaine de la réactivité des minéraux, et surtout celui de la flottation, semble être due à une précipitation

et une croissance de couches de phosphates de calcium qui, ensuite, sont décrochées sous l'effet des turbulences liées à l'agitation dans le réacteur ou à la solubilisation du phosphate de calcium. Les études de cinétique menées pour la calcite selon les conditions identiques ont également montré la formation de phosphate de calcium en surface de la calcite, mais seulement après 4 minutes de contact avec l'acide phosphorique et à partir de  $10^{-1}$  M (correspondant à des pH 2,5). Ce qui indique une cinétique de formation plus lente avec une concentration en acide plus élevée par rapport à l'apatite. De plus le phosphate de calcium formé sur la surface de l'apatite semble être moins stable que celui formé sur la calcite.

La troisième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la réactivité du mélange calcite-apatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique à différentes concentrations et à pH fixé à 4,5. Le suivi *in-situ* par spectroscopie Raman ainsi que les caractérisations *ex-situ*, ont également révélé la présence de carbonate de calcium à la surface de l'apatite, et de phosphates de calcium à la surface de l'apatite et de la calcite, mais seulement à  $10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M d'acide phosphorique (correspondant à des pH de 2,3 et 1,5), respectivement. Le carbonate de calcium et les phosphates de calcium néoformés disparaissent aux concentrations supérieures à  $2,5 \cdot 10^{-1}$  M (pH < 1,5). Cette étude sur les mélanges des deux minéraux a surtout révélé que la présence des phosphates de calcium à la surface de la calcite et de l'apatite, coïncide avec la diminution de l'intensité des pics Raman attribués aux ions phosphate de l'apatite et celle des ions carbonates de la calcite. Ce qui signifie donc que la formation des phosphates de calcium dépend de la dissolution de la calcite et de l'apatite.

A la lumière des résultats obtenus sur la réactivité entre la calcite, l'apatite et l'acide phosphorique, ainsi que sur leur cinétique de réaction, il est possible de proposer le mécanisme de dépression de l'apatite par les phosphates de calcium en milieu acide, qui se déroule en deux temps. Ainsi, au cours de la première partie, les phosphates de calcium formés d'abord sur l'apatite (après 2 minutes de réaction), passivent la surface, augmentent l'hydrophilie de l'apatite et empêchent l'adsorption des collecteurs de flottation. Ces phosphates de calcium formés semblent, de toute évidence, être issus de la réaction entre la calcite néoformée à la surface de l'apatite et l'acide phosphorique. Dans la seconde partie du mécanisme, les phosphates de calcium provenant de la réaction entre la calcite et l'acide phosphorique (après 4 minutes de réaction), sont relativement plus importants et précipitent à la surface de la calcite. Mais en raison de la diffusion des protons, la surface de la calcite est instable, ce qui peut entraîner une mise en suspension des phosphates de calcium, suivie par un dépôt à la surface de l'apatite (surface relativement plus stable) via une précipitation volumique, et ainsi renforcer la densité en phosphates de calcium. Par ailleurs, [Abdel-Khalek \(2000\)](#) et [Amankonah \*et al.\* \(1985\)](#) suggèrent que le départ des phosphates de calcium de la surface de la calcite serait dû au dégagement de fines bulles de  $\text{CO}_2$  qui empêchent une meilleure adhésion. Nous pensons qu'une synergie entre la diffusion des protons et le dégagement de  $\text{CO}_2$  pourrait aussi empêcher une meilleure adhésion des phosphates de calcium. Toutefois, il faut noter que les 3 premières minutes sont les plus favorables à un contraste marqué de

ces minéraux (calcite et apatite), par flottation car durant cette courte période, la surface de la calcite a une affinité pour les collecteurs de flottation, donc mieux disposée à l'adsorption des collecteurs, tandis que celle de l'apatite est déjà recouverte de phosphates de calcium.

Il a été montré à travers l'étude cinétique une cyclicité de la formation des phosphates de calcium à la surface de la fluorapatite et de la calcite, traduisant une forme d'instabilité. En outre, l'étude cinétique a révélé la formation de phosphate de calcium sur la fluorapatite après une minute de contact avec  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M d'acide phosphorique (pH correspondant à 5,6-6,6) mais pas sur la calcite (où le pH correspondant est plutôt à 6-7 après une minute de contact), puisque sa dissolution est plus importante. Ainsi, dans ces conditions, un meilleur contraste de séparation entre la fluorapatite et la calcite par la flottation peut être obtenu, car le phosphate de calcium recouvrant la surface de la fluorapatite empêche l'adsorption des collecteurs tandis que celle de la calcite qui est libre, est disposée à l'adsorption des collecteurs. Lorsque la concentration en acide phosphorique est à  $2,5 \cdot 10^{-1}$ - $10^{-1}$  M (pH correspondant à 1,5-2,0), du phosphate de calcium se forme sur la fluorapatite après une minute de contact alors qu'il faut attendre 4 minutes (quand le pH est à 4,0-5,0) pour observer du phosphate de calcium sur la calcite. Cette différence de cinétique de formation du phosphate de calcium sur la fluorapatite et la calcite offre une 'fenêtre' durant les trois premières minutes favorable à un meilleur contraste de séparation entre la fluorapatite et la calcite.

Dans la quatrième partie, nous avons effectué des essais de flottation de pH 2 à 5, d'un minerai de phosphate à gangue essentiellement carbonatée, en se fondant sur les résultats des trois premières parties de cette thèse, à savoir : la cinétique et le pH favorables à un meilleur contraste de séparation entre la calcite et l'apatite. A cet effet, trois flowsheets ont été expérimentés en changeant l'ordre de flottation entre les gangues carbonatées et silicatées par rapport aux phosphates. Pour le flowsheet 1 le meilleur contraste de séparation entre carbonates et phosphates a été obtenu à pH 4, en effectuant la flottation anionique des carbonates puis la flottation directe des phosphates à l'aide collecteur anionique et en maintenant les silicates dans le fond de la cellule. Le flowsheet 2 a donné le meilleur contraste de séparation à pH 3 en suivant dans l'ordre, la flottation anionique des carbonates suivie par la flottation cationique des silicates et puis par la flottation anionique des phosphates. Quant au flowsheet 3, le meilleur contraste de séparation entre carbonates et phosphate a été recueilli à pH 4 également, mais en effectuant la flottation cationique des silicates suivie par la flottation anionique des carbonates et pour finir avec la flottation directe des phosphates à l'aide de collecteur anionique. Les meilleures teneurs et récupérations de  $P_2O_5$  dans les concentrés de phosphate ont été obtenues avec le flowsheet 1 ( $P_2O_5$ : 30,1%, récupération: 68,8%) et le flowsheet 2 ( $P_2O_5$ : 30,7%, récupération: 74,5%). En effet, le conditionnement pendant 3 minutes et la flottation à pH 3-4 sont les paramètres les plus favorables pour une meilleure séparation entre apatite et carbonates. Ces paramètres ont été déterminés par le biais d'études cinétiques de minéraux purs, qui ont révélé une cinétique de formation de 2 et 4 minutes des phosphates de calcium respectivement sur l'apatite et la calcite.

En résumé, les phosphates de calcium et principalement la brushite sont responsables de la dépression de l'apatite en milieu acide (pH 3-4,5). Les cinétiques de formation de ces phosphates de calcium sur l'apatite et la calcite ainsi que la concentration en acide phosphorique (déprimant) sont les paramètres déterminant un meilleur contraste de séparation.

A l'issue de ce travail qui n'est pas exhaustif, quelques points mériteraient des approfondissements dans le cadre d'un travail futur. Il s'agira :

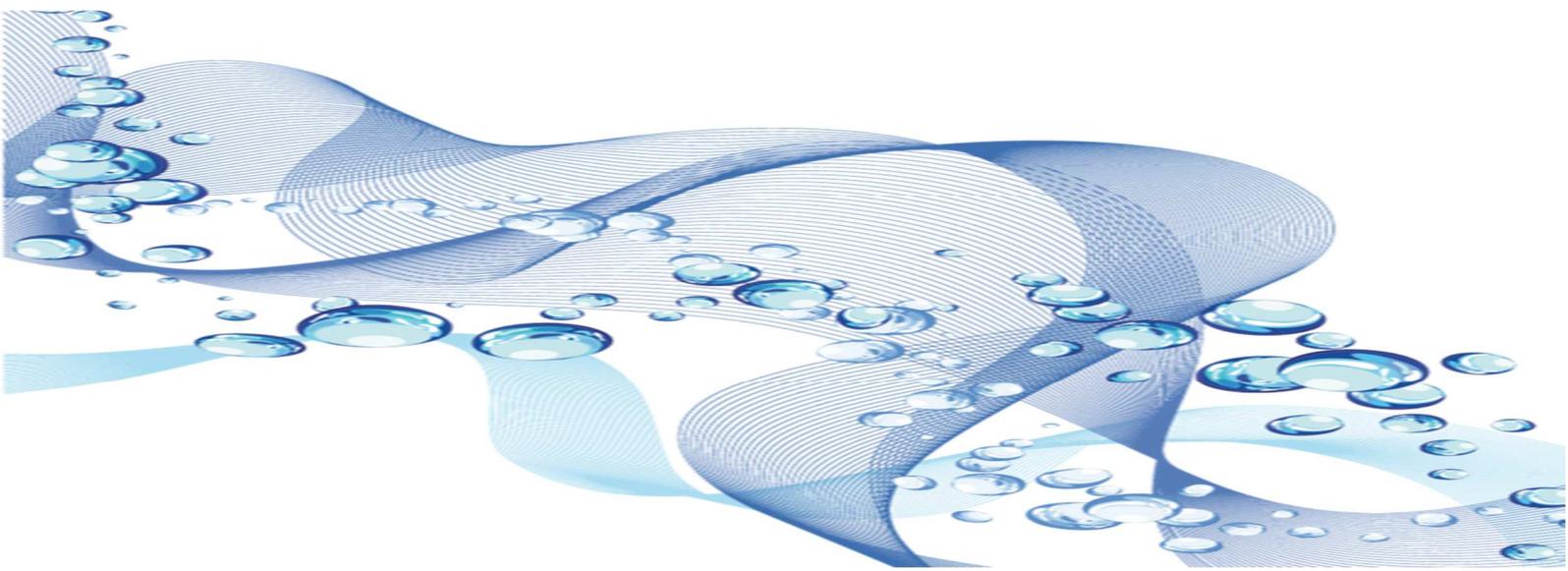
- ❖ de modéliser les données obtenues par spectroscopies Raman et infrarouge. Pour cela, un traitement par chimométrie pourrait être effectué afin de déterminer les principales tendances qui correspondraient aux facteurs déterminants ;
- ❖ d'étudier la réactivité d'autres minéraux carbonates fréquents dans la gangue des phosphates, comme la dolomite. Cette étude permettrait d'analyser l'influence de l'ion magnésium, à la fois sur la réactivité du carbonate lui-même, mais aussi sur la nature du phosphate de calcium qui pourrait se former ;
- ❖ d'effectuer des études cinétiques à différentes vitesses d'agitation, afin de vérifier l'hypothèse émise dans cette étude et déterminer la vitesse critique de décrochage des phosphates de calcium de la surface de l'apatite et des carbonates ;
- ❖ d'effectuer une étude électrocinétique d'interaction entre les phosphates de calcium précipités dans la suspension et la surface des minéraux calciques (calcite, apatite, dolomite) afin de confirmer le mécanisme de formation préférentielle de la brushite sur la surface de l'apatite ;
- ❖ de réaliser des essais de réactivité des mélanges apatite-calcite selon les rapports 2 : 1 et 1 : 2 (en poids). Ceci dans le but d'analyser le comportement des phosphates de calcium dans le cadre d'un minerai de phosphate à gangue carbonatée enrichi et appauvri en  $P_2O_5$  ;
- ❖ de suivre *in-situ* par spectroscopie Raman des essais de flottation d'un minerai de phosphate directement dans une cellule de flottation. Ceci dans le but de tenter de vérifier la présence des phosphates de calcium à la surface de l'apatite et éventuellement sur celle des carbonates ;
- ❖ d'élargir les tests à d'autres déprimants, tels que :  $KH_2PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $C_6H_8O_7$  pour une meilleure séparation des minéraux par flottation ;
- ❖ d'approfondir les connaissances sur le mécanisme gouvernant le transfert des phosphates de calcium formés à partir de la calcite vers la surface de l'apatite. Un moyen d'y arriver serait, par exemple, d'effectuer simultanément ces expériences avec l'apatite et de la calcite contenue chacune dans des sacs de dialyse qui permettent ainsi le contact de ces minéraux avec la même solution acide, et tout en suivant *in-situ* par spectroscopie Raman la réactivité à l'aide de deux

sondes de mesure, dont une pour chaque minéral. On pourrait envisager un réacteur à double parois, avec une paroi interne microporeuse perméable.

---

## Références bibliographiques

---



- Abdel-Khalek, N.A., 2000. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *Miner. Eng.* 13, 789–793.
- Abouzeid, A.-Z.M., El-Jallad, I.S., 1980. On leaching lime and calcite from calcined calcareous phosphate with triammonium citrate solution. *Int. J. Miner. Process.* 7, 147–150.
- 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., Negm, A.T.T., Elgillani, D.A.A., 2009. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. *Int. J. Miner. Process.* 90, 81–89.
- Abramov, A.A., Onal, G., Atak, S., Celik, M.S., 1993. Mechanism of reverse flotation calcareous phosphate ores, in: *Beneficiation of Phosphate. Theory and Practice*. Littleton, Colorado, pp. 281–288.
- Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Touqan, M., Sadeddin, W., 1991. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate. *Int. J. Miner. Process.* 31, 115–126.
- Agib, A., 1986. Mécanismes de lixiviation des phosphates en milieu citrique et oxalique. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, 280p.
- Al-Fariss, T., Elnashaie, S.S.E.H., Abdelrazik, S.M., Abdelaleem, F.A., Ibrahim, H.A., 1991. Comparison between acidulation by sulfuric acid and by phosphoric acid for Saudi phosphate rock. *Fertil. Res.* 29, 209–227.
- Al-Fariss, T.F., Arafat, Y., Abd El-Aleem, F.A., El-Midany, A.A., 2014. Investigating sodium sulphate as a phosphate depressant in acidic media. *Sep. Purif. Technol.* 124, 163–169.
- Al-Fariss, T.F., Ozbelge, H.O., Abdulrazik, A.M., 1991. Flotation of a carbonate rich sedimentary phosphate rock. *Fertil. Res.* 29, 203–208.
- Al-Thyabat, S., 2009. Empirical evaluation of the role of sodium silicate on the separation of silica from Jordanian siliceous phosphate. *Sep. Purif. Technol.* 67, 289–294.
- Albaum, H.G., 1952. The Metabolism of Phosphorylated Compounds in Plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* vol 3, 35–58.
- Albuquerque, R.O., Peres, A.E.C., Pereira, C.A., 2012. Flotation Routes for a Phosphate Ore Bearing Silicate-Carbonate Gangue 27, 26–32.
- Amankonah, J.O., Somasundaran, P., 1985. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces* 15, 335–353.
- Amankonah, J.O., Somasundaran, P., Ananthapadmabhan, K.P., 1985. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/ precipitation characteristics of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces* 15, 295–307.
- Anazia, I., Hanna, J., 1987. New flotation approach for carbonate phosphate separation. *Miner. Metall. Process.* 4, 196–202.
- Anazia, I.J., Jung, J., Hanna, J., 1992. Recovery and removal of elemental phosphorus from electric furnace sludge. *Miner. Metall. Process.* 64–68.
- Andersen, J.B., El-Mofty, S.E., Somasundaran, P., 1991. Using electrophoresis for determining the mechanism of amine, sulfate and oleate adsorption on calcite. *Colloids and Surfaces* 55, 365–368.
- Arambourg, C., Signeux, J., 1952. Les Vertébrés fossiles des gisements de phosphates : Maroc, Algérie, Tunisie. Appendice : les Chéloniens fossiles de Gafsa, par P. Frédéric-Marie, B. Firmin-Diot. Masson, 478p.

- Arifuzzaman, S.M., Rohani, S., 2004. Experimental study of brushite precipitation. *J. Cryst. Growth* 267, 624–634.
- Ata, S., Jameson, G.J., 2013. Recovery of coarse particles in the froth phase – A case study. *Miner. Eng.* 45, 121–127.
- Atademir, M.R., Kitchener, J.A., Shergold, H.L., 1981. The surface chemistry and flotation of scheelite, II. Flotation “collectors.” *Int. J. Miner. Process.* 8, 9–16.
- Attia, Y.A., Fuerstenau, D.W., 1988. The equilibrium composition of hydroxyapatite and fluorapatite-water interfaces. *Colloids and Surfaces* 34, 271–285.
- Awonusi, A., Morris, M.D., Tecklenburg, M.M.J., 2007. Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite. *Calcif. Tissue Int.* 81, 46–52.
- Baig, A.A., Fox, J.L., Hsu, J., Wang, Z., Otsuka, M., Higuchi, W.I., LeGeros, R.Z., 1996. Effect of carbonate content and crystallinity on the metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 608–617.
- Baig, A.A., Fox, J.L., Young, R.A., Wang, Z., Hsu, J., Higuchi, W.I., Chhetry, A., Zhuang, H., Otsuka, M., 1999. Relationships Among Carbonated Apatite Solubility, Crystallite Size, and Microstrain Parameters. *Calcif. Tissue Int.* 64, 437–449.
- Baioumy, H., Tada, R., 2005. Origin of Late Cretaceous phosphorites in Egypt. *Cretac. Res.* 26, 261–275.
- Baioumy, H.M., 2013. Effect of the depositional environment on the compositional variations among the phosphorite deposits in Egypt. *Russ. Geol. Geophys.* 54, 454–463.
- Baioumy, H.M., Tada, R., Gharaie, M.H.M., 2007. Geochemistry of Late Cretaceous phosphorites in Egypt: Implication for their genesis and diagenesis. *J. African Earth Sci.* 49, 12–28.
- Bandara, A.M.T.S., Senanayake, G., 2015. Leachability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation. *Hydrometallurgy* 153, 179–189.
- Barbery, G., 1984. Engineering aspects of flotation in the minerals industry: flotation machines, circuits and their simulation, in: *The Scientific Basis of Flotation*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 289–348.
- Barr, T.L., 1990. Applications of Electron Spectroscopy to Heterogeneous Catalysis, in: Sons, J.W. and (Ed.), *Practical Surface Analysis, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. pp. 357–436.
- Barros, L.A., Ferreira, E.E., Peres, A.E., 2008. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Miner. Eng.* 21, 994–999.
- Baturin, G.N., 1982. *Phosphorites on the Sea Floor*. Vol 33, Elsevier. 1<sup>st</sup> ed, 342p.
- Baturin, G.N., 1970. Recent autigenic phosphorite formation on the south-west African shelf. *Inst. Geolo. Sci* 70, 92–97.
- Baudet, G., 1980. *Valorisation des minerais de phosphates français*. BRGM, 432p.
- Bazin, C., Proulx, M., 2001. Distribution of reagents down a flotation bank to improve the recovery of coarse particles. *Int. J. Miner. Process.* 61, 1–12.
- Beaudin, I., 2006. *Revue de littérature La mobilité du phosphore Version finale.* Pour le comité ad hoc Groupe mobilité phosphore. Centre de Référence en Agriculture et Agroalimentaire du Québec (CRAAQ) 232p.

- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., St, R., Smart, C., 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals , oxides and hydroxides : Cr , Mn , Fe , Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2717–2730.
- Bijsterbosch, B., 1974. Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 186–198.
- Blackburn, W.H., Dennen, W.H., Russell, P.I., 1997. *Encyclopedia of mineral names*. Mineralogical Association of Canada, 360p.
- Blazy, P., Jdid, E.-A., 2000. Flottation : Mécanismes et réactifs. *Tech. l'ingénieur. Génie des procédés* 3J3350, J3350.1-J3350.22.
- Bohic, S., Rey, C., Legrand, A., Sfihi, H., Rohanizadeh, R., Martel, C., Barbier, A., Daculsi, G., 2000. Characterization of the trabecular rat bone mineral: Effect of ovariectomy and bisphosphonate treatment. *Bone* 26, 341–348.
- Bottero-Cornillac, M.-J., 1985. Etude physico-chimique de la phase inorganique de l'émail dentaire humain. Thèse de Doctorat. Université de Nancy 1, 210p.
- Brandão, R.F., Quirino, R.L., Mello, V.M., Tavares, A.P., Peres, A.C., Guinhos, F., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., 2009. Synthesis, characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.* 20, 954–966.
- Briggs, D., Seah, M.P., 1990. *Practical surface analysis: Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Jhon Wiley and Sons, 533p.
- Brown, W.E., 1971. Solubilities of phosphates and other sparingly soluble compounds: progress report. Washington, DC. National Bureau of Standards, 80p.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Burdon, D.J., Quennell, A.M., 1959. *Handbook of the Geology of Jordan* 82p.
- Burnett, W.C., 1977. Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 813–823.
- Burnett, W.C., Roe, K.K., Piper, D.Z., 1983. Upwelling and Phosphorite Formation in the Ocean, in: *Coastal Upwelling Its Sediment Record*. Springer US, Boston, MA, pp. 377–397.
- Bushinski, G.I., 1966. The origin of marine phosphorites. *Lithol. Miner. Resour.* 3, 292–311.
- Cain, F., Lee, J., 1985. A technique for studying the drainage and rupture of unstable liquid films formed between two captive bubbles: Measurements on KCl solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 106, 70–85.
- Casciani, F., Condrate, R.A., 1980. Raman spectrum of monetite, CaHPO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* 34, 385–388.
- Cathcart, J., 1989. The phosphate deposits of Florida with a note on the deposits in Georgia and South Carolina, USA, in: Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 62–70.
- Cavaillé, A., 1974. La région des phosphorites du Quercy. *Palaeovertebrata* vol 6, n° 1-2, 5–19p.
- Cayeux, L., 1934. *Les phosphates de chaux sédimentaires de France: (France métropolitaine et d'outre-mer)*. Imprimerie Nationale, 659p.

- Châirat, 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 Paul Sabatier - Toulouse III, 266p.
- Châirat, C., Oelkers, E.H., Schott, J., Lartigue, J.-E.E., 2007a. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5888–5900.
- Châirat, C., Schott, J., Oelkers, E.H., Lartigue, J.E., Harouiya, N., 2007b. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25 °C and pH from 3 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5901–5912.
- Chamley, H., Deconinck, J.-F., 2011. Bases de la sédimentologie. 3<sup>ème</sup> ed, Dunod, 224p.
- Champetier, Y., Gaballah, I., Henin, J.P., 1982. Procédé d'enrichissement des minerais de phosphates indurés à exogangue carbonatée et installation pour la mise en œuvre de ce procédé. Brevet français, FR2486924 (A1).
- Chen, X., Wang, Y., Hu, Y., Xiong, D., 2004. Studies of Regulator in the Flotation Separation of Diaspore and Kaolinite. *Min. Metall. Eng.* vol 5, 9p.
- Chernyshova, I. V., Rao, K.H., Vidyadhar, A., Shchukarev, A. V., 2000. Mechanism of adsorption of long-chain alkylamines on silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz. *Langmuir* 16, 8071–8084.
- Chhetry, A., Wang, Z., Fox, J.L., Baig, A.A., Zhuang, H., Higuchi, W.I., 1999. Use of dicalcium phosphate dihydrate as a probe in an approach for accurate calculations of solution equilibria in buffered calcium phosphate systems. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 47–56.
- Chusuei, C.C., Goodman, D.W., Van Stipdonk, M.J., Justes, D.R., Schweikert, E.A., 1999. Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS. *Anal. Chem.* 71, 149–153.
- Ciftci, E., Hogan, J.P., Kolayli, H., Cadirli, E., 2008. Natrolite, an Unusual Rock - Occurrence and Petrographic and Geochemical Characteristics (eastern Turkey). *Clays Clay Miner.* 56, 207–221.
- Clark, D.T., Dilks, A., 1978. ESCA applied to polymers. XVIII. RF glow discharge modification of polymers in helium, neon, argon, and krypton. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16, 911–936.
- Cole, C. V., Olsen, S.R., Scott, C.O., 1953. The Nature of Phosphate Sorption by Calcium Carbonate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 17, 352.
- Colomban, P., 2002. Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes. *Tech. l'Ingénieur RE* 5, 1–13.
- Colomban, P., Corset, J., 1999. Foreword to the special issue on Raman (micro)spectrometry and materials science. *J. Raman Spectrosc.* 30, 863–866.
- Cook, P.J., McElhinny, M.W., 1979. A reevaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Econ. Geol.* 74, 315–330.
- Cook, P.J., Shergold, J.H., 1986. *Phosphate Deposits of the World: Volume 1: Proterozoic and Cambrian Phosphorites.* Cambridge University Press, 412p.
- Crane, N.J., Popescu, V., Morris, M.D., Steenhuis, P., Ignelzi, M.A., 2006. Raman spectroscopic evidence for octacalcium phosphate and other transient mineral species deposited during intramembranous mineralization. *Bone* 39, 434–42.
- Cukrowski, I., Popović, L., Barnard, W., Paul, S.O., van Rooyen, P.H., Liles, D.C., 2007. Modeling and spectroscopic studies of bisphosphonate-bone interactions. The Raman, NMR and crystallographic investigations of Ca-HEDP complexes. *Bone* 41, 668–78.

- Dardenne, M.A., Trompette, R., Magalhaes, L.F., Soares, L.A., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites regional review: Brazil, in: Cook, P.J., Shergold, H.L. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 1 Proterozoic and Cambrian Phosphorites*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 116–131.
- de Ligny, D., Guillaud, E., Gailhanou, H., Blanc, P., 2013. Raman Spectroscopy of Adsorbed Water in Clays: First Attempt at Band Assignment. *Procedia Earth Planet. Sci.* 7, 203–206.
- de Souza, R.A., Jeronimo, D.P., Gouvea, H.A., Xavier, M., de Souza, M.T., Miranda, H., Tosato, M.G., Martin, A.A., Ribeiro, W., 2010. Fourier-Transform Raman spectroscopy study of the ovariectomized rat model of osteoporosis. *Open Bone J.* 2, 24–31.
- Demtröder, W., 1996. Laser Raman Spectroscopy, in: *Laser Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 489–515.
- Deronzier, G., Choubert, J.-M., 2004. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Anthony : Cemagref Editions, n°29, 50p.
- Dickens, B., Bowen, J.S., Brown, W.E., 1972. A refinement of the crystal structure of  $\text{CaHPO}_4$  (synthetic monetite). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28, 797–806.
- Dobby, G.S., Finch, J.A., 1986. Particle collection in columns—gas rate and bubble size effects. *Can. Metall. Q.* 25, 9–13.
- Dorozhkin, S. V., 1997. Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite. II. Nanolevel of investigations. *J. Cryst. Growth* 182, 133–140.
- Dorozhkin, S. V., 1996. Dissolution kinetics of single fluoroapatite crystals in phosphoric acid solution under the conditions of the wet-process phosphoric acid production. *J. für Prakt. Chemie/Chemiker-Zeitung* 338, 620–626.
- Dorozhkin, S. V., 2012. Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. *World J. Methodol.* 2, 1–17.
- Dorozhkin, S. V., 1997. Surface Reactions of Apatite Dissolution. *J. Colloid Interface Sci.* 191, 489–497.
- Dreyer, J.P., 1976. The development of AGITAIR flotation machines. *J. South African Inst. Min. Metall.* 445–447.
- Drouet, C., 2013. Apatite formation: why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds. *BioMed research international*. 12p.
- Duc, M., 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Ecole Centrale Paris; 380p.
- Duverger, A., 2013. Valorisation par flottation des minerais à faible teneur en uranium: étude de la texture et des effets synergiques des réactifs de flottation. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, 535p.
- Edwards, H.G.M., Villar, S.E.J., Jehlicka, J., Munshi, T., 2005. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 61, 2273–80.
- Eganov, E.A., Sovetov, Y.K., Yanshin, A.L., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites deposits : Karatau, southern Kazakhstan, URSS, in: Cook, P.J., Shergold, J.H. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 1 Proterozoic and Cambrian Phosphorites*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 175–189.
- Ejtemaei, M., Irannajad, M., Gharabaghi, M., 2012. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector. *Int. J. Miner. Process.* 114, 40–47.

- El-Jallad, I.S., Abouzeid, A.-Z.M., El-Sinbawy, H.A., 1980. Calcination of phosphates: reactivity of calcined phosphate. *Powder Technol.* 26, 187–197.
- El-Kammar, A.M., Basta, E.Z., 1983. Chemical weathering of the economic phosphates of Abu Tartur, Western Desert, Egypt. *Chem. Geol.* 38, 321–328.
- El-Midany, A.A., Arafat, Y., El-Faris, T.F., 2015. Rice starch as a depressant in phosphate reverse flotation. *Starch - Stärke* 67, 745–751.
- Elgillani, D.A., Abouzeid, A.Z.M., 1993. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. *Int. J. Miner. Process.* 38, 235–256.
- Elliott, J.C., 1994. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier, Amsterdam, New York, Tokyo, 404p
- Falutsu, M., Dobby, G.S., 1989. Direct measurement of froth drop back and collection zone recovery in a laboratory flotation column. *Miner. Eng.* 2, 377–386.
- Farmer, V.C., 1975. Infrared spectroscopy in mineral chemistry, in: *Physicochemical Methods of Mineral Analysis*. Springer US, Boston, MA, pp. 357–388.
- Farrokhpay, S., Zanin, M., 2012. An investigation into the effect of water quality on froth stability. *Adv. Powder Technol.* 23, 493–497.
- Feller, C., Schouller, E., Thomas, F., Rouiller, J., Herbillon, A.J., 1992. N<sub>2</sub>-Bet Specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Sci.* 153, 293–299.
- Fernandes, N.J., Galvão, M.A., Araujo, L.R., Ataíde, C.H., Barrozo, M.A.S., 2012. Effect of the impurities on the phosphoric acid process. *Mater. Sci. Forum* 727, 386–391.
- Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W., 2003. *Introductory Raman Spectroscopy* 2nd edition, Direct. Elsevier, 435p.
- Ferreira, A., Oliveira, C., Rocha, F., 2003. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. *J. Cryst. Growth* 252, 599–611.
- Filippov, L.O., Duverger, A., Filippova, I.V., Kasaini, H., Thiry, J., 2012. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: The role of non-ionic reagent on cationic flotation. *Miner. Eng.* 36, 314–323.
- Filippov, L.O., Filippova, I.V., Severov, V.V., 2010. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Miner. Eng.* 23, 91–98.
- Filippov, L.O., Severov, V.V., Filippova, I.V., 2014. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *Int. J. Miner. Process.* 127, 62–69.
- Filippov, L.O., Severov, V.V., Filippova, I.V., 2013. Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. *Int. J. Miner. Process.* 123, 120–128.
- Filippova, I.V., Filippov, L.O., Duverger, A., Severov, V.V., 2014. Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH. *Miner. Eng.* 66–68, 135–144.
- Fleet, M.E., Pan, Y., 1995. Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *Am. Mineral.* 80, 329–335.
- Flicoteaux, R., Hameh, P.M., 1989. The aluminous phosphate deposits of Thiès, western Senegal, in: *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 273–276.

- Fontana, M.D., Mabrouk, K. Ben, Kauffmann, T.H., 2013. Raman spectroscopic sensors for inorganic salts. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* 44, 40–67.
- Fornasiero, D., Ralston, J., 2006. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. *Int. J. Miner. Process.* 78, 231–237.
- Fowler, B.O., 1974. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorg. Chem.* 13, 194–207.
- Fowler, B.O., Moreno, E.C., Brown, W.E., 1966. Infra-red spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate. *Arch. Oral Biol.* 11, 477–492.
- Francisco, E.A.B., Prochnow, L.I., Toledo, M.C.M. de, Ferrari, V.C., Jesus, S.L. de, 2007. Thermal treatment of aluminous phosphates of the crandallite group and its effect on phosphorus solubility. *Sci. Agric.* 64, 269–274.
- Fredd, C.N., Fogler, H.S., 1998. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chem. Eng. Sci.* 53, 3863–3874.
- Freeman, J.S., Rowell, D.L., 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* 32, 75–84.
- Frolov, A.A., 1971. Vertical zonation in deposition of ore, as in ultrabasic-alkaline rocks and carbonatites. *Int. Geol. Rev.* 13, 685–695.
- Frost, R.L., Martens, W.N., Williams, P., Kloprogge, J.T., 2002. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierrite. *Fac. Sci. Technol.* 66, 1063–1074.
- Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., López, A., Belotti, F.M., 2013. Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral hureaulite –  $(\text{Mn, Fe})_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . *Vib. Spectrosc.* 66, 69–75.
- Fuerstenau, D.W., Jia, R., 2004. The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 250, 223–231.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., 1985. *Chemistry of flotation*. Published by Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, NY, USA, 177p.
- Fuerstenau, M.C., Somasundaran, P., 2003. Flotation, in: SME (Ed.), *Principles of Minerals Processing*, pp. 245–306.
- Fulmer, M.T., Ison, I.C., Hankermayer, C.R., Constantz, B.R., Ross, J., 2002. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites. *Biomaterials* 23, 751–5.
- Gadaleta, S.J., Paschalis, E.P., Betts, F., Mendelsohn, R., Boskey, A.L., 1996. Fourier transform infrared spectroscopy of the solution-mediated conversion of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite: New correlations between X-ray diffraction and infrared data. *Calcif. Tissue Int.* 58, 9–16.
- Gharabaghi, M., Irannajad, M., Noaparast, M., 2010. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydrometallurgy* 103, 96–107.
- Gharabaghi, M., Noaparast, M., Shafaei Tonkaboni, S.Z., 2007. Lar mountain phosphate ore processing using flotation approach. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. B, Eng.* 31, 447–450.
- Gilbert, B., 2005. *Spectroscopie Raman*. Université de Liège, Liège, 26p.
- Glenn, C.R., Arthur, M.A., 1990. Anatomy and origin of a Cretaceous phosphorite-greensand giant, Egypt. *Sedimentology* 37, 123–154.

- Gorain, B., Franzidis, J.-P., Manlapig, E., 1995. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell — Part 1: Effect on bubble size distribution. *Miner. Eng.* 8, 615–635.
- Gowariker, V., Krishnamurthy, V.N., Gowariker, S., Dhanorkar, M., Paranjape, K., 2009. *The Fertilizer Encyclopedia*. Jhon Wiley and Sons, 889p.
- Gravereau, P., 2012. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 209p.
- Grunenwald, A., Keyser, C., Sautereau, A.M., Crubézy, E., Ludes, B., Drouet, C., 2014. Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology. *J. Archaeol. Sci.* 49, 134–141.
- Gu, Z., 2002. *Fine particle flotation for Florida dolomitic phosphate pebbles*. PhD dissertation. West Virginia University.
- Guimarães, R.C., Araujo, A.C., Peres, A.E.C., 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Miner. Eng.* 18, 199–204.
- Hadioui, M., 2007. *Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse*. Thèse de Doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 180p.
- Hanna, H.S., Somasundaran, P., 1976. Flotation of salt type minerals, in: Fuerstenau, M. (Ed.), *Flotation*. American Institute of Mining Mineralogical and Petroleum Engineers, New York, pp. 197–272.
- Harmer, S.L., Thomas, J.E., Fornasiero, D., Gerson, A.R., 2006. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4392–4402.
- Henchiri, A., 1993. A contribution to carbonates–phosphate separation by flotation technique, in: *Beneficiation of Phosphate, Theory & Practice*. Soc. Min. Met & Exp., Inc., Littleton, Colorado. pp. 225–230.
- Hernández, F., Calero, M., Blázquez, G., 2004. Flotation of low-grade phosphate ore. *Adv. Powder Technol.* 15, 421–433.
- Hiçyılmaz, C., Atalay, Ü., Özbayoglu, G., 1993. Selective flotation of scheelite using amines. *Miner. Eng.* 6, 313–320.
- Hignett, T.P., Doll, E.C., Livingston, O.W., Raistrick, B., 1977. Utilization of difficult phosphate ores, in: *New Developments in Phosphate Fertilizer Technology*. Elsevier, pp. 273–288.
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S., Inczedy, J., 1978. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by ir spectrophotometry and other instrumental methods: II, Investigations on quartz and feldspar. *Clays Clay Miner.* 26, 139–143.
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S., Inczedy, J., 1977. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods-I. Investigations on clay minerals. *Clays Clay Miner.* 25, 451–456.
- Hontsu, S., Yoshikawa, K., 2015. Ultra-thin hydroxyapatite sheets for dental applications, in: *Publishing, W. (Ed.), Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*. pp. 129–142.
- Hoover, M., 1980. Water chemistry effects in the flotation of sulphide ores – a review and discussion for molybdenite, in: *Complex Sulphide Ores*. pp. 100–112.
- Houot, R., 1982. Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments. *Int. J. Miner. Process.* 9, 353–384.

