



HAL
open science

Minéralogie des agglomérés obtenus à partir de minerais de fer riches

Jean-Claude Boulay

► **To cite this version:**

Jean-Claude Boulay. Minéralogie des agglomérés obtenus à partir de minerais de fer riches. Matériaux. Université Paul Verlaine - Metz, 1973. Français. NNT : 1973METZ001S . tel-01775536

HAL Id: tel-01775536

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775536v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S/M3-73/1
3^e ex.

THESE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR 3^e CYCLE

par

Jean-Claude BOULAY

Licencié ès Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19730045
Cote	S/M3 73/1
Loc	Magasin



THESE

*"Minéralogie des agglomérés obtenus à partir
de minerais de fer riches"*

Soutenue le 22 Février 1973

devant la Commission d'Examen

Président : M. J.M. BLOCH

Examineurs : MM. R. BARO
J. AUBRY
J. BOLFA

Invité : M. R. JON

A mes parents, ma femme, mes enfants,

Affection et reconnaissance

UNIVERSITE DE METZ - FACULTE DES SCIENCES

Président : M. LONCHAMP J.P.

U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. BLOCH J.M.

PROFESSEURS :

M. LONCHAMP J.P.	T.T.P. Physique
Mme CAGNIANT D.	P.S.C. Chimie
M. LERAY J.	P.S.C. Physique
M. BLOCH J.M.	T. Chimie
M. PELT J.M.	T. Biologie végétale

MAITRES DE CONFERENCES :

M. CHARLIER A.	Physique
M. TAVARD C.	Physique
M. WEBER J.D.	Mécanique
M. WEIL M.	Mathématique
M. WENDLING E.	Chimie
M. BAUDELET B.	Physique
M. FALLER P.	Chimie
M. JOUANY J.M.	Toxicologie
M. RHIN G.	Mathématique
Mme SEC A.	Mathématique

MAITRE DE CONFERENCE ASSOCIE :

M. YUEN P.	Mathématique
------------	--------------

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

M. MORIN B.	Mathématique
-------------	--------------

Le présent travail a été effectué à la Division Minerai de la Station d'Essais de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Maizières-lès-Metz.

Nous tenons à exprimer notre respectueuse reconnaissance à Monsieur EMERY, Directeur de la Station, qui a permis la réalisation de cette thèse.

Nous prions Monsieur BARO, Professeur à l'Université de Metz, Monsieur JON, Chef de la Division Minerai et Monsieur IVANIER, adjoint au Chef de Division, de bien vouloir accepter l'expression de notre gratitude pour la confiance, l'intérêt, les conseils et le temps consacrés à ce travail.

Nous voulons remercier pour les encouragements et l'aide apportés à la réalisation de cette thèse :

- Les Ingénieurs de la Division Minerai, Messieurs DESCAVES, DIDIER, GERBE, de LASSAT, LETAILLEUR, PAZDEJ ;*
- Messieurs OFFROY et RIBOUD, Ingénieurs du Département Physico-Chimie Métallurgique de la Station. Les clichés de diffraction X ont été effectués par Monsieur WANNENMACHER;*
- Le Laboratoire de Chimie Analytique sous la direction de Monsieur JECKO et, en particulier, Messieurs WILLAY et ROYER ;*
- Le service d'Analyses à la Microsonde sous la direction de Monsieur ANCEY ;*
- la section Minéralogie de la Division Minerai : Messieurs CELESKI, CARDO et Madame de LASSAT ;*
- Madame PERRODIN, Monsieur THOMAS et le Personnel du Secrétariat ;*
- le Service Reproduction sous la direction de Monsieur LORENZ.*

"MINÉRALOGIE DES AGGLOMÉRÉS OBTENUS À PARTIR
DE MINÉRAIS DE FER RICHES"

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	6
CHAPITRE I - L'agglomération expérimentale	9
CHAPITRE II - Les moyens de caractérisation utilisés pour l'étude de la structure	24
CHAPITRE III - Etude des caractéristiques minéralogiques des éléments de la charge avant agglomération	41
CHAPITRE IV - Résultats des études effectuées sur les minerais agglomérés	54
CHAPITRE V - Analyse minéralogique qualitative des agglomérés obtenus	67
CHAPITRE VI - Analyse minéralogique quantitative des agglomérés obtenus	134
CONCLUSION GÉNÉRALE	148
ANNEXES :	
I - Minéralogie des minerais fins utilisés en agglomération	154
II - Planches micrographiques	195
III - Calculs divers	217
IV - Échantillonnage et variances d'estimation	224

INTRODUCTION

I - DEFINITION ET UTILISATION DE L'AGGLOMERE

Le haut fourneau est un réacteur à contre courant gaz-solide dans lequel s'effectue la réduction des oxydes de fer. Dans cet appareil, pour que la productivité et la consommation de coke soient satisfaisantes, il faut que les solides aient une bonne résistance mécanique et soient compris dans un intervalle granulométrique étroit (5-30 mm) : seuls les minerais calibrés ayant cette granulométrie entrent directement dans la charge, les minerais fins quant à eux subissent une opération de préparation préliminaire qui les transforme en agglomérés ou en boulettes. L'aggloméré en particulier est un produit, d'aspect analogue au mâchefer, obtenu par traitement thermique d'un mélange de minerais fins, de fines de retour (fines d'agglomérés), de fondants et de combustible.

Le tableau suivant, donnant la croissance de la production d'agglomérés en France, démontre l'intérêt porté au cours de la dernière décennie à leur utilisation.

Année	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971
Production (10 ⁶ tonnes)	6,4	7,4	10,1	14,5	17,4	18,6	19,4	21,1	22,8	27,2	27,9	30,2

Les agglomérés préparés à partir de minerais importés ont été fabriqués en France à partir de 1965 et représentent à l'heure actuelle environ 20 % de la production totale ; cette proportion devrait dépasser 30 % au cours des prochaines années avec l'expansion de l'usine d'Usinor à Dunkerque et la mise en route de l'usine Solmer à Fos.

La charge globale du haut fourneau doit posséder un indice de basicité $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ d'environ 1,3 pour assurer au laitier une température de fusion voisine de 1400°C, une faible viscosité et un pouvoir désulfurant élevé. En général, les minerais calibrés et les boulettes sont acides ; les agglomérés ont un indice de basicité variable suivant leur proportion dans la charge afin de donner au lit de fusion le caractère autofondant correspondant à l'indice de basicité précédent.

II - AGGLOMERES ETUDIES DANS LE PRESENT TRAVAIL

Les agglomérés étudiés ont été produits à partir de charges ayant un taux de fines de retour constant (50 %) voisin du taux de fabrication industriel.

Les paramètres variables étaient le type de minerai et la quantité de castine ; la quantité de combustible a été ajustée pour obtenir un taux de fines de retour de 50 % : elle ne peut donc pas être considérée comme un paramètre bien que prenant des valeurs variables suivant les essais.

Ces minerais étaient des minerais à hématite, magnétite, martite, limonite et des minerais contenant en quantités variables ces différents constituants ; ils étaient caractérisés d'une façon générale par une faible teneur en silice (3 à 7 %).

III - INTERET DE LA CONNAISSANCE MINERALOGIQUE DES AGGLOMERES - APERÇU SUR LA CONCLUSION GENERALE

Les principaux critères de qualité d'un solide chargé en haut fourneau sont sa solidité et sa réductibilité. Dans le cas d'un aggloméré, ces qualités dépendent de sa structure et de sa composition minéralogique qui est elle-même fixée par les conditions physico-chimiques existantes lors de sa formation. La connaissance minéralogique qualitative et quantitative de l'aggloméré aidera à déterminer la nature de ces relations essentielles et guidera, par voie de conséquence, le choix des conditions d'agglomération les plus aptes à donner un matériau convenant au haut fourneau.

La basicité de l'aggloméré est un paramètre dont le haut fournaiste est maître dans une large mesure : il devra simplement contrôler, pour une basicité donnée, la proportion d'aggloméré et la composition chimique des autres constituants de la charge de manière à ce que l'ensemble soit autofondant. Il est par conséquent important de voir s'il existe une basicité optimale de l'aggloméré à laquelle on aurait intérêt à se fixer et donc d'étudier, pour chaque minerai, l'évolution qualitative et quantitative de la minéralogie en fonction de l'indice de basicité.

Le présent travail comporte essentiellement :

- l'étude de la composition des différentes phases présentes dans les agglomérés ;
- une estimation de la composition minéralogique quantitative des agglomérés en fonction de l'indice de basicité pour chacun des minerais étudiés.

IV - PLAN DU TRAVAIL

Nous allons considérer successivement :

- l'agglomération expérimentale (chapitre I). Ce chapitre décrit la cuve expérimentale dans laquelle les agglomérés ont été fabriqués et les principaux phénomènes physico-chimiques liés au processus d'agglomération.

- les moyens de caractérisation utilisés pour l'étude de la structure (chapitre II). Ces moyens sont essentiellement : la mesure de la susceptibilité magnétique par l'appareil Forrer, les mesures de paramètre cristallin par diffraction de rayons X et le comptage de phases par l'analyseur de textures de l'IRSID.

- l'étude des caractéristiques minéralogiques des éléments de la charge avant agglomération (chapitre III). Cette étude concerne les minerais, la castine et le combustible utilisés. Le détail de l'étude minéralogique des minerais est reporté en Annexe I.

- les résultats des études effectuées sur les minerais agglomérés (chapitre IV).

- l'analyse minéralogique qualitative des agglomérés obtenus (chapitre V). Ce chapitre contient une étude de la composition des principales phases minéralogiques contenues dans les agglomérés. Une attention particulière est portée à la connaissance de la phase magnétique. Les micrographies liées à la description des phases sont données en Annexe II. Les calculs divers relatifs à la phase magnétique sont donnés en Annexe III.

- l'analyse minéralogique quantitative des agglomérés obtenus (chapitre VI). La proportion des différentes phases minéralogiques est obtenue à partir des résultats de l'analyseur de textures et reliée à l'indice de basicité de l'aggloméré ainsi qu'au type de minerai utilisé. Les problèmes posés par l'échantillonnage et l'estimation des variances sont abordés en Annexe IV.

CHAPITRE I

L'AGGLOMERATION EXPERIMENTALE

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	11
I.1 - FABRICATION DE L'AGGLOMERE EN CUVE EXPERIMENTALE	11
I.1.1 - Préparation des charges	11
I.1.2 - Cuve d'agglomération	12
I.1.3 - Installation de dégradation de l'aggloméré	14
I.2 - PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES LIES A L'AGGLOMERATION	14
I.2.1 - Phénomènes liés à l'oxydation du combustible	15
I.2.2 - Phénomènes physico-chimiques associés à l'évolution de la température dans la charge	16
I.2.3 - Incidence des phénomènes physico-chimiques sur le degré d'oxydation de l'aggloméré	20
I.3 - POSITION DE LA PRESENTE ETUDE DANS L'AGGLOMERATION EXPERIMENTALE	20
I.3.1 - Connaissance des minerais agglomérés	21
I.3.2 - Connaissance de la structure	21
I.3.3 - Relations entre le degré d'oxydation de l'aggloméré, sa structure et l'indice de basicité	21
CONCLUSION	22
TABLEAUX ET FIGURES	
Fig. I.1 - Schéma de la cuve d'agglomération	12
Fig. I.2 - Evolution de la charge en cours d'agglomération	13
Fig. I.3 - Evolution des teneurs en CO ₂ , O ₂ et CO des fumées en cours d'agglomération	17
Fig. I.4 - Agglomération du minerai de MalMBERGET. Evolution, en fonction du temps, de la température du haut et du bas de la cuve pour différentes quantités de castine	18
Fig. I.5 - Evolution de la température à l'intérieur de la cuve	19
Fig. I.6 - Position de l'étude minéralogique dans le processus d'agglomération	23

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous décrirons comment sont obtenus les agglomérés en cuve expérimentale, quels sont les phénomènes physico-chimiques essentiels liés à l'agglomération et enfin comment s'insère la présente étude dans les conditions industrielles qui visent l'obtention d'un produit solide et réductible à partir de minerais divers et de quantités de fondants variables.

I.1 - FABRICATION DE L'AGGLOMERE EN CUVE EXPERIMENTALE (1)

L'installation expérimentale d'agglomération de l'IRSID comprend :

- 1°) Une installation de préparation des charges.
- 2°) Une cuve d'agglomération.
- 3°) Une installation de dégradation de l'aggloméré.

I.1.1 - Préparation des charges

Dans le cadre des essais effectués en cuve expérimentale avec des minerais importés, les caractéristiques des principaux constituants de la charge sont :

- le mélange minéral constitué de minerais fins (calibre 0-10 mm) et de fondants (la nature et le taux dans la charge dépendent des conditions d'approvisionnement et du type d'enfournement au haut fourneau) ;

- des fines de recyclage ou fines de retour (calibre 0-6 mm) représentant 50 % en poids du mélange minéral sec (taux voisin des conditions de marche industrielle) ;

- du combustible sous forme de poussier de coke ou de charbons maigres dont la teneur est réglée pour obtenir des essais équilibrés.

(Dans un atelier de production industrielle, l'aggloméré subit des dégradations et des criblages qui produisent des fines non utilisables au haut fourneau. Ces fines (fines de retour) sont reintroduites dans la charge à agglomérer. On dit qu'une production ou "marche" industrielle est équilibrée lorsque la quantité de fines produites en fin d'agglomération est égale à celle introduite avant agglomération).

Le mélange des constituants de la charge est effectué dans un malaxeur muni d'une rampe d'arrosage reliée à un réservoir étalonné : l'eau ajoutée provoque un microbouletage du mélange. La teneur en eau est réglée de façon à obtenir une perméabilité maximale à chaud en cours d'agglomération. L'humidité de la charge a une influence non négligeable sur la productivité. Des tests permettent d'obtenir la teneur en eau optimale du mélange.

I.1.2 - Cuve d'agglomération

La charge est introduite dans une cuve (fig. I.1).

La grille est protégée par une couche de 3 cm d'aggloméré calibré (calibre 15-20 mm).

La hauteur totale de produit dans la cuve est variable. Pour cette étude, elle a été maintenue à 35 cm.