- Hsieh, S.S., Lehr, J.R., 1985. Beneficiation of dolomitic Idaho phosphate rock by the TVA diphosphonic acid depressant process, in: *Min and Met Proc.* pp. 10–13.
- Hsu, J., Fox, J.L., Higuchi, W.I., Powell, G.L., Otsuka, M., Baig, A., LeGeros, R.Z., 1994. Metastable equilibrium solubility behavior of carbonated apatites. *J. Colloid Interface Sci.* 167, 414–423.
- Hu, Y., Xu, Z., 2003. Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation. *Int. J. Miner. Process.* 72, 87–94.
- Hughes, J., Rakovan, J., 2002. The crystal structure of apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ . *Rev. Mineral. geochemistry* 48, 1–12.
- Ilyin, A. V., 1989. Apatite deposits in the Khibiny and Kovdor alkaline igneous complexes, Kola Peninsula, northwestern USSR, in: AJG Notholt, RP Sheldon, D.D. (Ed.), *Phosphate Deposits of the World Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, pp. 485–493.
- Ilyin, A. V., Krasilnikova, N.A., Kazakova, M.P., 1989. The lower Cambrian Karatau Phosphorite basin, Kazakhstan, USSR, in: AJG Notholt, RP Sheldon, D.D. (Ed.), *Phosphate Deposits of the World Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, pp. 497–502.
- Jallad, I.S., Abu Murrey, O.S., Sadaqah, R.M., 1989. Upper Cretaceous phosphorites of Jordan, in: Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 344–351.
- Jasinski, S.M., 2015. Phosphate Rock. *USGS Miner. Commod. Summ.* 118–119.
- Jébrak, M., Marcoux, É., 2008. *Géologie des ressources minérales*. Ministère des ressources naturelles et de la faune du Québec, 667p.
- Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Čapoun, T., Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Capoun, T., Jehlička, J., Vitek, P., Edwards, H.G.M., Heagraves, M., Čapoun, T., 2009. Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73, 410–419.
- Johnsson, M.S., Nancollas, G.H., 1992. The Role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Crit. Rev. oral Biol. Med.* 3, 61–82.
- Jouve, R.G., 1995. *Caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'adsorption infrarouge*. Thèse de Doctorat. Université Jean Monnet Sainte-Etienne, 193p.
- Juillard, A., Falgayrac, G., Cortet, B., Vieillard, M.H., Azaroual, N., Hornez, J.C., Penel, G., 2010. Molecular interactions between zoledronic acid and bone: An in vitro Raman microspectroscopic study. *Bone* 47, 895–904.
- Kamiya, M., Hatta, J., Shimada, E., Ikuma, Y., Yoshimura, M., Monma, H., 2004. AFM analysis of initial stage of reaction between calcite and phosphate. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 111, 226–231.
- Kanari, N., Menad, N., Diot, F., Allain, E., Yvon, J., 2016. Phosphate valorization by dry chlorination route. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* 52, 17–24.
- Kawatra, S.K., Carlson, J.T., 2013. *Beneficiation of Phosphate Ore*. SME, 168p.
- Kiefer, W., 2011. *Surface enhanced Raman spectroscopy: analytical, biophysical and life science applications*, S. Schlück. ed. Wiley-VCH, 331p.
- Kitchener, J., 1984. Surface forces in flotation - a critique, in: Jones M.H., W.J.T. (Ed.), *Principles of Mineral Flotation: The Wark Symposium*. Australasian Institute of Mining & Metallurgy, pp. 65–71.

- Klasa, J., Ruiz-Agudo, E., Wang, L.J., Putnis, C. V., Valsami-Jones, E., Menneken, M., Putnis, A., 2013. An atomic force microscopy study of the dissolution of calcite in the presence of phosphate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 115–128.
- Kodati, V.R., Tomasi, G.E., Turumin, J.L., Tu, A.T., 1991. Raman Spectroscopic Identification of Phosphate-Type Kidney Stones. *Appl. Spectrosc.* 45, 581–583.
- Kou, J., Tao, D., Xu, G., 2010. A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 368, 75–83.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995. Introduction to geochemistry, 3rd ed. McGraw-Hill, NY, 647p.
- Kurniawan, A.U., Ozdemir, O., Nguyen, A.V., Ofori, P., Firth, B., 2011. Flotation of coal particles in MgCl<sub>2</sub>, NaCl, and NaClO<sub>3</sub> solutions in the absence and presence of Dowfroth 250. *Int. J. Miner. Process.* 98, 137–144.
- Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Cook, G.B., 1987. Introduction to Organic Spectroscopy. Macmillan Publishing Company, New York, 454p.
- Larsen, M.J., Jensen, S.J., 1989a. Stability and mutual conversion of enamel apatite and brushite at 20 °C as a function of pH of the aqueous phase. *Arch. Oral Biol.* 34, 963–968.
- Larsen, M.J., Jensen, S.J., 1989b. The hydroxyapatite solubility product of human dental enamel as a function of pH in the range 4.6–7.6 at 20 °C. *Arch. Oral Biol.* 34, 957–961.
- Laznicka, P., 2004. Total Metallogeny-Geosites, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 740p.
- Lee, M.J., Lee, J.I., Hur, S. Do, Kim, Y., Moutte, J., Balaganskaya, E., 2006. Sr–Nd–Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos* 91, 250–261.
- Leja, J., 1982. Flotation surfactants, in: *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer US, Boston, MA, pp. 205–339.
- Li, G., Cao, Y., Liu, J., Wang, D., 2012. Cyclonic flotation column of siliceous phosphate ore. *Int. J. Miner. Process.* 110–111, 6–11.
- Lientsun, Y., Shu, S., Qiyang, C., Shizeng, G., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites deposits : Kunyang, Yunnan, China, in: Cook, P.J., Shergold, J.H. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 1 Proterozoic and Cambrian Phosphorites*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 149–154.
- Lippincott, E.R., Van Valkenburg, A., Weir, C.E., Bunting, E.N., 1958. Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 61, 61.
- Liu, Q., Zhang, Y., Laskowski, J.S., 2000. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *Int. J. Miner. Process.* 60, 229–245.
- Louati, B., Guidara, K., Gargouri, M., Fourati, M., 2005. <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR and Raman study of CaHPO<sub>4</sub> and SrHPO<sub>4</sub>. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.* 60, 121–126.
- Lu, H.B., Campbell, C.T., Graham, D.J., Ratner, B.D., 2000. Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS. *Anal. Chem.* 72, 2886–2894.
- Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays : infrared methods. *Clays Clay Miner.* 49, 410–432.
- Magat, M., 1934. Sur le spectre Raman de l'eau liquide - Première partie. *J. Phys. Radium* 5, 347–356.
- Mandair, G.S., Morris, M.D., 2015. Contributions of Raman spectroscopy to the understanding of bone strength., *BoneKey reports*. Nature Publishing Group, vol 4, 620p.

- Marinakos, K.I., Shergold, H.L., 1985a. The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite. *Int. J. Miner. Process.* 14, 161–176.
- Marinakos, K.I., Shergold, H.L., 1985b. Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite. *Int. J. Miner. Process.* 14, 177–193.
- Martin, E.R., Raoul, D., Christian, M.F., 1990. Procédé de broyage et compactage d'une matière minérale quelconque et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé. EP0476209 A1, 13p.
- Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J., Domingo, C., Fortes, C., Blanco-Varela, M., 2003. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cem. Concr. Res.* 33, 2063–2068.
- Maslova, O.A., 2014. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans, 190p.
- McCreery, R.L., 2005. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Jhon Wiley and Sons, 452p.
- McKelvey, V.E., 1967. Phosphate deposits, *Geol. Serv. Bull.* n° 1252-D, 32p.
- Mekmene, O., Quillard, S., Rouillon, T., Bouler, J.-M., Piot, M., Gaucheron, F., 2009. Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions. *Dairy Sci. Technol.* 89, 301–316.
- Menezes, J.L., Yan, J., Sharma, M.M., 1989. The mechanism of alteration of macroscopic contact angles by the adsorption of surfactants. *Colloids and Surfaces* 38, 365–390.
- Meyer, H., 1984. The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J. Cryst. Growth* 66, 639–646.
- Mihajlović, S.R., Vučinić, D.R., Sekulić, Ž.T., Milićević, S.Z., Kolonja, B.M., 2013. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technol.* 245, 208–216.
- Mishra, S.K., 1982. Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *Int. J. Miner. Process.* 9, 59–73.
- Mishra, S.K., 1979. The electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of dodecylamine chloride. *Int. J. Miner. Process.* 6, 119–132.
- Mohammadkhani, M., Noaparast, M., Shafaei, S.Z., Amini, A., Amini, E., Abdollahi, H., 2011. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. *Int. J. Miner. Process.* 100, 157–165.
- Moreno, E.C., Gregory, T.M., Brown, W.E., 1968. Preparation and solubility of hydroxyapatite. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 72A, 773.
- Motz, J.T., Hunter, M., Galindo, L.H., Gardecki, J.A., Kramer, J.R., Dasari, R.R., Feld, M.S., 2004. Optical fiber probe for biomedical Raman spectroscopy. *Appl. Opt.* 43, 542–54.
- Moudgil, B.M., Ince, D., 1988. Flotation of dolomitic impurities from Jhamarkotra (India) phosphorites. *Int. J. Miner. Process.* 24, 47–54.
- Mukhtar, S., Haswell, S., Ellis, A., Hawke, D., 1991. Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. *Analyst* 116, 333–338.
- Nathanael, J.A., Mangalaraj, D., Hong, S.I., Masuda, Y., Rhee, Y.H., Kim, H.W., 2013. Influence of fluorine substitution on the morphology and structure of hydroxyapatite nanocrystals prepared by hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.* 137, 967–976.
- Nelson, A.E., Hildebrand, N.K.S., Major, P.W., 2002. Mature dental enamel [calcium hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 9, 250–259.

- Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F., 1989. Phosphate Deposits of the World: Volume 2, Phosphate Rock Resources. Cambridge University Press, 604p.
- Nriagu, J.O., 1984. Phosphate minerals: their properties and general modes of occurrence., in: Nriagu, J.O., Moore, P.B. (Eds.), In Phosphate Minerals. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–136.
- Okazaki, M., 1983. F-CO<sub>3</sub> Interaction in IR spectra of fluoridated CO<sub>3</sub>-apatites. *Calcif. Tissue Int.* 35, 78–81.
- Pan, H.-B., Darvell, B.W., 2007. Solubility of hydroxyapatite by solid titration at pH 3–4. *Arch. Oral Biol.* 52, 618–624.
- Pan, Y., Fleet, M., 2002. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol 48, 13–49.
- Pasquini, L., Munoz, J.-F., Pons, M.-N., Yvon, J., Dauchy, X., France, X., Le, N.D., France-Lanord, C., Görner, T., 2014. Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation. *Sci. Total Environ.* 481, 459–468.
- Penel, G., Cau, E., Delfosse, C., Rey, C., Hardouin, P., Jeanfils, J., Delecourt, C., Lemaître, J., Leroy, G., 2003. Raman microspectrometry studies of calcified tissues and related biomaterials. *Dent. Med. Probl.* 40, 37–43.
- Penel, G., Delfosse, C., Descamps, M., Leroy, G., 2005. Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy. *Bone* 36, 893–901.
- Penel, G., Leroy, G., Leroy, N., Behin, P., Langlois, J.M., Libersa, J.C., Dupas, P.H., 2000. Raman spectrometry applied to calcified tissue and calcium-phosphorus biomaterials. *Bull. du Groupement Int. pour la Rech. Sci. en Stomatol. Odontol.* 42, 55–63.
- Penel, G., Leroy, G., Rey, C., Sombret, B., Huvenne, J.P., Bres, E., 1997. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8, 271–276.
- Penel, G., Leroy, N., Van Landuyt, P., Flautre, B., Hardouin, P., Lemaître, J., Leroy, G., 1999. Raman microspectrometry studies of brushite cement: in vivo evolution in a sheep model. *Bone* 25, 81S–84S.
- Perassi, I., Borgnino, L., 2014. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO<sub>3</sub>-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. *Geoderma* 232–234, 600–608.
- Perrone, J., Fourest, B., Giffaut, E., 2002. Surface characterization of synthetic and mineral carbonate fluoroapatites. *J. Colloid Interface Sci.* 249, 441–52.
- Pezzotti, G., Puppulin, L., La Rosa, A., Boffelli, M., Zhu, W., McEntire, B.J., Hosogi, S., Nakahari, T., Marunaka, Y., 2015. Effect of pH and monovalent cations on the Raman spectrum of water: Basics revisited and application to measure concentration gradients at water/solid interface in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> biomaterial. *Chem. Phys.* 463, 120–136.
- Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Van Grieken, R., 2006. The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review. *Cem. Concr. Res.* 36, 656–662.
- Prasad, M., Majmudar, A.K., Rao, G.M., Rao, T.C., 1995. Flotation studies on a low-grade, cherty-calcareous rock phosphate ore from Jhabua, India. *Miner. Metall. Process.* 12, 92–96.
- Prewitt, C.T., 1984. International Geological Congress Moscow , USSR , August 4-14 , 1984 Section C 10 Mineralogy In Collaboration with the International Mineralogical Association 9, 4–5.

- Pugh, R., Stenius, P., 1985. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *Int. J. Miner. Process.* 15, 193–218.
- Pugh, R.J., 1986. The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite. *Colloids and Surfaces* 18, 19–41.
- Pugh, R.J., Rutland, M.W., Manev, E., Claesson, P.M., 1996. Dodecylamine collector — pH effect on mica flotation and correlation with thin aqueous foam film and surface force measurements. *Int. J. Miner. Process.* 46, 245–262.
- Qi, G.W., Klauber, C., Warren, L.J., 1993. Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. *Int. J. Miner. Process.* 39, 251–273.
- Rao, D.V., Narayanan, M.K., Nayak, U.B., Ananthapadmanabhan, K., Somasundaran, P., 1985. Flotation of calcareous Mussorie phosphate ore. *Int. J. Miner. Process.* 14, 57–66.
- Rath, S.S., Sahoo, H., Das, B., Mishra, B.K., 2014. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz. *Miner. Eng.* 69, 57–64.
- Reeder, R.J., 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Rev. Mineral. Geochemistry* 11, 1–47.
- Regev, L., Poduska, K.M., Addadi, L., Weiner, S., Boaretto, E., 2010. Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: Archaeological applications. *J. Archaeol. Sci.* 37, 3022–3029.
- Regnier, P., Lasaga, A.C., Berner, R.A., Han, O.H., Zilm, K.W., 1994. Mechanism of CO<sub>3</sub> substitution in carbonate-fluorapatite; evidence from FTIR spectroscopy, <sup>13</sup>C NMR, and quantum mechanical calculations. *Am. Mineral.* 79, 809–818.
- Ren, F., Ding, Y., Leng, Y., 2014. Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: a combined experimental and computational study. *J. Biomed. Mater. Res. A* 102, 496–505.
- Rey, C., Collins, B., Goehl, T., Dickson, I.R., Glimcher, M.J., 1989. The carbonate environment in bone mineral: A resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study. *Calcif. Tissue Int.* 45, 157–164.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Glimcher, M.J., 2009. Bone mineral: update on chemical composition and structure. *Osteoporos. Int.* 20, 1013–1021.
- Riggs, S.R., 1989. Phosphate deposits of the North Carolina coastal plain, continental shelf and adjacent Blake Plateau, USA, in: Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 42–52.
- Rodrigues, A.J., Brandao, P.R.G., 1993. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. *Miner. Eng.* 6, 643–653.
- Rudolph, W.W., 2010. Raman and infrared spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions. *Dalt. Trans.* 39, 9642–9653.
- Rule, A.R., Larson, D.E., Dallenbach, C.B., 1982. Application of calcite–silica flotation techniques to western phosphate minerals. US Bureau of Mines, RI n° 8728.
- Runge, K.C., Franzidis, J.P., Manlapig, E.V., 2003. A study of the flotation characteristics of different mineralogical classes in different streams of an industrial circuit, in: *Proceedings: XXII International Mineral Processing Congress*. Cape Town, South Africa. pp. 962–972.
- Ruste, J., 2013. Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. *Tech. l'ingénieur Tech. d'analyse par Imag.* 33, 21p.