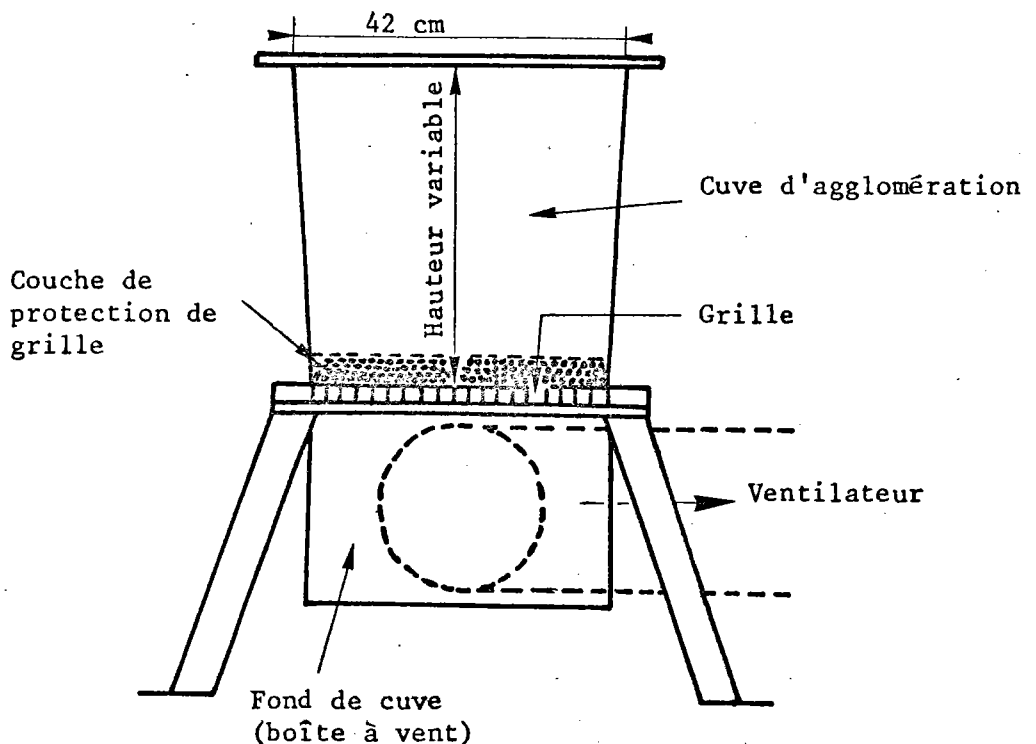


FIGURE I.1 SCHEMA DE LA CUVE D'AGGLOMERATION

L'opération d'agglomération sur cuve proprement dite comprend deux phases :

- une phase d'allumage,
- une phase de cuisson.

L'allumage

Au-dessus de la cuve d'agglomération contenant la charge est amenée une hotte alimentée par 4 brûleurs fonctionnant au gaz de cokerie et dont la température est portée à 1200-1250°C. Une dépression d'aspiration est alors réglée de façon à aspirer les fumées de combustion à travers la charge.

L'allumage consiste à enflammer le charbon contenu dans la partie supérieure de la charge.

La cuisson

Après allumage (une minute), la hotte d'allumage est remplacée par une hotte permettant la mesure des débits d'air traversant la charge en cours d'opération. La combustion du charbon se poursuit par aspiration d'air vers le bas à travers la charge jusqu'à ce que l'agglomération s'achève. Durant toute l'opération, la dépression entre le niveau inférieur et supérieur de la charge est maintenue constante (1200 mm CE).

L'évolution de la charge au cours de l'agglomération est schématisée par la fig. I.2.

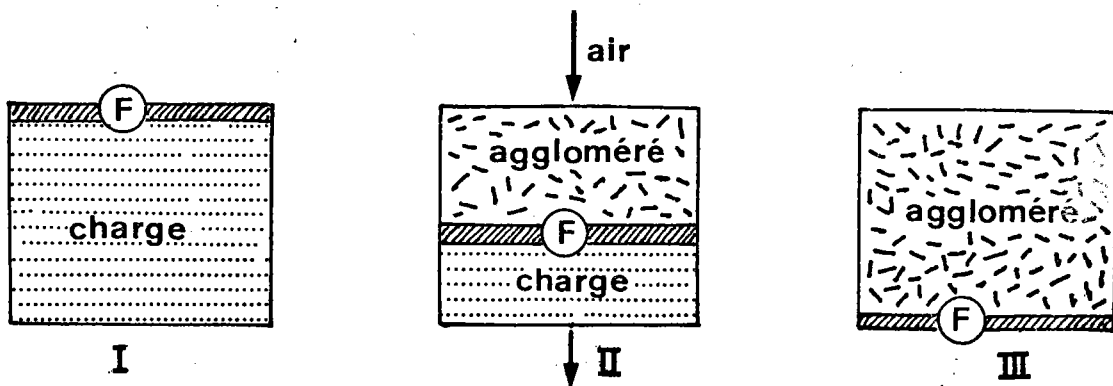


FIGURE I.2 EVOLUTION DE LA CHARGE EN COURS D'AGGLOMERATION.

- I Allumage créant le front de flamme F
- II Propagation du front de flamme par aspiration d'air dans la boîte à vent
- III Fin de l'opération

Le temps d'opération est l'intervalle de temps qui sépare le début de l'allumage du maximum de température des fumées dans la boîte à vent.

I.1.3 - Installation de dégradation de l'aggloméré

Après cuisson, le gâteau d'aggloméré est refroidi dans la cuve. L'installation de dégradation de l'aggloméré est destinée à reproduire la dégradation mécanique que subit l'aggloméré entre son lieu de production et son utilisation au haut fourneau.

Après refroidissement, le gâteau d'aggloméré est soumis à un certain mode de dégradation (chute, criblage...) dont le but est de conditionner l'aggloméré du point de vue calibrage et de séparer l'aggloméré marchand des fines de retour. Ces morceaux d'agglomérés ont extérieurement l'aspect du mâchefer.

Après dégradation, une analyse granulométrique de l'aggloméré marchand est effectuée et celui-ci est classé en 7 tranches granulométriques : (> 30 mm, 30-20, 20-15, 15-10, 10-8, 8-5, < 5 mm). Dans chacune des tranches, des échantillons sont prélevés pour l'étude minéralogique.

Des échantillons représentatifs de l'aggloméré seront ensuite soumis à des tests visant à déterminer la qualité du produit obtenu.

I.2 - PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES LIES A L'AGGLOMERATION

Les phénomènes physiques se produisant en cours d'agglomération comprennent :

- la combustion du carbone qui provoque la montée en température,
- des dissociations thermiques affectant les hydrates de fer, les silicates hydratés, les carbonates et l'hématite à haute température,
- des recristallisations,
- la fusion des silicates et oxydes de fer,
- des précipitations cristallines d'oxydes de fer, de silicates et de ferrites de chaux.

Les phénomènes chimiques accompagnant l'agglomération sont des phénomènes d'oxydation du combustible, d'oxydation et de réduction des oxydes de fer.

Nous verrons au cours de la description qualitative de l'aggloméré, les différentes figures d'oxydation, recristallisations et précipitations cristallines.

Dans ce qui suit, nous allons considérer :

- les phénomènes liés à l'oxydation du combustible,
- les phénomènes physico-chimiques associés à l'évolution de la température dans la charge,
- l'incidence des phénomènes physico-chimiques sur le degré d'oxydation de l'aggloméré.

I.2.1 - Phénomènes liés à l'oxydation du combustible

Pour saisir la complexité des phénomènes liés à l'oxydation du combustible en cours d'agglomération, nous allons considérer successivement :

- la combustion du carbone,
- la réactivité d'un combustible solide,
- la réactivité du combustible dans la charge d'agglomération,
- le "rendement de combustion" en cours d'agglomération.

1°) Combustion du carbone

La combustion du carbone est un phénomène qui se traduit par :

- un dégagement intense d'énergie,
- la formation d'oxyde de carbone CO et de gaz carbonique CO₂ suivant un mécanisme encore mal élucidé (2).

Aux basses températures (< 700°C), le produit d'oxydation du carbone est un mélange de CO et de CO₂. Aux hautes températures, le CO est le seul gaz obtenu par combustion du carbone (réaction de Boudouard : CO₂ + C = 2 CO). Les données thermodynamiques de la réaction de Boudouard donnent un rapport $\frac{CO}{CO + CO_2}$ de 25 % vers 850°C, de 50 % vers 950° et supérieur à 90 % à partir de 1000°C.

2°) Réactivité d'un combustible solide

La réactivité d'un combustible est sa plus ou moins grande aptitude à s'oxyder (2). L'empirisme de cette définition traduit la méconnaissance actuelle de la cinétique de combustion du carbone.