- Saidin, S., Chevallier, P., Abdul Kadir, M.R., Hermawan, H., Mantovani, D., 2013. Polydopamine as an intermediate layer for silver and hydroxyapatite immobilisation on metallic biomaterials surface. *Mater. Sci. Eng. C* 33, 4715–4724.
- Sakae, T., 2006. Variations in dental enamel crystallites and micro-structure. *J. Oral Biosci.* 48, 85–93.
- Salvan, H., 1954. Les invertébrés fossiles des phosphates Marocains: paléontologie. Notes et Mémoires, n° 93, 275p, 18 pl.
- Sánchez-Pastor, N., Oehlerich, M., Astilleros, J.M., Kaliwoda, M., Mayr, C.C., Fernández-Díaz, L., Schmahl, W.W., 2016. Crystallization of ikaite and its pseudomorphic transformation into calcite: Raman spectroscopy evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 175, 271–281.
- Santamarina, J.C., Klein, K. a, Wang, Y.H., Prencke, E., 2002. Specific surface: determination and relevance. *Can. Geotech. J.* 39, 233–241.
- Santana, R.C., Farnese, A., Fortes, M., Ataíde, C.H., Barrozo, M., 2008. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. *Sep. Purif. Technol.* 64, 8–15.
- Sassi, S., 1974. La sédimentation phosphatée au Paléocène dans le Sud et le Centre Ouest de la Tunisie. Thèse de Doctorat. Université Paris-Sud (Orsay), 252p.
- Sayilgan, A., Arol, A.I., 2004. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz. *Int. J. Miner. Process.* 74, 233–238.
- Schaad, P., Poumier, F., Voegel, J.C., Gramain, P., 1997. Analysis of calcium hydroxyapatite dissolution in non-stoichiometric solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 121, 217–228.
- Schröter, T., 1989. The Abu Tartur phosphorite deposit, Western Desert, Egypt, in: Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 194–199.
- Sengul, H., Ozer, A.K., Gulaboglu, M.S., 2006. Beneficiation of Mardin-Mazıdaği (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions. *Chem. Eng. J.* 122, 135–140.
- Senior, G.D., Trahar, W.J., 1991. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 33, 321–341.
- Session d’initiation aux spectroscopies infrarouge et Raman, 1988. Stage CNRS Formation. Laboratoire de spectroscopie moléculaire et cristalline (UA 124). Bordeaux, France, 252p.
- Seth, V., Kumar, R., Arora, S.C.D., Biswas, A.K., 1975. Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite–apatite mineral system. *Trans. Inst. Min. Met.* 84, C56–C58.
- Shao, X., Jiang, C.L., Parekh, B.K., 1998. Enhanced flotation separation of phosphate and dolomite using a new amphoteric collector 15, 11–14.
- Simandl, G.J., Paradis, S., Fajber, R., 2012. *Sedimentary Phosphate Deposits Mineral Deposit Profile F07* 217–222.
- Singh, M., Vinodh Kumar, S., Waghmare, S.A., Sabale, P.D., 2016. Aragonite–vaterite–calcite: Polymorphs of CaCO<sub>3</sub> in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India. *Constr. Build. Mater.* 112, 386–397.
- Sis, H., Chander, S., 2003. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review. *Miner. Eng.* 16, 577–585.
- Sjöberg, E.L., Rickard, D.T., 1984. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 485–493.

- Slansky, M., 1989. The Eocene phosphate deposits of Togo, in: *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 258–261.
- Slansky, M., 1980. *Géologie des phosphates sédimentaires*, Mémoire du BRGM, n° 114, 92p.
- Smani, M.S., Blazy, P., Cases, J.M., 1975. Beneficiation of sedimentary Moroccan phosphate ores. *AIME Trans* 258, 168–182.
- Smart, R.S.C., 1991. Surface layers in base metal sulphide flotation. *Miner. Eng.* 4, 891–909.
- Smart, R.S.C., Slager, T.L., Little, L.H., Greenler, R.G., 1973. Carbon monoxide adsorption on magnesium oxide. *J. Phys. Chem.* 77, 1019–1023.
- Smith, E., Dent, G., 2005. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, 1<sup>st</sup> ed. Wiley, 224p.
- Somasundaran, P., 1969. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 31, 557–565.
- Somasundaran, P., Agar, G.E.E., 1967. The zero point of charge of calcite. *J. Colloid Interface Sci.* 24, 433–440.
- Somasundaran, P., Amankonah, J.O., Ananthapadmabhan, K.P., 1985. Mineral solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. *Colloids and Surfaces* 15, 309–333.
- Somasundaran, P., Nagaraj, D.R., 1984. Chemistry and applications of chelating agents in flotation and flocculation. *Reagents Miner. Ind.* 209–219.
- Somasundaran, P., Wang, D., 2006. *Solution chemistry : minerals and reagents*. Elsevier, 220p.
- Somasundaran, P., Wang, Y.H.C., 1984. Surface chemical characteristics and adsorption properties of apatite, in: Misra, D.N. (Ed.), *Adsorption on and Surface Chemistry of Hydroxyapatite*. Springer US, Boston, MA, pp. 129–149.
- Somasundaran, P., Zhang, L., 2000. Reagent Adsorption on Phosphates, in: *Encyclopedia of Separation Science*. Academic Press, San Diego, CA, pp. 1562–1572.
- Somasundaran, P., Zhang, L., 1999. Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation, in: *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*. pp. 141–154.
- Stipp, S.L., Hochella, M.F., 1991. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1723–1736.
- Svoboda, K., 1989. The Lower Tertiary phosphate deposits of Tunisia, in: Notholt, A.J.G., Sheldon, R.P., Davidson, D.F. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 2 Phosphate Rock Resources*. Cambridge University Press, Cambridge University, pp. 284–288.
- Taggart, A.F., Arbiter, N., 1946. The chemistry of collection of non-metallic minerals by amine-type collectors. *Trans.AIME* 169, 266–271.
- Tanaka, Y., Katayama, N., Arai, S., 1988. Reagents in phosphate flotation, in: Somasundaran, P., Moudgil, B.M. (Ed.), *Reagents in Mineral Technology*,. New York, pp. 645–662.
- Tao, D., 2005. Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—A Review. *Sep. Sci. Technol.* 39, 741–760.
- Termine, J.D., Lundy, D.R., 1974. Vibrational spectra of some phosphate salts amorphous to X-ray diffraction. *Calcif. Tissue Res.* 15, 55–70.

- Teterin, A.Y., Maslakov, K.I., Teterin, Y.A., Ivanov, K.E., Yudintsev, S. V., Stefanovsky, S. V., Livshits, T.S., Lapina, M.I., 2010. The XPS study of pyrochlore matrixes for the radioactive waste disposal. *Nucl. Technol. Radiat. Prot.* 25, 157–163.
- Thirioux, L., Baillif, P., Touray, J.C., Ildefonse, J.P., 1990. Surface reactions during fluorapatite dissolution-recrystallization in acid media (hydrochloric and citric acids). *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1969–1977.
- Thompson, D.W., Pownall, P.G., 1989. Surface electrical properties of calcite. *J. Colloid Interface Sci.* 131, 74–82.
- Thompson, M., Wilkins, S.J., Compton, R.G., Viles, H.A., 2003. Channel flow cell studies on the evaluation of surface pretreatments using phosphoric acid or polymaleic acid for calcite stone protection. *J. Colloid Interface Sci.* 259, 338–45.
- Tohry, A., Dehghani, A., 2016. Effect of sodium silicate on the reverse anionic flotation of a siliceous–phosphorus iron ore. *Sep. Purif. Technol.* 164, 28–33.
- Tokunaga, T.K., Olson, K.R., Wan, J., 2003. Moisture characteristics of Hanford Gravels. *Vadose Zone Journal*, vol 2, n°3, 322-329.
- Tortet, L., Gavarrí, J.R., Nihoul, G., 1997. Study of protonic mobility in  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Brushite) and  $\text{CaHPO}_4$  (Monetite) by Infrared Spectroscopy and Neutron Scattering. *J. Solid State Chem.* 16, 6–16.
- Tourbin, M., 2006. Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 313p.
- Towett, E.K., Shepherd, K.D., Cadisch, G., 2013. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Sci. Total Environ.* 463, 374–388.
- Traina, S.J., 1996. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4291.
- Trompette, R., Affaton, P., Joulia, F., Marchand, J., 1980. Stratigraphic and structural controls of late Precambrian phosphate deposits of the northern Volta Basin in Upper Volta, Niger, and Benin, West Africa. *Econ. Geol.* 75, 62–70.
- Tsuda, H., Arends, J., 1993. Raman spectra of human dental calculus. *J. Dent. Res.* 72, 1609–1613.
- Tung, M.S., 1998. Calcium Phosphates: Structure, Composition, Solubility, and Stability, in: *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*. Springer US, Boston, MA, pp. 1–19.
- Turrell, G., Corset, J., 1996. *Raman Microscopy: developments and applications*. Academic Press; 494p.
- Ukrainczyk, M., Stelling, J., Vučák, M., Neumann, T., 2013. Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies. *J. Cryst. Growth* 369, 21–31.
- Valsami-Jones, E., 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7. *Chem. Geol.* 151, 215–233.
- Van Olphen, H., Fripiar, J.J., 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, 368p.
- Vatan, A., 1967. *Manuel de sédimentologie*. Editions TECHNIP, 426p.
- Vidyadhar, A., Rao, K.H., 2007. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system. *J. Colloid Interface Sci.* 306, 195–204.
- Vidyadhar, A., Rao, K.H., Chernyshova, I.V., 2003. Mechanisms of amine–feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 214, 127–142.

- Vieillard, P., 1978. Géochimie des phosphates: étude thermodynamique, application à la genèse et à l'altération des apatites. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg Institut de géologie, 181p.
- Vlacic, J., Meyers, I.A., Walsh, L.J., 2008. Photonic conversion of hydroxyapatite to fluorapatite : A possible mechanism for laser-activated fluoride therapy. *J. Oral Laser Appl.* 8, 1–8.
- Wagner, C.D., 1990. Photoelectron and auger energies and the auger parameter, in: *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Briggs D, Seah MP, Eds.). Wiley Publishers, New York. Jhon Wiley & Sons, New York, pp. 595–610.
- Wang, Z., Pakoulev, A., Pang, Y., Dlott, D.D., 2004. Vibrational substructure in the OH stretching transition of water and HOD. *J. Phys. Chem. A* 108, 9054–9063.
- Wilkins, S.J., Compton, R.G., Viles, H.A., 2001. The Effect of surface pretreatment with polymaleic acid, phosphoric acid, or oxalic acid on the dissolution kinetics of calcium carbonate in aqueous acid. *J. Colloid Interface Sci.* 242, 378–385.
- Xu, J., 1996. Vibrational Spectroscopic Investigations of Calcium Phosphates and dental materials. PhD Thesis. McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 135p.
- Xu, J., Butler, I.S., Gilson, D.F.R., 1999. FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and anhydrous dicalcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55, 2801–2809.
- Xu, J., F.R. Gilson, D., S. Butler, I., 1998. FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54, 1869–1878.
- Yu, Y., Zhang, J., 1999. Reverse crago process for siliceous phosphates. US Patent n° 5865318 A.
- Yuehua, H., Chi, R., Xu, Z., 2003. Solution chemistry study of salt-type mineral flotation systems: role of inorganic dispersants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1641–1647.
- Yueyan, L., 1986. Proterozoic and Cambrian phosphorites regional review: China, in: Cook, P.J., Shergold, J. (Eds.), *Phosphate Deposits of the World Volume 1 Proterozoic and Cambrian Phosphorites*. Cambridge University, pp. 42–62.
- Zafar, Z.I., Anwar, M.M., Pritchard, D.W., 1996. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 46, 135–151.
- Zapata, F., Roy, R.N., 2004. Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable (No. 13). Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. *Bulletin FAO, Engrais et nutrition végétale n°13*, 173p.
- Zhang, L., 2013. Enhanced phosphate flotation using novel depressants. PhD thesis. University of Kentucky UKnowledge, 121p.
- Zhang, P., Snow, R., Peres, A.E.C., El-Shall, H., El-Midany, A., 2007. Depressants in non-sulfide mineral flotation. *Froth Flotation. A Century Innov. Littlelet. SME* 555–574.
- Zhang, P., Yu, Y., Bogan, M., 1997. Challenging the “Crago” double float process II. Amine-fatty acid flotation of siliceous phosphates. *Miner. Eng.* 10, 983–994.
- Zhou, Q., Lu, S., 1992. Acidized sodium silicate - an effective modifier in fluorite flotation. *Miner. Eng.* 5, 435–444.
- Zhu, Y., Zhang, X., Chen, Y., Xie, Q., Lan, J., Qian, M., He, N., 2009. A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25 °C and 45 °C. *Chem. Geol.* 268, 89–96.

Zidi, R., Babbou-Abdelmalek, C., Chaabani, F., Abbassi, L., 2016. Enrichment of low-grade phosphate coarse particles by froth-flotation process, at the Kef-Eddur washing plant, Tunisia. Arab. J. Geosci. 9, 462.

**Sites web consultés**

[www.planet-terre.ens-lyon.fr](http://www.planet-terre.ens-lyon.fr) / Qu'est-ce qu'une carbonatite ? (Chazot, G., Thomas, P., 2003) (12/2016).

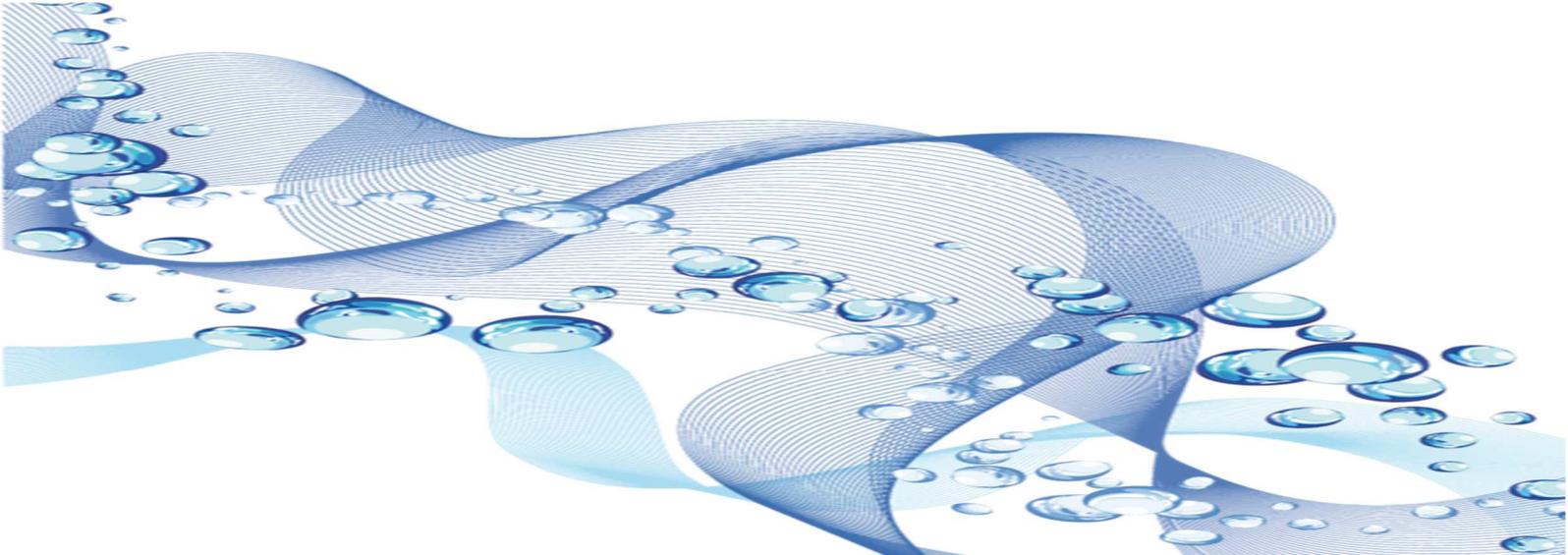
[www.mineralseducationcoalition.org](http://www.mineralseducationcoalition.org) (07/2016).

[www.futura-sciences.com](http://www.futura-sciences.com) (12/2016)

---

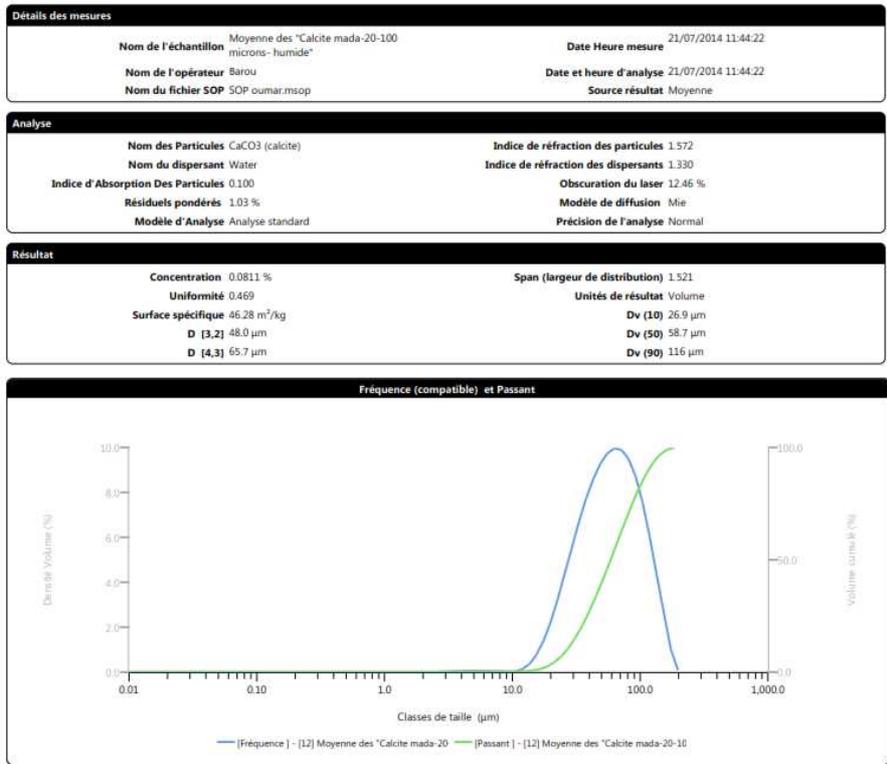
**Annexes**

---

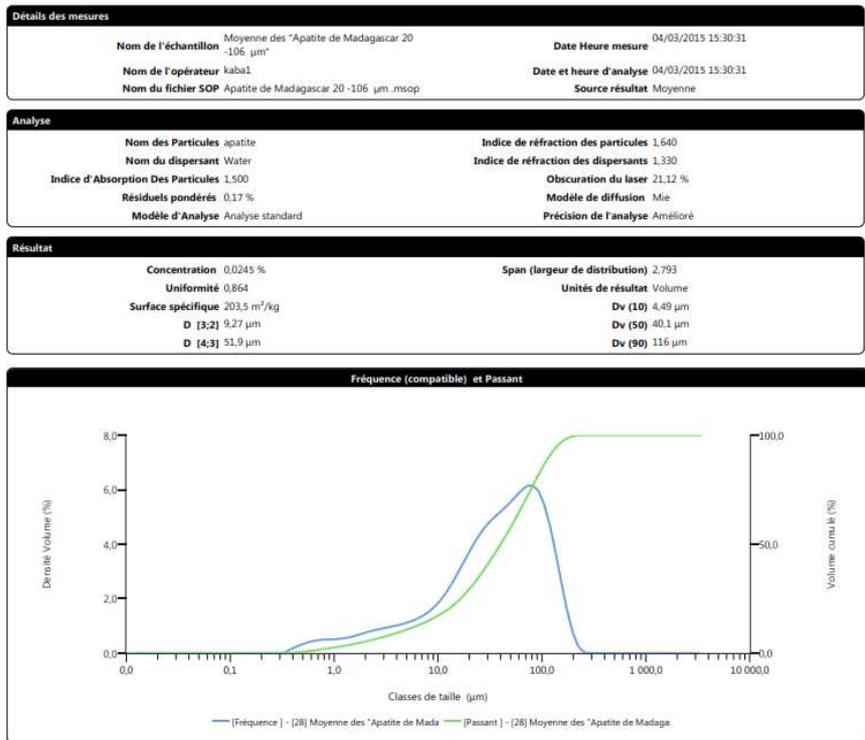


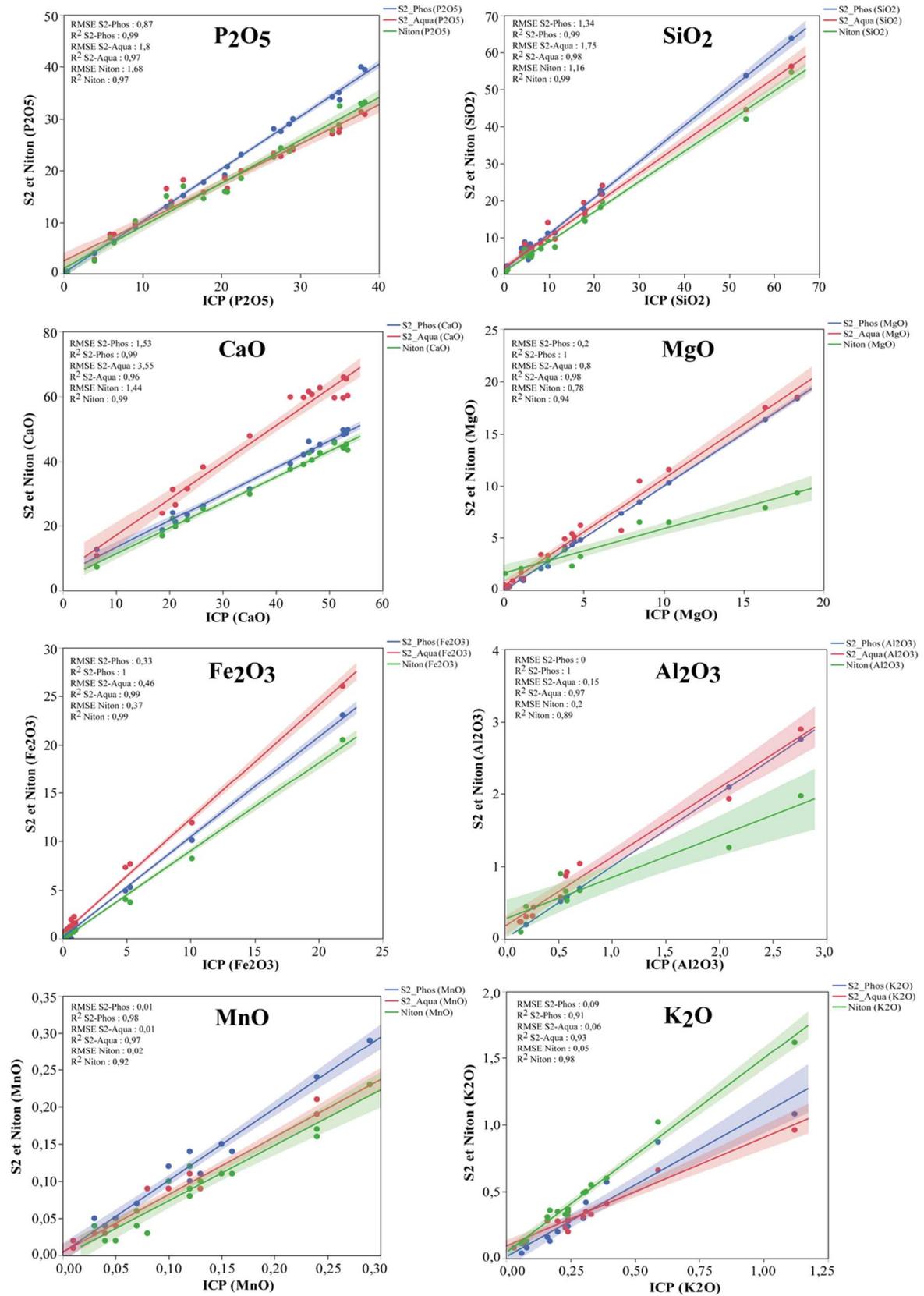
**Annexe 2.1 :** Courbes granulo-laser des minéraux

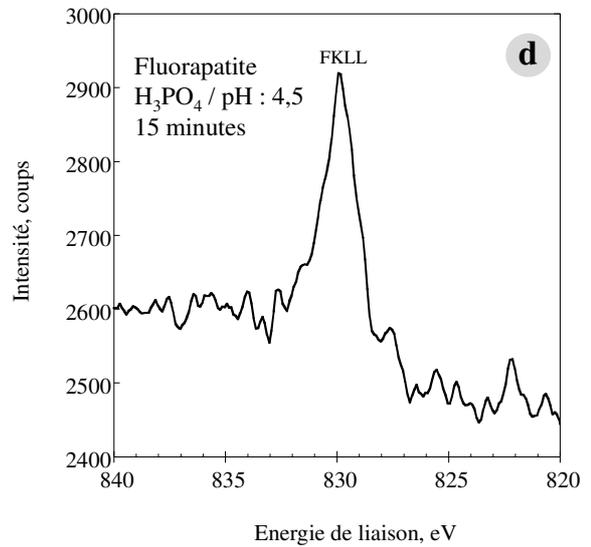
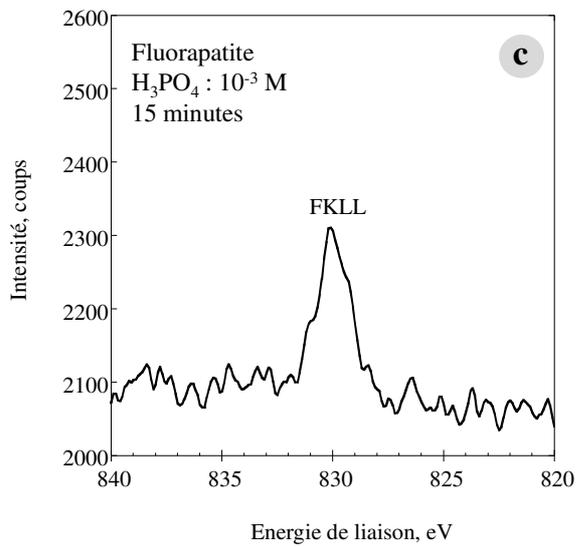
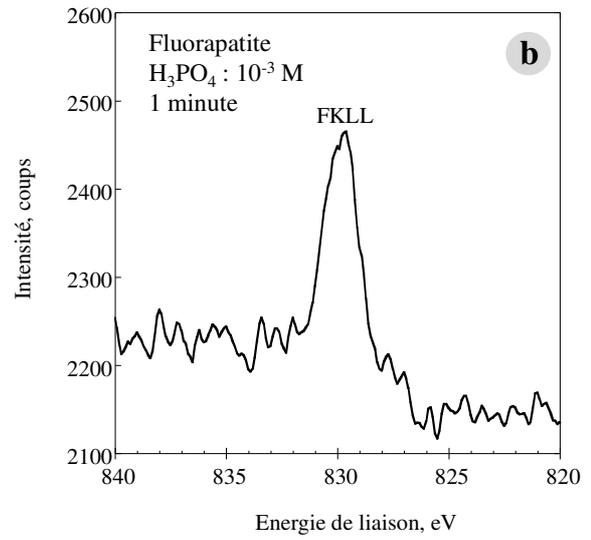
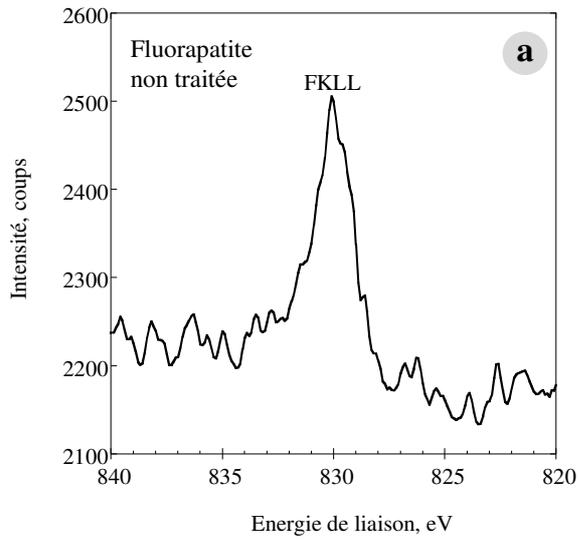
Calcite de Madagascar

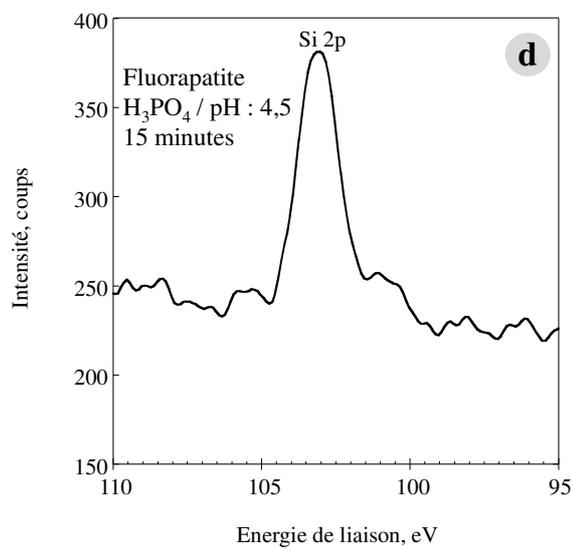
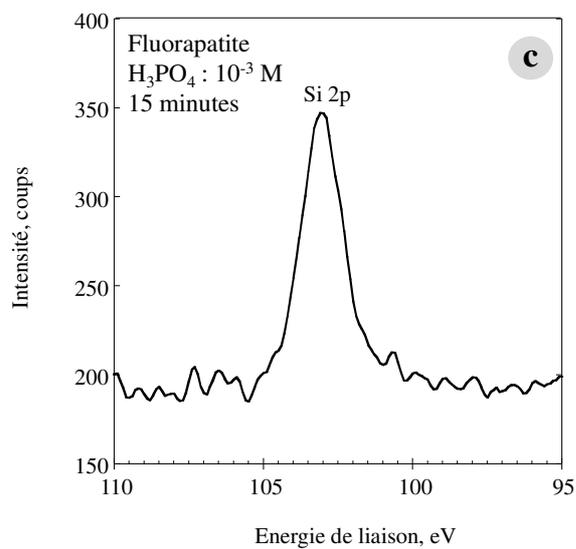
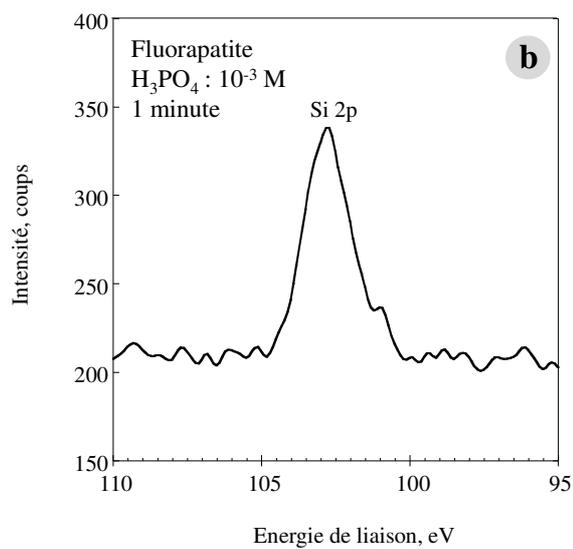
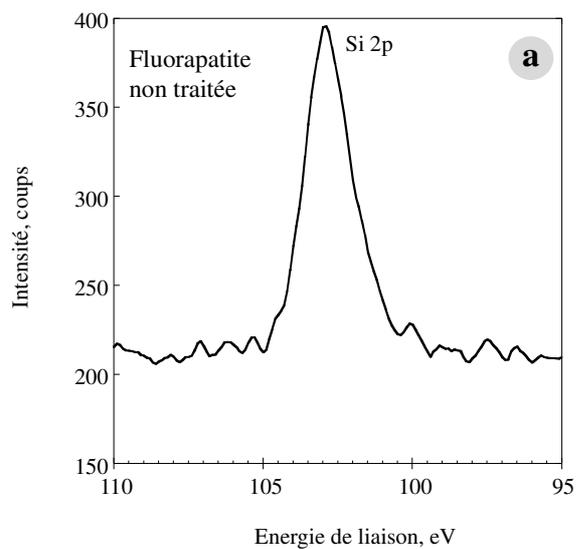


Fluorapatite de Madagascar



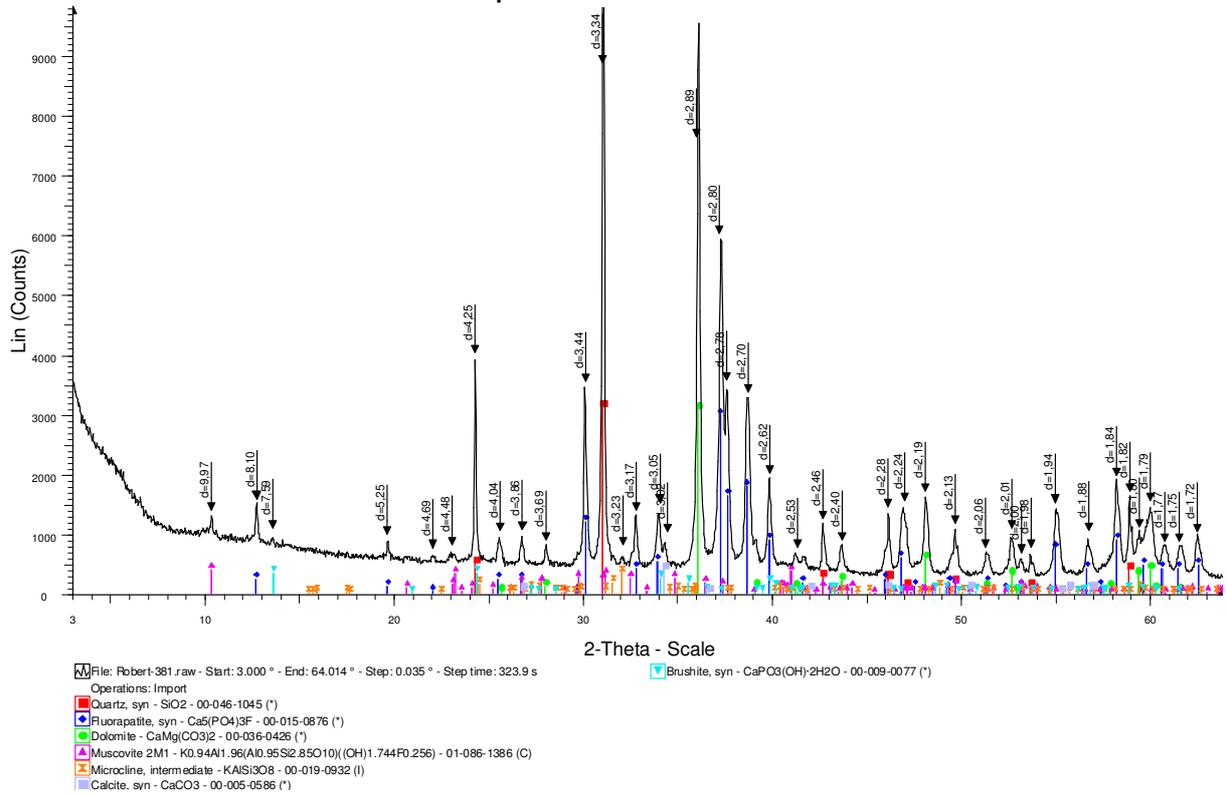
**Annexe 2.2 :** Courbes de régression simple des éléments chimiques

**Annexe 3.1** : Spectres FKLL de la fluorapatite non traitée et traitée avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