La réactivité du combustible est liée à des facteurs intrinsèques comme son origine, sa constitution physico-chimique, son état de surface, la présence de catalyseurs (cendres)...

3°) Réactivité du combustible dans la charge d'agglomération

La réactivité du combustible mélangé dans la charge dépend de sa réactivité propre (facteurs intrinsèques) et de son environnement (facteurs extrinsèques).

Les facteurs extrinsèques sont essentiellement :

- la température, la pression, la composition chimique et le débit de la phase gazeuse aspirée à travers la charge ;
- la nature du minerai à agglomérer et la présence de fondants.

L'influence des facteurs extrinsèques n'a pratiquement pas été étudiée. Ceci rend difficile l'application des mécanismes d'oxydation du carbone, d'ailleurs mal connus, et de la réactivité des combustibles aux phénomènes de combustion qui se produisent en cours d'agglomération.

4°) "Rendement de combustion" en cours d'agglomération

Le rapport $\frac{CO}{CO + CO_2}$ des fumées issues de l'opération d'agglomération traduit indirectement le rendement de combustion.

D'une façon générale, les fumées contiennent du CO, CO₂, O₂, N₂ et un peu de H₂ (fumées sèches). Les fumées humides contiennent en outre de la vapeur d'eau, des goudrons issus des matières volatiles des combustibles, du soufre sous forme de SO₂.

Le CO et CO₂ proviennent de la combustion du carbone. Le CO₂ est dû également à la décomposition des carbonates, voire la réduction de la charge ($3 Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO_2$).

L'oxygène provient de l'air aspiré et également de la dissociation thermique de l'hématite. La fig. I.3 donne l'évolution des teneurs en CO₂, CO et O₂ au cours de l'agglomération.

I.2.2 - Phénomènes physico-chimiques associés à l'évolution de la température dans la charge

La fig. I.4 donne l'évolution des températures enregistrées au haut et au bas de la cuve lors de l'agglomération du minerai à magnétite de Malmberget avec 0-6 et 15 % de castine.

La fig. I.5 montre la relation entre l'évolution de la température et l'état physique du contenu de la cuve à un moment déterminé.

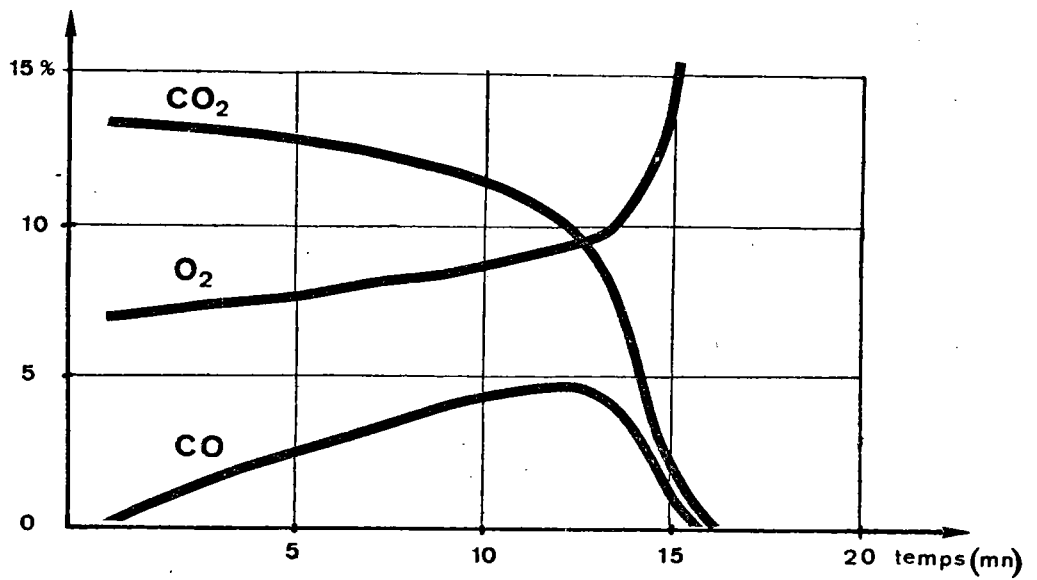
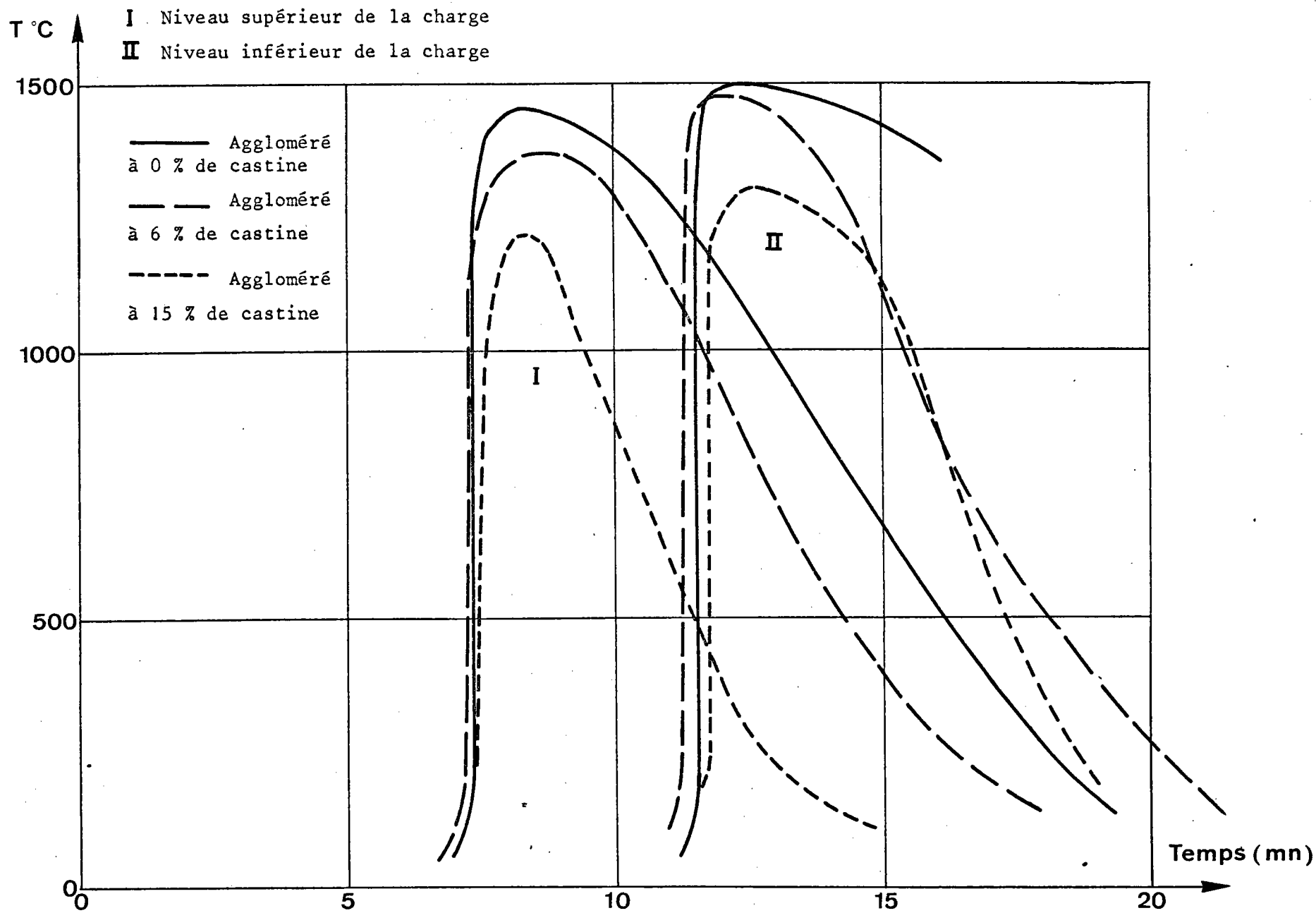


FIGURE I.3 EVOLUTION DES TENEURS EN CO₂, O₂ et CO DES FUMÉES EN COURS D'AGGLOMERATION

FIGURE I.4 AGGLOMERATION DU MINERAL DE MALMBERGET. EVOLUTION EN FONCTION DU TEMPS DE LA TEMPERATURE DU HAUT ET DU BAS DE LA CUVE POUR DIFFERENTES QUANTITES DE CASTINE.



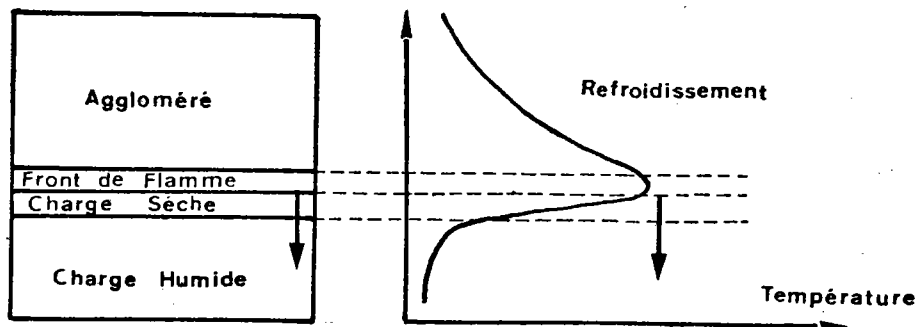


FIGURE I.5 EVOLUTION DE LA TEMPERATURE A L'INTERIEUR DE LA CUVE.

L'épaisseur de la charge sèche est faible ; elle correspond à la zone de montée en température de la fig. I.4 comprise entre 100 et 1400°C. La vitesse de montée en température est de l'ordre de 40°C par seconde. Le front de flamme correspond à un passage à l'état liquide plus ou moins complet de la charge. Suivant la quantité de castine et la position dans la cuve, la température du front de flamme est comprise entre 1200 et 1500°C.

Les phénomènes liés à cette évolution de la température sont essentiellement :

380°C : départ de l'eau de constitution des hydrates de fer et de la kaolinite.

600°C : début de réduction de l'hématite par l'oxyde de carbone :
 $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$

900°C : décomposition du carbonate : $\text{CO}_3\text{Ca} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$

La fig. I.4 montre l'influence de l'absorption d'énergie liée à la décarbonatation sur la température du front de flamme. Au sommet de la cuve, la température maximale est de 1450°C pour une teneur de castine de la charge de 0 % et de 1250°C pour une teneur en castine de la charge de 15 %.

A la base de la cuve, les températures maximales sont respectivement de 1500 et 1300°C.

1200-1300°C : Ramollissement et début de fusion de la charge (3). Le point de fusion du quartz (1670°C) n'est pas atteint, mais à partir de 1200°C, la silice s'unit aux oxydes métalliques. La présence de carbonates abaisse le point de fusion de la silice.

1400°C : Dissociation thermique de l'hématite (3). A cette température, la pression partielle de l'oxygène est d'environ 0,28 bar dans l'hématite, alors que la pression partielle de l'oxygène dans la phase gazeuse environnante est de 0,18 à 0,19 bar.

Au cours du refroidissement, on aura précipitation des oxydes métalliques Fe_3O_4 et Fe_2O_3 puis précipitation des silicates et des ferrites de chaux. Le ferrite de chaux $2 Fe_2O_3 \cdot CaO$ présent dans les agglomérés étudiés cristallise vers $1200^\circ C$.

I.2.3 - Incidence des phénomènes physico-chimiques sur le degré d'oxydation de l'aggloméré

L'intensité des phénomènes physico-chimiques dépend évidemment des quantités de combustible et de castine utilisés. La quantité de castine est un paramètre variable ; au cours de cette étude, on utilisera la rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$ de l'aggloméré appelé indice de basicité. Dans chaque essai, la quantité de combustible a été ajustée pour obtenir une marche équilibrée : elle ne peut donc pas être considérée comme un paramètre indépendant bien que prenant des valeurs variables suivant les essais.

D'une façon générale, les phénomènes de réduction et d'oxydation vont transformer la charge de degré d'oxydation r_0 , dépendant du type de minerai, en un aggloméré de degré d'oxydation r_1 .

Le degré d'oxydation est le rapport entre l'oxygène fixé par le fer et la quantité maximale d'oxygène pouvant être fixée par le fer. Soit $[Fe^{3+}]$ et $[Fe^{2+}]$ les quantités de fer ferrique et ferreux contenues dans l'aggloméré et $[Fe_t] = [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]$ la quantité de fer total. Un atome de Fe^{3+} fixe $\frac{3}{2}O$ et un atome de Fe^{2+} fixe un oxygène. Le degré d'oxydation est donc égal au rapport :

$$\frac{\frac{3}{2} [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}{\frac{3}{2} [Fe_t]}$$

soit r :

$$\frac{3 [Fe_t] - [Fe^{2+}]}{3 [Fe_t]}$$

Le rapport $\frac{r_1}{r_0}$ dépendra donc du type de minerai aggloméré, de l'indice de basicité et de la quantité de combustible.

I.3 - POSITION DE LA PRESENTE ETUDE DANS L'AGGLOMERATION EXPERIMENTALE

L'étude se situe au niveau de la connaissance des minerais constituant la charge, de la structure des agglomérés et des relations liant, pour chaque type de minerai, la structure de l'aggloméré obtenu, son degré d'oxydation et son indice de basicité.

I.3.1 - Connaissance des minerais

L'étude des différents minerais agglomérés fera l'objet du chapitre III. Ces minerais diffèrent de par leur origine, composition chimique et minéralogique. Il s'agit de minerais à hématite, magnétite, limonite-goethite, martite ou contenant, en proportions variables, ces constituants divers. Tous ces minerais sont caractérisés, d'une façon générale, par une faible teneur en silice (3 à 7 %).

I.3.2 - Connaissance de la structure des agglomérés

L'étude qualitative fera l'objet du chapitre V. L'analyse minéralogique quantitative sera considérée au chapitre VI.

I.3.3 - Relations entre le degré d'oxydation de l'aggloméré, sa structure et l'indice de basicité

La connaissance des relations qui lient le degré d'oxydation de l'aggloméré $r = \frac{3[\text{Fet}] - [\text{Fe}^{2+}]}{3 \text{ Fet}}$ et l'indice de basicité $i = \frac{[\text{CaO}]}{[\text{SiO}_2]}$ d'une part, avec la structure d'autre part, est essentielle pour comprendre la liaison entre r , i , qui sont des grandeurs facilement mesurables, et la réductibilité de l'aggloméré.

Nous verrons au cours de cette étude que les constituants minéralogiques fixant le fer sont essentiellement l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) et la ferrite hémicalcique ($2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$).

Les teneurs en fer de ces constituants étant approximativement de 70, 72 et 60 %, le degré d'oxydation est :

$$r = \frac{1,05 \text{ H} + 0,96 \text{ M} + 0,90 \text{ F}}{\frac{3}{2} \text{ Fet}}$$

où : H, M et F sont respectivement les quantités d'hématite, magnétite et de ferrites de chaux.

Cette relation montre qu'à un même degré d'oxydation peuvent correspondre des structures, c'est-à-dire des compositions minéralogiques différentes.