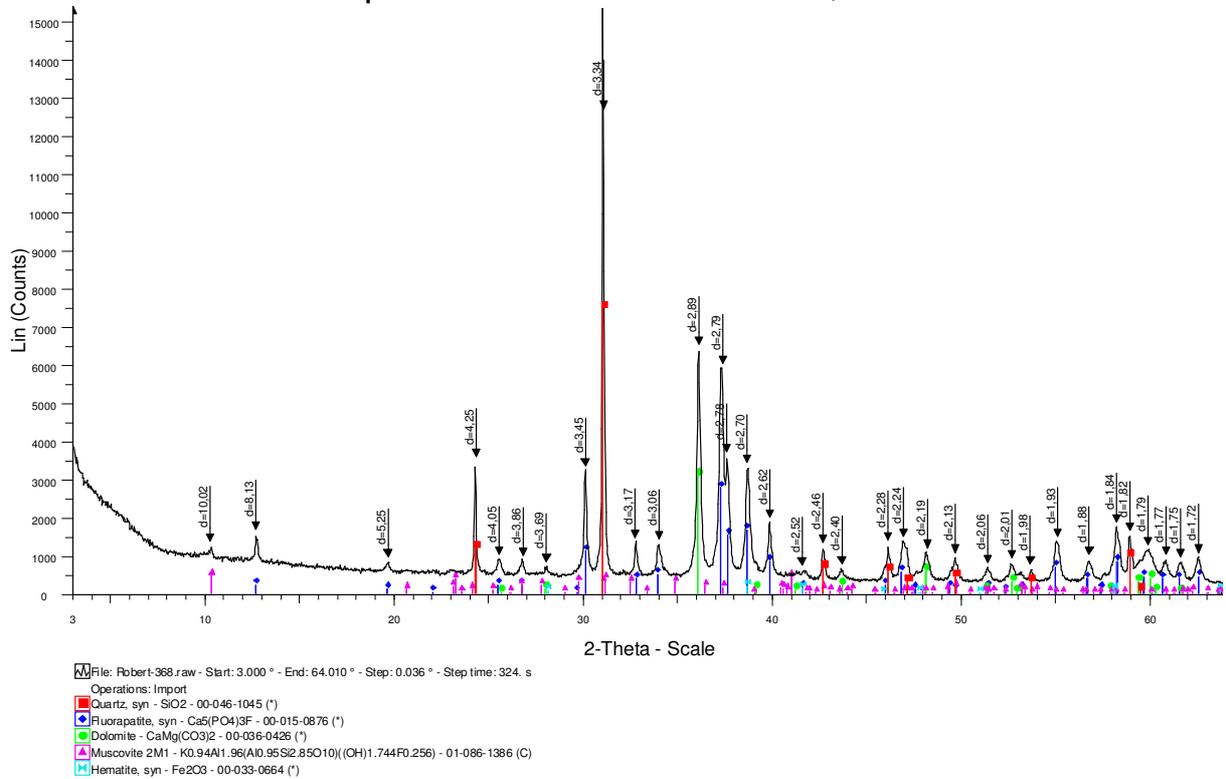
**Annexe 3.2** : Spectres Si(2p) de la fluorapatite non traitée et traitée avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Annexe 6.1: Diffractogrammes du minerai de phosphate étudié