La réductibilité de l'hématite est supérieure à celle des ferrites de chaux, qui elles-mêmes sont plus réductibles que la magnétite ; pour un même degré d'oxydation r , la réductibilité dépendra donc de la teneur en hématite et en ferrites de chaux (10).

Les relations entre degré d'oxydation de l'aggloméré, structure et indice de basicité feront l'objet du paragraphe 3 du chapitre VI.

CONCLUSION

La fig. I.6 permet de résumer ce premier chapitre.

L'étude de l'agglomération débute par la connaissance d'une charge à agglomérer dont les paramètres variables sont le type de minerai et la quantité de castine.

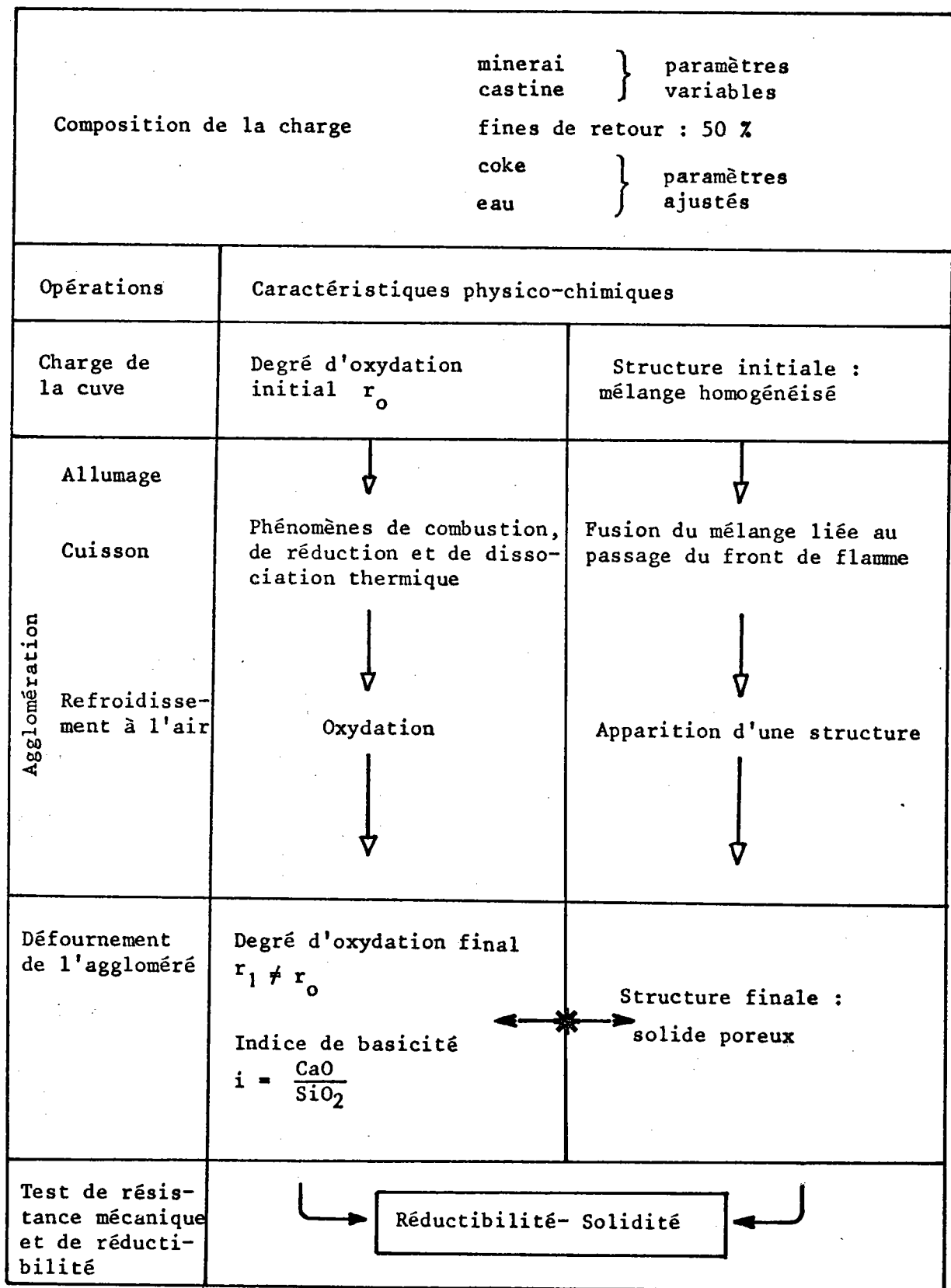
Les phénomènes physico-chimiques qui apparaissent en cours d'agglomération transforment la charge initiale dont le degré d'oxydation r_0 est fonction du minerai en un produit final appelé "aggloméré" ayant une certaine structure, un indice de basicité $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ et un degré d'oxydation $r_1 \neq r_0$.

La solidité et la réductibilité de l'aggloméré dépendront de sa structure et de son degré d'oxydation.

L'étude présente s'attache à définir, pour les agglomérés de différents types de minerais, les relations qui existent entre structure et degré d'oxydation d'une part, et indice de basicité d'autre part.

FIGURE I.6 POSITION DE L'ETUDE DANS LE PROCESSUS D'AGGLOMERATION

* Position de l'étude



CHAPITRE II

LES MOYENS DE CARACTERISATION

UTILISES POUR L'ETUDE DE LA STRUCTURE

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	26
II.1 - L'OBSERVATION MICROSCOPIQUE	26
II.2 - L'ETUDE PAR DIFFRACTION DE RAYONNEMENT X	26
II.2.1 - Principe de la méthode	26
II.2.2 - Conditions expérimentales	27
II.2.3 - Paramètres cristallins de la magnétite et des principales solutions solides formées avec la magnétite	27
II.3 - MESURES DE POUVOIRS REFLECTEURS	28
II.3.1 - Généralités	28
II.3.2 - Mesure de pouvoirs réflecteurs	31
II.4 - MICROSONDE ELECTRONIQUE	31
II.5 - DETERMINATION QUANTITATIVE DE L'EQUIVALENT MAGNETITE (INDICE FORRER)	32
II.5.1 - Principe	32
II.5.2 - Relation entre indice Forrer, moments magnétiques et densités réelles de l'échantillon et de la magnétite étalon	33
II.6 - L'ANALYSEUR DE TEXTURES DE L'IRSID	33
II.6.1 - Analyse d'une surface polie d'un échantillon	35
II.6.2 - Passage des rapports de surface aux teneurs volumiques	38
II.6.3 - Passage des teneurs volumiques aux teneurs pondérales	38
CONCLUSION	40
TABLEAUX ET FIGURES	
Fig. II.1 - RX - Montage en transmission dissymétrique	27
Tableau II.1 - Paramètres de référence utilisés pour l'étude de la magnétite des agglomérés	29
Fig. II.2 - Evolution du paramètre cristallin de la magnétite substituée par l'ion Ca^{2+} en fonction du degré de substitution	30
Tableau II.2 - Détermination des seuils à l'analyseur de textures	37
Fig. II.3 - Schéma de l'analyseur de textures	36

INTRODUCTION

Parmi les moyens de caractérisation utilisés pour l'étude de la structure, nous pouvons distinguer ceux qui ont été essentiels à la connaissance de la structure (observation microscopique, analyseur de textures, indice Forrer) et ceux qui ont permis de contrôler des résultats ou de vérifier des hypothèses (diffraction X, mesures de pouvoirs réflecteurs, microsonde électronique).

Dans ce chapitre, seuls les principes et modes opératoires seront considérés. Une attention particulière sera portée à l'analyseur de textures, appareil mettant en oeuvre une technique moins répandue.

II.1 - OBSERVATION MICROSCOPIQUE

Les observations microscopiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope métallographique. Ces observations ont permis de repérer les phases minéralogiques contenues dans les agglomérés. Ces phases sont essentiellement : l'hématite $Fe_2O_3\alpha$, une phase ayant le faciès et le pouvoir réflecteur de la magnétite, des ferrites de chaux et une gangue silicatée. Les résultats de ces observations feront, en partie, l'objet du chapitre V (Analyse minéralogique qualitative).

II.2 - ETUDE PAR DIFFRACTION DE RAYONNEMENT X

Les diagrammes de diffraction de rayonnement X effectués sur des poudres d'agglomérés ont été utilisés :

- pour confirmer les déterminations optiques des minéraux par référence aux distances réticulaires du fichier A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) ;

- pour étudier le paramètre cristallin des magnétites présentes dans les agglomérés.

II.2.1 - Principe de la méthode

La méthode utilise la loi de diffraction de Bragg :

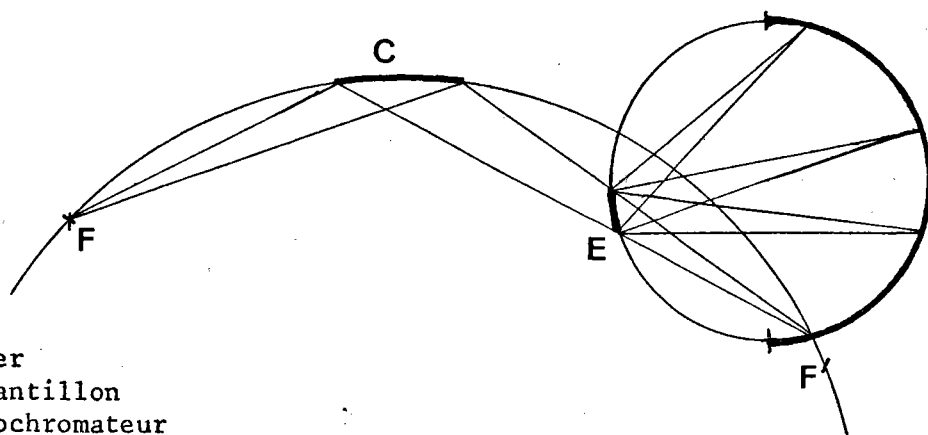
$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

θ (ou angle de Bragg) est l'angle d'incidence du rayonnement de longueur d'onde λ , d est la distance réticulaire (d_{hkl}) entre deux plans de la famille (hkl) du réseau direct.

II.2.2 - Conditions expérimentales

L'étude aux rayons X a été faite en appliquant la méthode de Guinier. L'échantillon, broyé en poudre fine, est réparti par sédimentation sur une feuille d'aluminium qui sert de support et d'étalon interne ; l'échantillon ainsi préparé est disposé sur le périmètre d'une chambre Seeman et Bohlin.

Le rayonnement est celui d'une anticathode de cobalt rendu monochromatique (CoK_α) par réflexion sur un cristal courbe (monochromateur de quartz). La longueur d'onde est de $1,78892 \text{ \AA}$. A la suite du monochromateur, on utilise le montage dit "en transmission dissymétrique". Les angles de Bragg utilisés sont inférieurs à 45° (fig. II.1).



- F : Foyer
 E : Echantillon
 C : Monochromateur
 F' : Focalisation du rayonnement X

FIGURE II.1 MONTAGE EN TRANSMISSION DISSYMETRIQUE.

II.2.3 - Paramètres cristallins de la magnétite et des principales solutions solides formées avec la magnétite

Les conditions expérimentales optimales pour le calcul d'un paramètre cristallin sont, soit l'utilisation de raies de diffraction obtenues à partir d'angles de Bragg supérieurs à 80° , soit l'utilisation d'une longueur d'onde λ telle que la distance réticulaire soit comprise entre $\frac{\lambda}{2}$ et $(\frac{\lambda}{2} + 0,01) \text{ \AA}$

Les conditions optimales ne sont pas réalisées dans le montage utilisé. Les calculs des paramètres ont été effectués à partir des distances d_{hkl} correspondant à des angles de Bragg compris entre 18 et 37°. Aussi, nous prendrons comme référence la moyenne des paramètres calculés à partir des valeurs de d_{hkl} publiés pour ces mêmes angles (fichier A.S.T.M.).

Le tableau II.1 donne les valeurs des paramètres de référence pour la magnétite Fe_3O_4 ainsi que pour l'hercynite $FeO.Al_2O_3$, la magnésioferrite $MgO.Fe_2O_3$, la jacobsite $MnO.Fe_2O_3$ et la maghémite $Fe_2O_3\gamma$ susceptibles de former avec la magnétite une solution solide ayant la structure d'un spinelle.

La magnétite synthétique utilisée comme référence (tableau II.1) a une teneur en Fe^{2+} de 23,3 % et un indice Forrer de 99,8 %.

En application de la loi de Vegard (additivité des paramètres cristallins), ces paramètres montrent que la présence de maghémite, d'ions Al^{3+} et Mg^{2+} tend à contracter le réseau de la magnétite substituée ; la présence d'ions Mn^{2+} tend au contraire à le dilater.

La loi de Vegard a été vérifiée dans le cas précis des spinelles à structure mixte (4) et inverse (5).

Enfin, la présence d'ions Ca^{2+} dilate le réseau de la magnétite (6). La fig. II.2 donne les résultats expérimentaux établis par R. BLEIFUSS.

II.3 - MESURES DE POUVOIRS REFLECTEURS

II.3.1 - Généralités

Un corps étudié en lumière réfléchié perpendiculairement peut être caractérisé par son facteur de réflexion ou pouvoir réflecteur R.

R est le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchié et celle de la lumière incidente.

Le pouvoir réflecteur dépend :

- de la longueur d'onde de la lumière incidente,
- de la section du minéral par rapport à ses axes optiques. Pour une longueur d'onde λ , dans le cas d'un agrégat de sections cristallines diverses, on note un pouvoir réflecteur maximum (R_g) et un pouvoir réflecteur minimum (R_p). Le pouvoir réflecteur moyen (R_m) est celui qui est commun à toutes les sections.

θ	h	k	l	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	Magnétite Fe_3O_4 (A.S.T.M.)		Magnétite synthétique		Maghémite $Fe_2O_3 \chi$		Hercynite $FeO.Al_2O_3$	Magnésiofer- rite $MgO.Fe_2O_3$	Jacobsite $MnO.Fe_2O_3$
					d_{hkl}	a	d_{hkl}	a	d_{hkl}	a	a	a	a
18°	2	2	0	2,828	2,966	8,388	2,949	8,340	2,94	8,314	8,116	8,399	8,498
21°	3	1	1	3,316	2,530	8,389	2,529	8,386	2,51	8,323	8,124	8,389	8,499
	2	2	2	3,464	2,419	8,379	2,419	8,379					
22°	4	0	0	4,000	2,097	8,388	2,099	8,396	2,08	8,320	8,080	8,360	8,496
	4	2	2	4,898	1,712	8,385	1,714	8,395	1,69	8,278			
35°	5	1	1	5,196	1,614	8,386	1,619	8,412	1,60	8,314	8,106	8,366	8,498
37°	4	4	0	5,656	1,483	8,388	1,485	8,399	1,47	8,314	8,088	8,371	8,501
Paramètres de réf- erence						8,386		8,387		8,310	8,103	8,377	8,498
Paramètres réels						8,396				8,330	8,119	8,383	8,499

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

TABLEAU II.1 PARAMETRES DE REFERENCE UTILISES POUR L'ETUDE DE LA MAGNETITE DES AGGLOMERES.