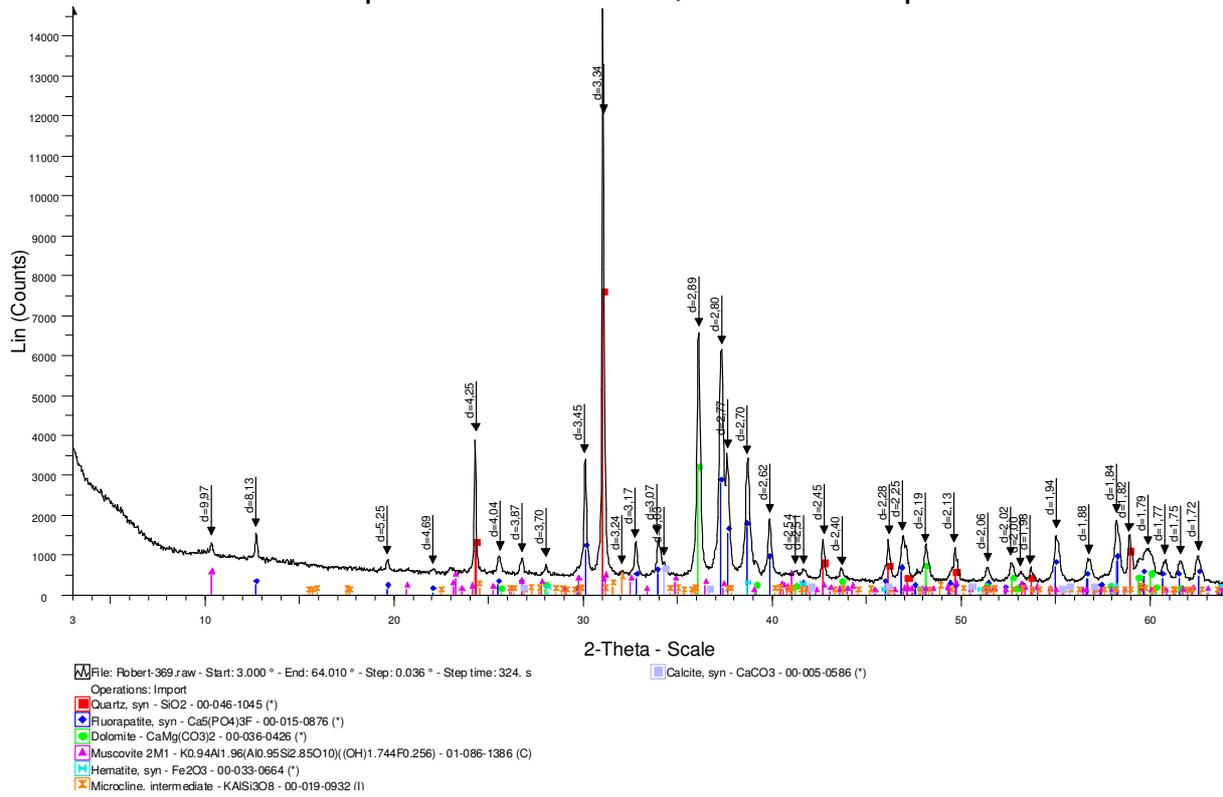
Phosphates Tout venant



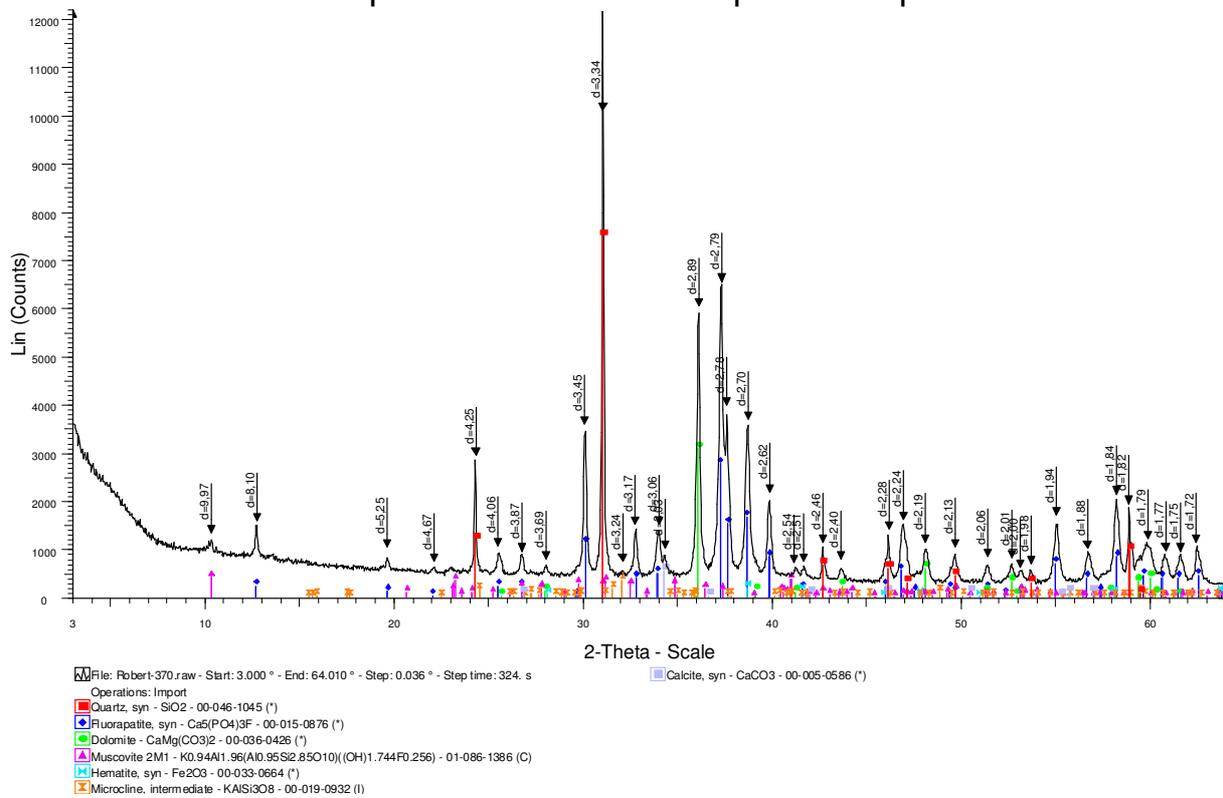
Phosphates Granulo: +4 mm - 1,41 mm



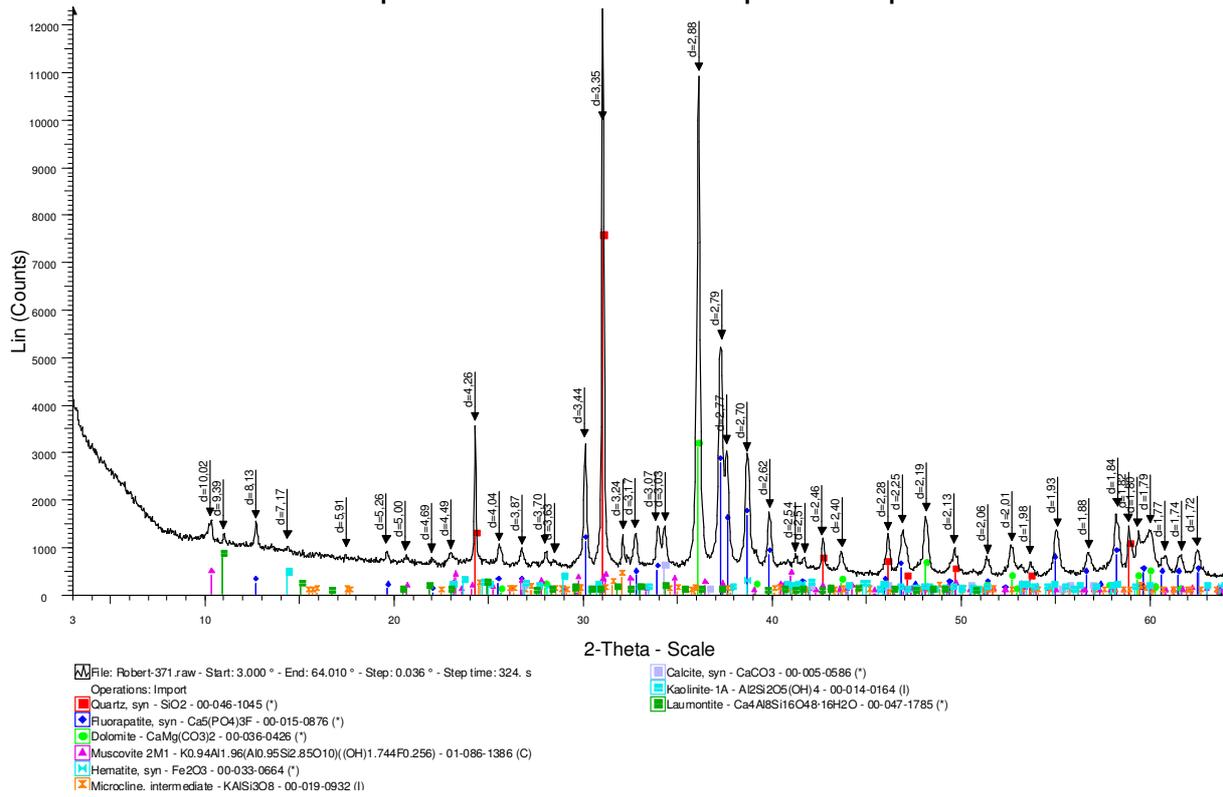
### Phosphates Granulo: 1,41mm - 297 µm



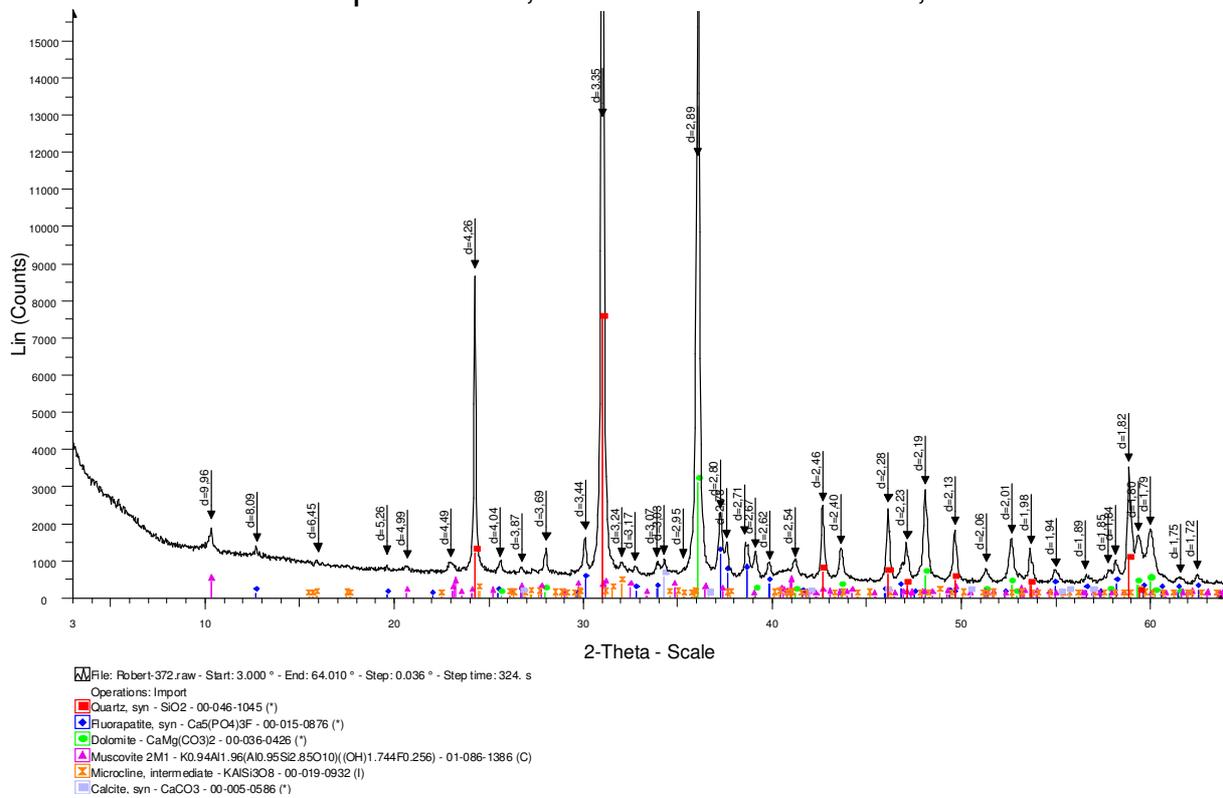
### Phosphates Granulo: 297 µm - 106 µm



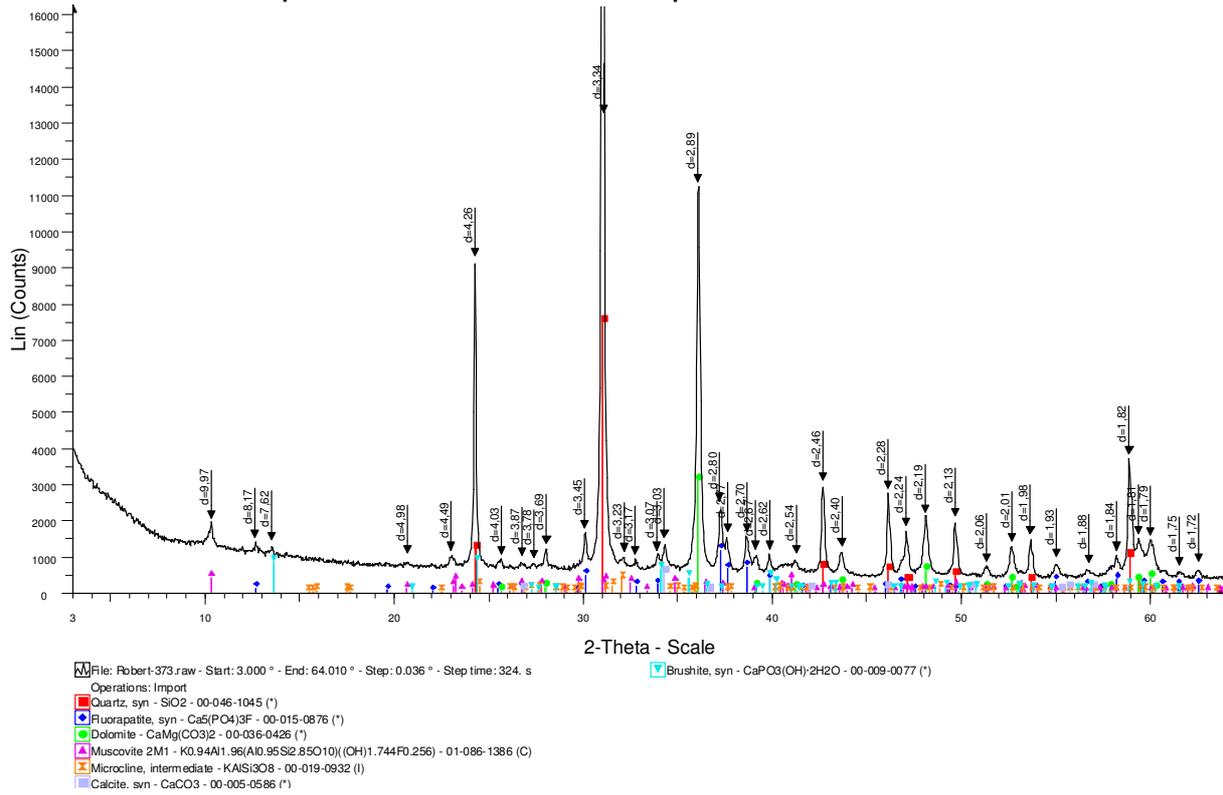
### Phosphates Granulo: 106 µm - 20 µm



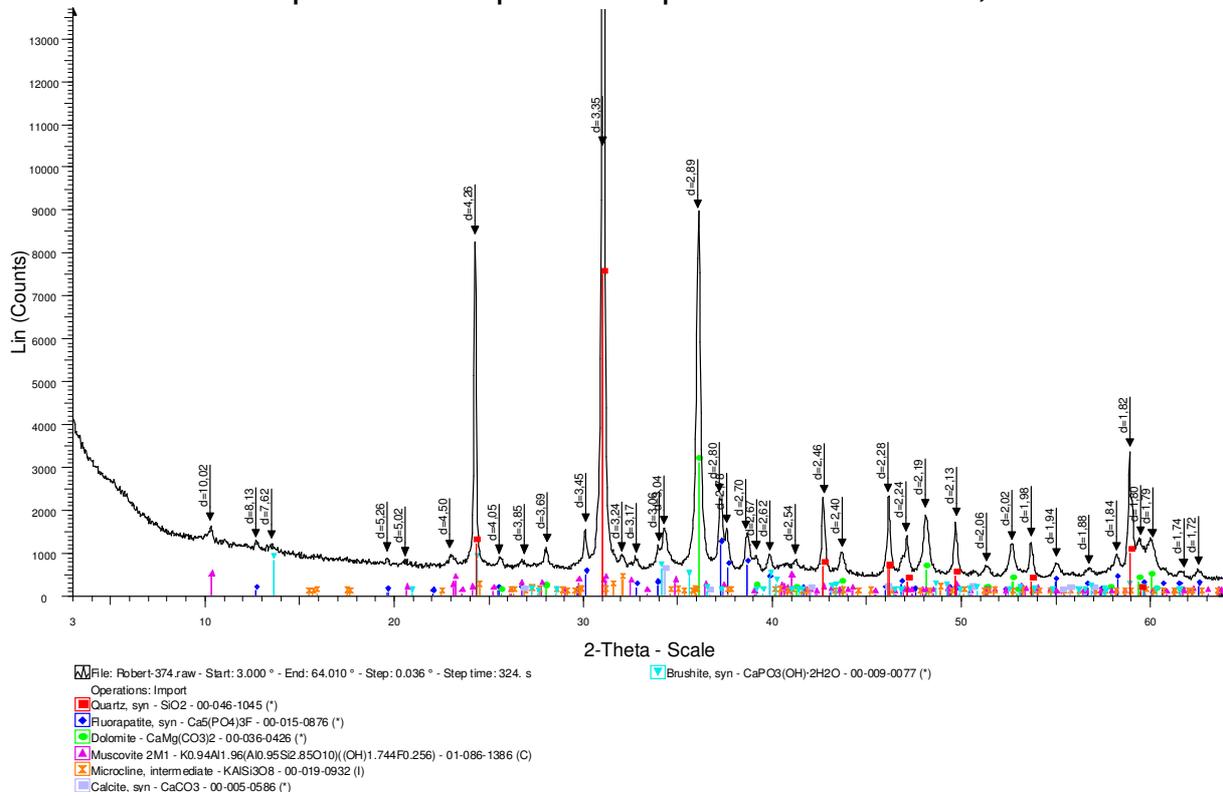
### Phosphates + 1,41 mm Flottants - d=2,85



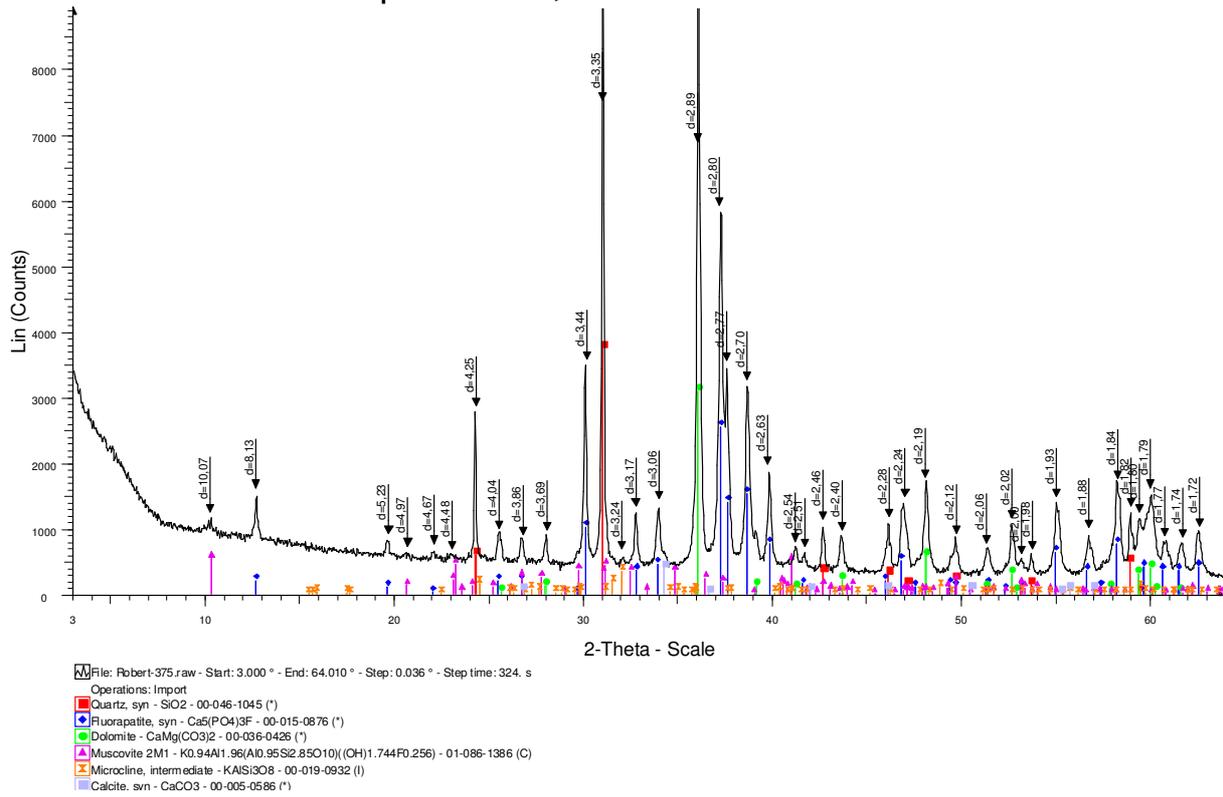
### Phosphates 1,41 mm - 297 µm Flottants - d=2,85



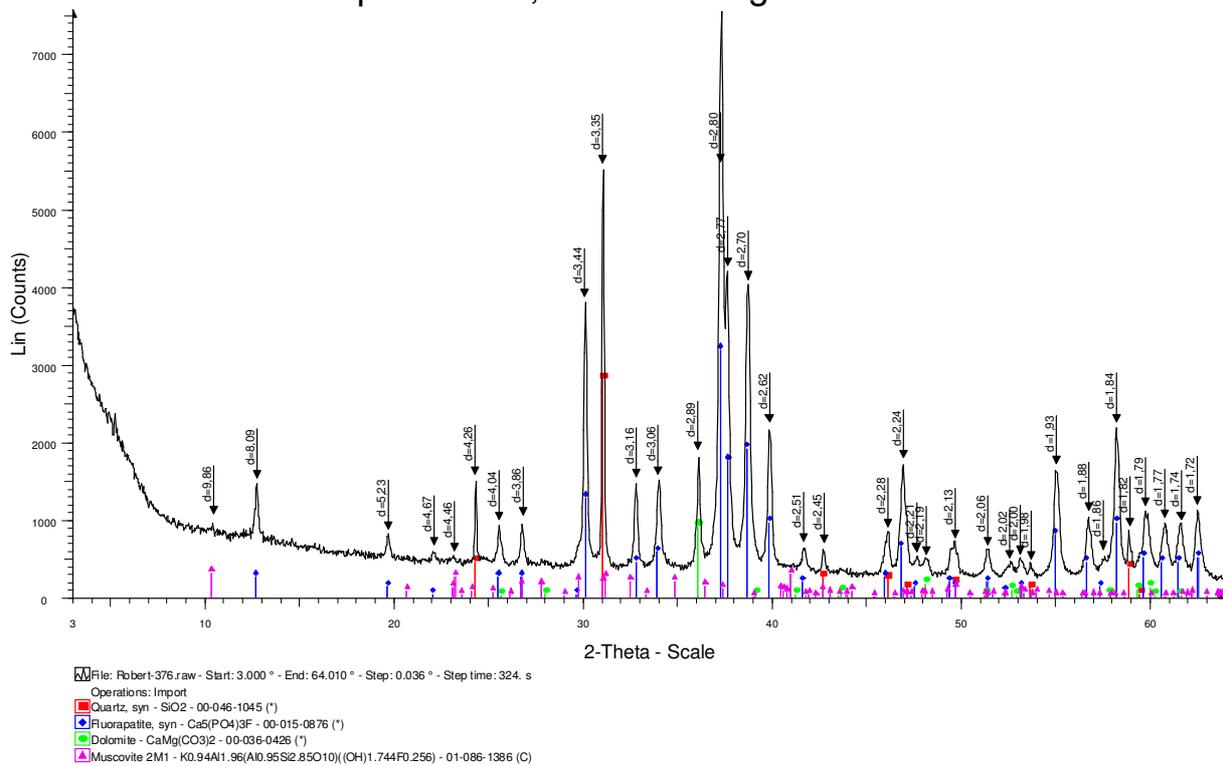
### Phosphates 297 µm - 106 µm Flottants - d=2,85



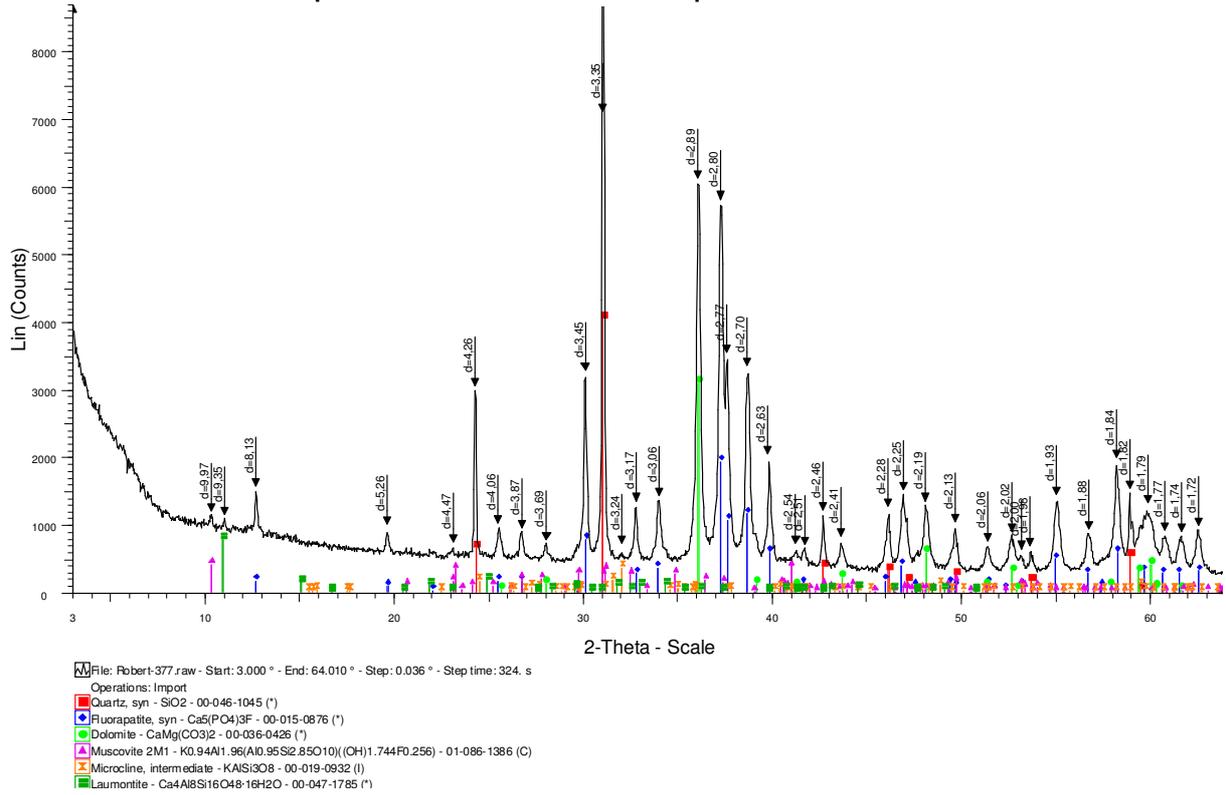
### Phosphates +1,41 mm Flottants - d=3



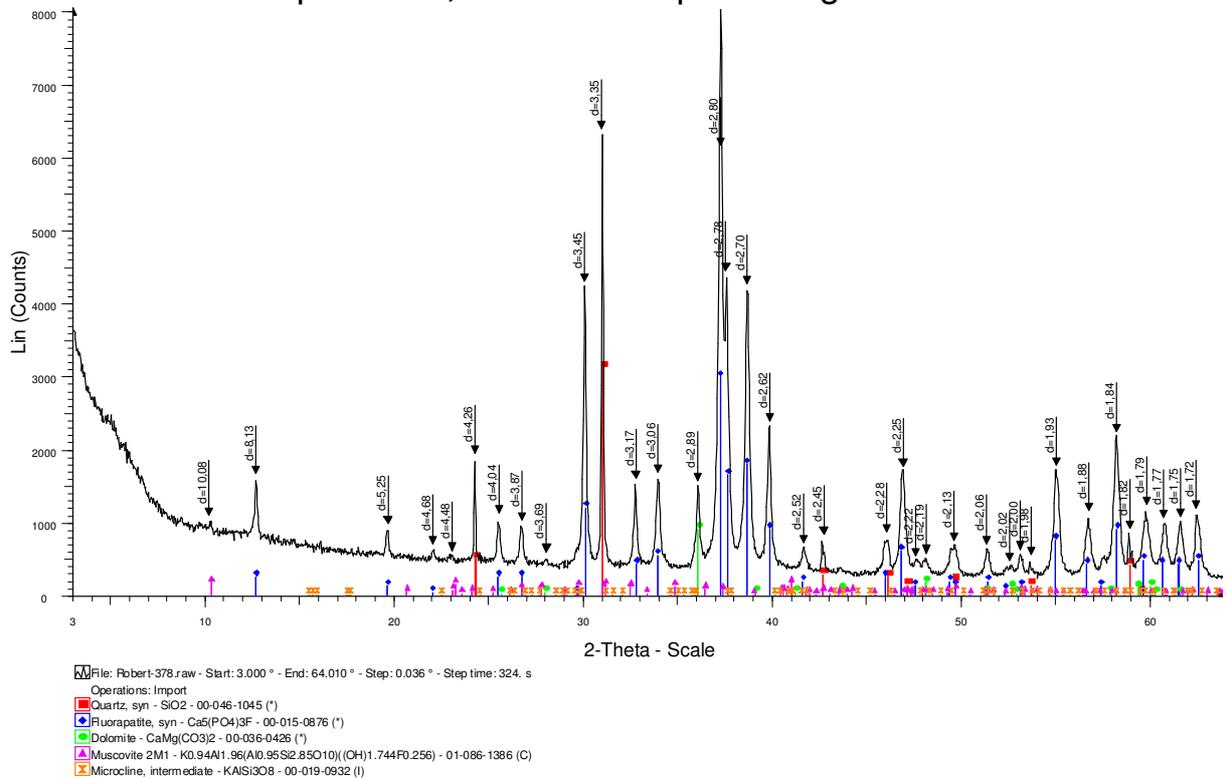
### Phosphates +1,41 mm Plongants - d=3



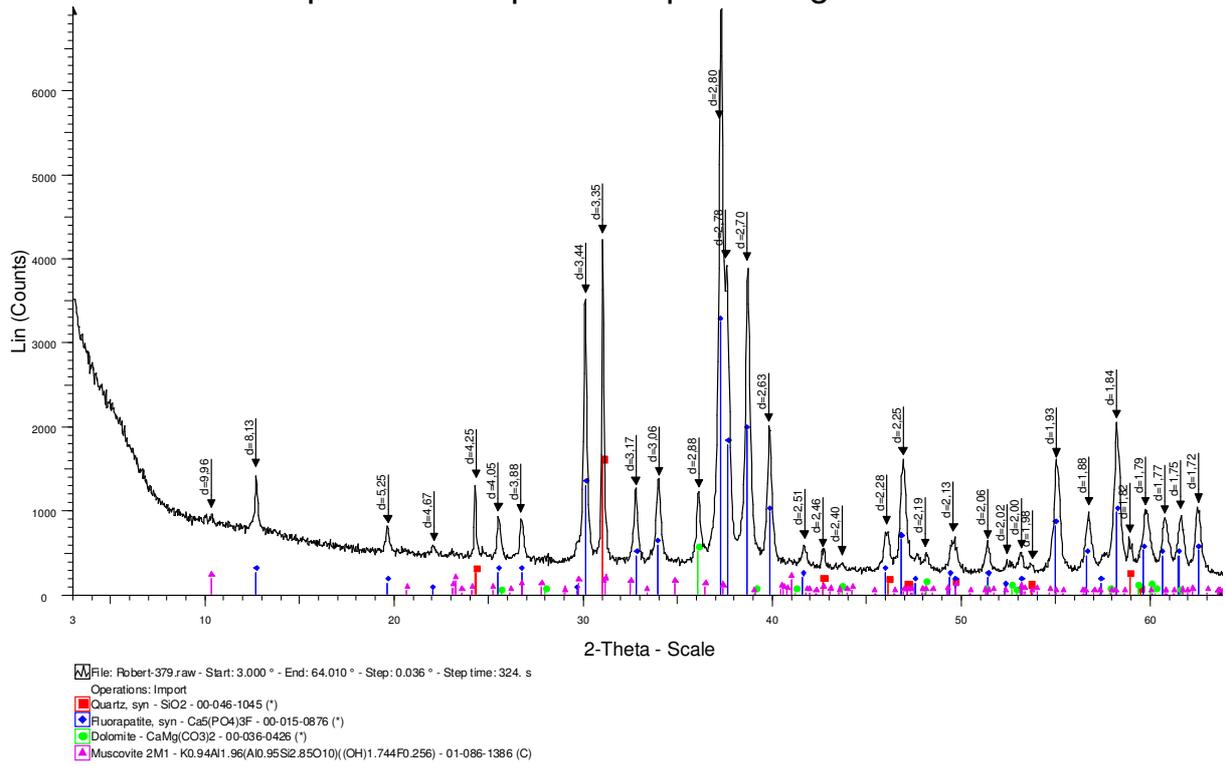
### Phosphates 1,41 mm -297 µm Flottants - d=3



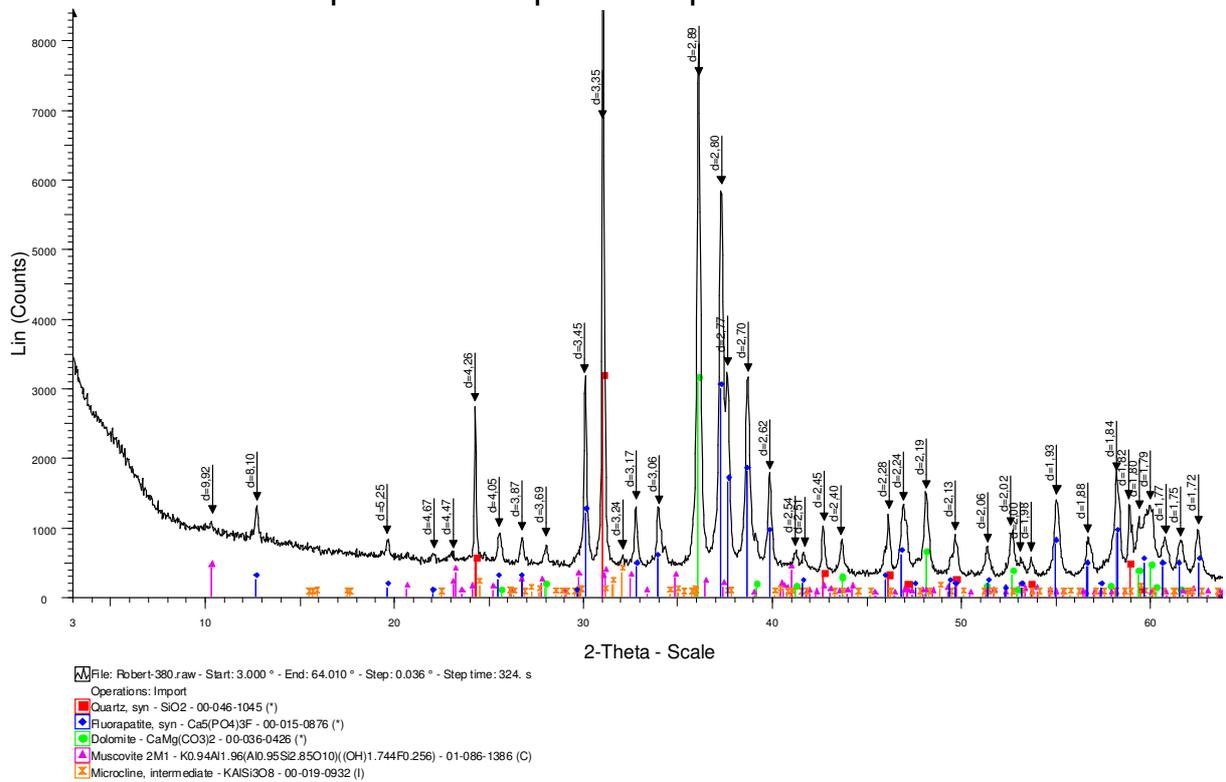
### Phosphates 1,41 mm -297 µm Plongements- d=3



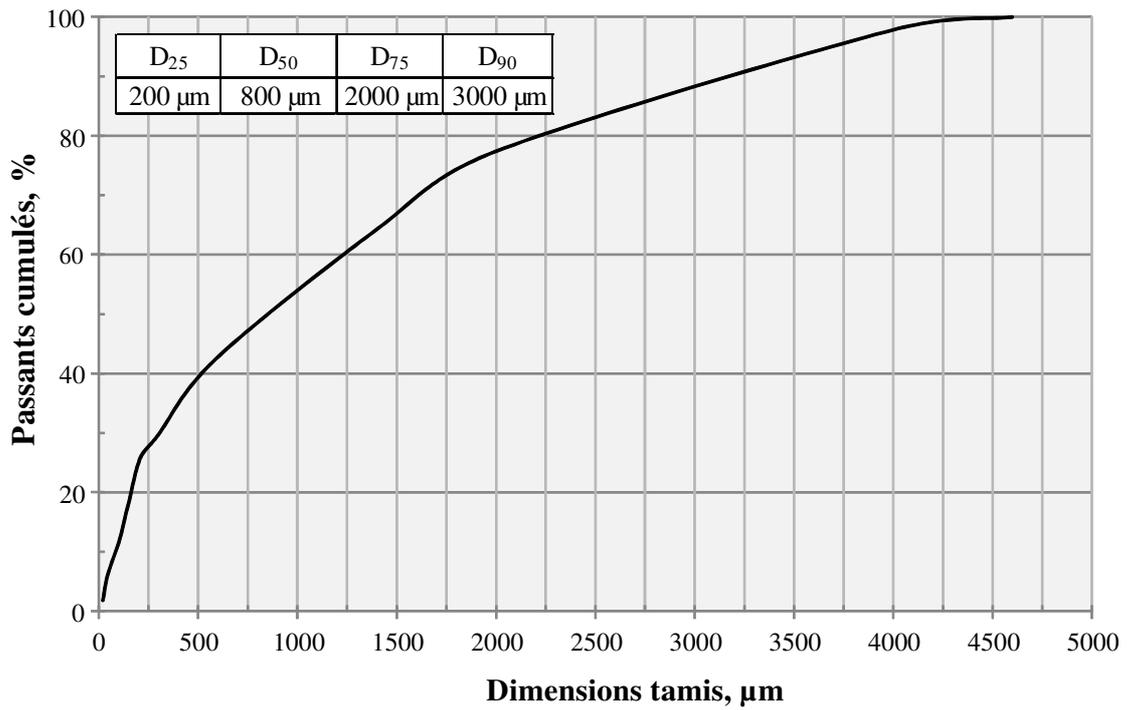
### Phosphates 297 $\mu\text{m}$ -106 $\mu\text{m}$ Plongants- d=3



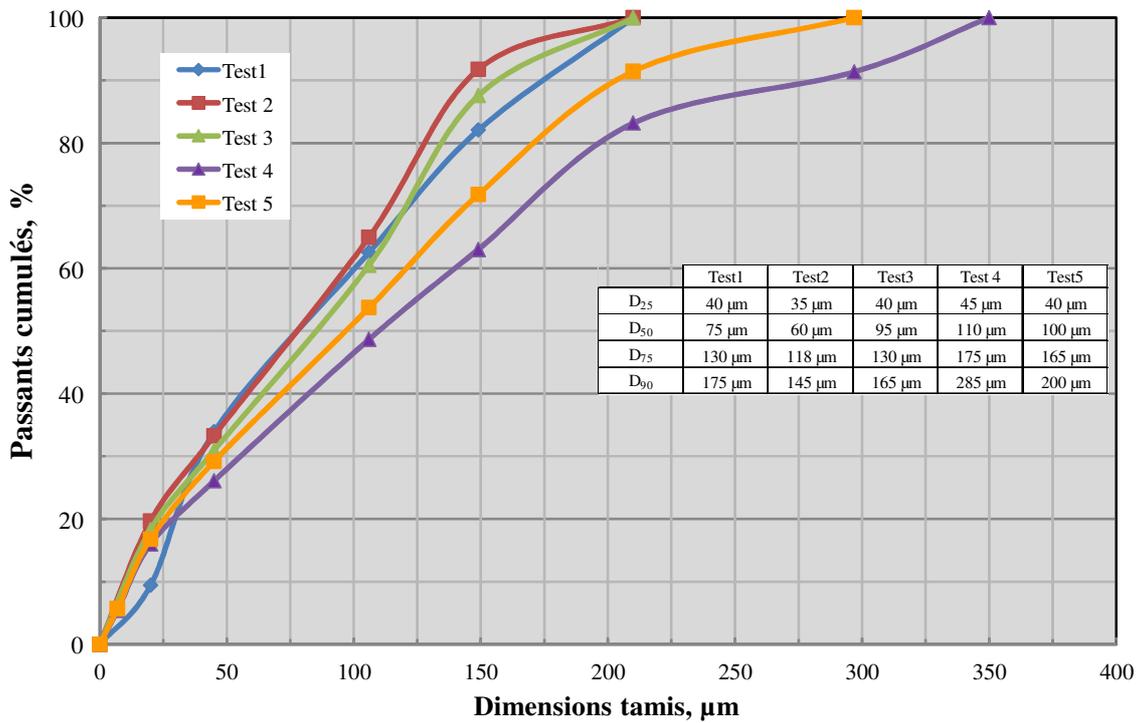
### Phosphates 297 $\mu\text{m}$ -106 $\mu\text{m}$ Flottants- d=3



**Annexe 6.2 : Courbes de distribution granulaires**



Courbe de distribution granulaire de l'échantillon étudié.



Courbes de distribution granulaire du minerai après différents tests de broyage.

## **Titre : Etude des mécanismes et microprocessus régissant les interactions entre les espèces minérales et les modulateurs de flottation en vue de la valorisation des minerais de phosphates complexes.**

### **Résumé**

L'épuisement des gisements de phosphate riches en  $P_2O_5$  et à gangue silicatée, faciles à traiter par broyage/classification et/ou par flottation conduit de plus en plus à exploiter des gisements de phosphates à gangue carbonatée, qui sont les plus abondants, mais les plus difficiles à valoriser par flottation. En effet, les similitudes entre leurs propriétés physico-chimiques superficielles entraînent des réponses similaires face aux collecteurs pendant la flottation, rendant ainsi leur séparation difficile. La flottation inverse en milieu acide est la méthode qui semble donner le meilleur contraste de séparation entre les carbonates de la gangue (e.g. calcite, dolomite) et l'apatite. Mais les mécanismes proposés régissant cette séparation sont hypothétiques, en raison des connaissances non approfondies sur les phénomènes déterminants qui les gouvernent.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la réactivité de la calcite et de l'apatite dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique selon la concentration et le temps de réaction. Pour cela, diverses techniques analytiques (spectroscopies Raman, infrarouge et photoélectronique-X, diffraction des rayons-X et microscopie électronique à balayage) ont été utilisées pour déterminer la nature des espèces adsorbées ou formées à la surface de la calcite et de l'apatite. Grâce à la spectroscopie Raman, il a été possible de mesurer directement *in-situ* les changements qui s'opèrent à la surface du minéral en présence de l'acide phosphorique, ceci permet d'éviter l'artefact de formation de tous produits qui pourraient résulter du séchage des échantillons pour d'autres méthodes analytiques.

Le premier résultat majeur obtenu sur la réactivité de deux minéraux après 15 minutes de contact avec la solution d'acide met en évidence le phénomène de passivation de la surface déduit à partir de la variation de la consommation des protons avec la concentration en acide. En effet, toutes les techniques analytiques (*in-situ* et *ex-situ*) utilisées ici ont montré la présence d'un phosphate de calcium (brushite) sur la calcite et de la calcite sur l'apatite après contact avec l'acide phosphorique, et une augmentation de leur proportion avec la concentration en acide. En outre, la concentration en acide au début de la détection du phosphate de calcium sur la calcite et le début de la passivation (diminution de la consommation en acide) coïncident, ce qui implique que la présence du phosphate de calcium est responsable de la passivation. Pour l'apatite, bien que la concentration en acide en début de la détection du carbonate de calcium sur l'apatite et le début de la passivation coïncident, le carbonate de calcium a été éliminé à des concentrations d'acide phosphorique plus élevées.

Toutefois, les études cinétiques *in-situ* effectuées en utilisant la spectroscopie Raman à plusieurs concentrations d'acide phosphorique et à un pH fixe de 4,5 ont confirmé la présence de carbonate de calcium sur l'apatite mais ont également révélé qu'une nouvelle phase de phosphate de calcium était aussi présente après seulement 2 minutes de contact avec l'acide phosphorique et l'augmentation de sa concentration avec le temps de contact. De manière surprenante, la présence de phosphate de calcium et sa croissance sur l'apatite sont transitoires. Elles durent 5-6 minutes avant de disparaître rapidement et réapparaissent de nouveau pendant plusieurs cycles. Ces cycles de croissance et de disparition du phosphate de calcium sur l'apatite peuvent résulter de la précipitation de phosphate de calcium suivie de son élimination dans des conditions chimiques et/ou mécaniques.

Des études cinétiques *in-situ* similaires pour la calcite, et utilisant la spectroscopie Raman dans les mêmes conditions qu'avec l'apatite ont confirmé la présence de phosphate de calcium (brushite) sur la calcite, mais seulement après 4 minutes de contact avec l'acide phosphorique, indiquant une cinétique de formation plus lente du phosphate de calcium par rapport à l'apatite.

Ces résultats cinétiques ont des implications importantes dans la flottation pour la séparation de la calcite de l'apatite. En effet, comme la formation / adsorption du phosphate de calcium, l'effet du déprimant, sur l'apatite est plus rapide que sur la calcite, le collecteur s'adsorbent préférentiellement sur la surface propre de la calcite par rapport à l'apatite qui est déjà recouverte de phosphate de calcium.

La flottation d'un minerai de phosphate contenant de la gangue de carbonate a été réalisée à un pH compris entre 2 et 5, en changeant l'ordre de flottation des minéraux de la gangue et des phosphates. Les meilleurs contrastes de séparation entre le carbonate et l'apatite ont été obtenus à pH 3 et 4, en faisant la flottation des carbonates suivie de celle de phosphates. La meilleure teneur et le meilleur taux de récupération de  $P_2O_5$  dans les concentrés de phosphate obtenus étaient de 30,7% et 74,5% respectivement.

**Mots clés :** Calcite; Apatite; Minerai de phosphate; Réactivité, Spectroscopie Raman, Flottation.

**Title: Study of the mechanisms and microprocesses governing the interactions between mineral species and flotation modulators with a view to the valorization of complex phosphate ores.**

**Abstract**

Because of the depletion of high grade phosphate deposits, usually associated with silicate gangue minerals, which are easy to treat by grinding/classification and/or by flotation, the industry has to rely more on carbonate gangue phosphate ores which are more abundant but more difficult to beneficiate by flotation. Most of the minerals contained in these phosphate ores are semi soluble, which results in a similar chemistry of their surface and a poor separation by flotation between the phosphate minerals such as apatite (calcium phosphate) and the gangue minerals such as calcite (calcium carbonate). The reverse flotation method in acid medium has been found to produce a better contrast of separation between calcite and apatite. This method relies on the addition of an acid such as phosphoric acid which acts as a selective depressant of apatite. However, the mechanisms governing this mineral separation and in particular the reactions occurring at the surface of these minerals are not very well understood.

The objective of this thesis is to study the reactivity of calcite and apatite in aqueous solution as a function of phosphoric acid concentration and reaction time. For this, several analytical techniques (Raman, infrared and X-ray photoelectron spectroscopies, and X-ray diffraction and scanning electron microscopy) are used to measure the nature of the species adsorbed or formed at the surface of calcite and apatite. In particular, with Raman spectroscopy it was possible to measure directly *in-situ* the changes occurring in solution and at the mineral surface in the presence of phosphoric acid, which should eliminate any possible artefact caused by the drying of the samples when using the other analytical techniques.

The first major result was on the reactivity of the two minerals measured after 15 min of contact with an acid solution reveals the phenomenon of passivation of the surface deduced from the variation of the consumption of the protons with the concentration of acid. Indeed, all the *in-situ* and *ex-situ* analytical techniques used in this study have shown the presence of calcium phosphate (brushite) on calcite and of calcium carbonate on apatite after contact with phosphoric acid, and with a concentration which increases with acid concentration. Moreover, the acid concentration for the onset of detection of calcium phosphate on calcite and for the start of passivation (decrease in acid consumption) coincides, which implies that the presence of calcium phosphate is responsible for the passivation. For apatite, although the acid concentration for the onset of detection of calcium carbonate on apatite and for the start of passivation coincides, calcium carbonate was removed at higher phosphoric acid concentrations.

However, kinetic *in-situ* studies using Raman spectroscopy performed at several phosphoric acid concentrations and at a fixed pH of 4.5 all confirmed the presence of calcium carbonate on apatite but also revealed that a new phase of calcium phosphate was also present after only 2 min of contact with phosphoric acid and its concentration increased with contact time. Surprisingly, the presence of calcium phosphate and its growth on apatite were transient, lasting 5-6 min before quickly vanishing and then reappearing again for several cycles. These cycles of calcium phosphate growth and disappearance on apatite may be the result of precipitation of calcium phosphate followed by their removal in the chemical and / or mechanical conditions.

Similar kinetic *in-situ* studies of calcite using Raman spectroscopy under the same conditions as with apatite confirmed the presence of calcium phosphate (brushite) on calcite but only after 4 minutes of contact with phosphoric acid, indicating a slower kinetic of calcium phosphate formation than on apatite.

These kinetics results have some important implications in flotation for the separation of calcite from apatite. Indeed, as the formation/adsorption of calcium phosphate, the depressant, on apatite is faster than on calcite, the collector will adsorb preferentially on the clean surface of calcite compared to on apatite which is already covered with calcium phosphate.

The flotation of a phosphate ore containing carbonate gangue was performed at pH between 2 and 5 by changing the order of flotation of minerals from gangue and phosphates. The best separation contrasts between the carbonate and apatite minerals were obtained at pH 3.0 and 4.0 by flotation of carbonates followed by that of phosphates. The best grades and recoveries of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the phosphate concentrate obtained were 30.7% and 74.5% respectively.

**Keywords:** Calcite; Apatite; Phosphate ore; Reactivity, Raman Spectroscopy, Flotation.