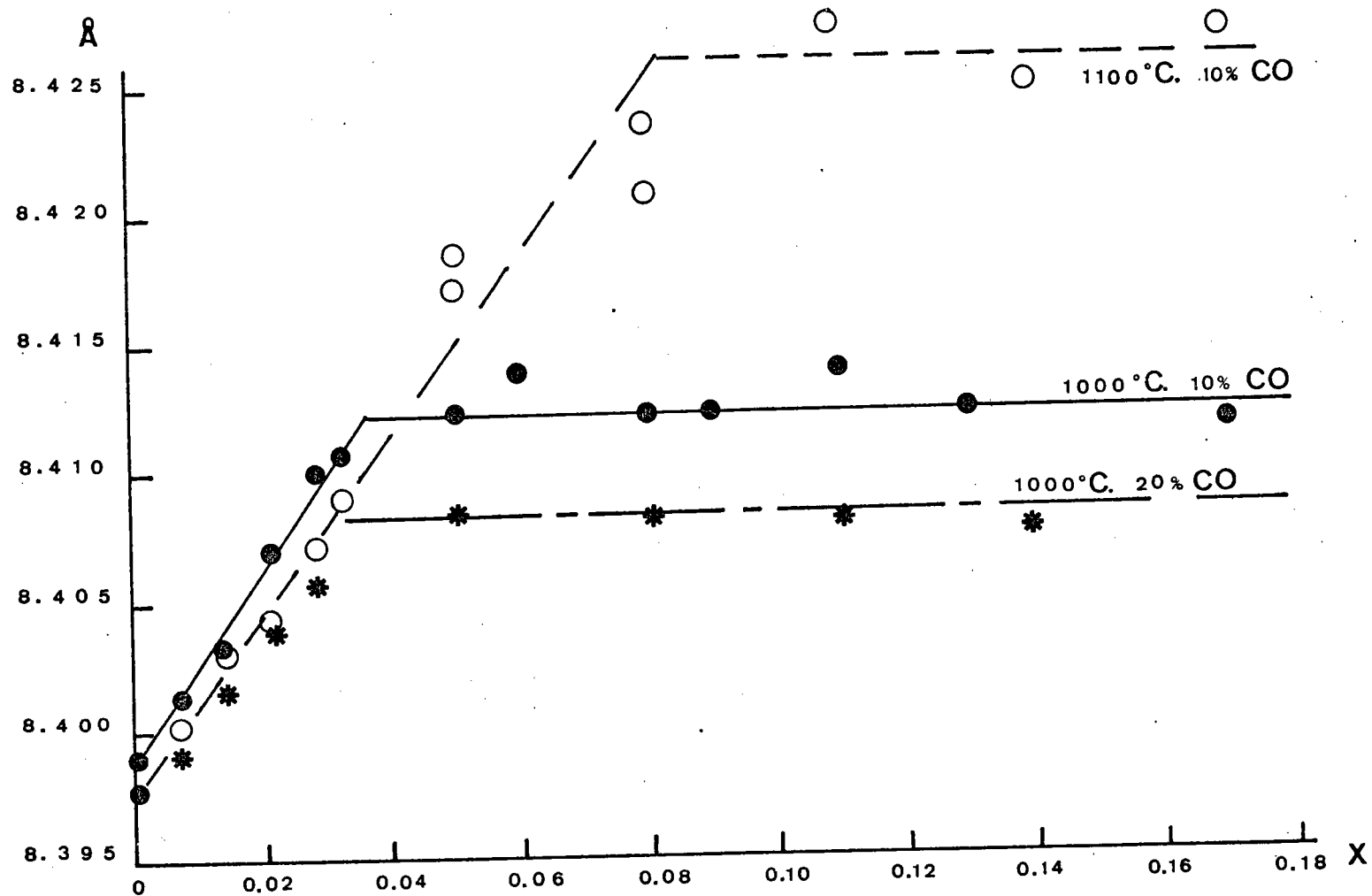


FIGURE II.2 EVOLUTION DU PARAMETRE CRISTALLIN DU SPINELLE $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ EN FONCTION DE x POUR DES TEMPERATURES DE 1000°C et 1100°C EN ATMOSPHERE CONTENANT 10 et 20 % DE CO ET 90 et 80 % de CO_2 .
(d'après R. BLEIFUSS)

Dans le cas des corps opaques à éclat métallique, on a :

$$R = \frac{(\nu - N)^2 + X^2}{(\nu + N)^2 + X^2}$$

ν = indice de réfraction du minéral

N = indice de réfraction du milieu d'immersion ($N = 1$ pour l'air)

X = indice d'extinction

En pratique, le pouvoir réflecteur est déterminé par la méthode dite des "standards".

II.3.2 - Mesure des pouvoirs réflecteurs

La lumière réfléchie est reçue par un photomultiplicateur lié à un galvanomètre.

L'intensité est comparée à celle d'un "standard" de pouvoir réflecteur connu :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{P.R.1}{P.R.2}$$

Les standards que nous avons utilisé sont le verre et le titanate de strontium ($Sr Ti O_3$) dont les pouvoirs réflecteurs sont donnés pour les longueurs d'onde 436, 480, 546 et 589 nm.

II.4 - MICROSONDE ELECTRONIQUE

Le principe d'utilisation de la microsonde est lié aux phénomènes d'émission engendrés par l'impact d'un faisceau électronique de grande énergie et de faible section ($1 \mu^2$) sur l'échantillon à étudier.

Les électrons incidents pénètrent dans les couches profondes de l'atome arrachant des électrons jusque dans les couches les plus proches du noyau. Cette ionisation est de courte durée ; le réarrangement électronique qui l'accompagne se traduit par l'émission de photons dans le spectre X. Le spectre X ainsi émis est caractéristique de l'élément bombardé.

L'analyse à la microsonde consiste ainsi à analyser le rayonnement X secondaire (ainsi appelé par opposition au faisceau incident ou rayonnement X primaire) ; ce rayonnement comprendra des raies caractéristiques des éléments rencontrés (analyse qualitative ponctuelle) et l'intensité de ces raies sera fonction de la concentration de ces éléments (analyse quantitative ponctuelle).

Dans le cadre de cette étude, la microsonde a été utilisée pour vérifier et doser la présence des ions Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} dans différentes phases minéralogiques.

II.5 - DETERMINATION QUANTITATIVE DE L'EQUIVALENT MAGNETITE (INDICE FORRER)

II.5.1 - Principe

Le ferromagnétisme des agglomérés a été caractérisé par l'indice Forrer.

L'indice Forrer (I.F.) donne l'équivalent "magnétite" d'un échantillon ferromagnétique par comparaison des aimantations à saturation, rapportées à l'unité de masse (aimantations spécifiques à saturation par gramme) d'une magnétite naturelle étalon et de l'échantillon étudié.

Le paramètre de la magnétite étalon est de 8,383 Å. Rappelons que le paramètre de référence est 8,386 Å pour la magnétite stoechiométrique. Le rapport $\frac{F_{\text{et}}}{F_{\text{e}^{2+}}}$ de l'étalon est 2,98. Ce rapport est 3,00 dans la magnétite stoechiométrique.

On introduit dans un champ magnétique élevé (de l'ordre de 20 000 oersteds) une capsule de volume V contenant successivement :

- une masse m_e d'échantillon
- une masse m_m de magnétite étalon.

Dans ce champ, les masses m_e et m_m acquièrent les aimantations spécifiques à saturation par gramme σ_e et σ_m .

Ces masses aimantées introduites dans une bobine secondaire déterminent des courants induits d'intensité i_e et i_m proportionnelles aux aimantations spécifiques : $\frac{i_e}{i_m} = \frac{\sigma_e}{\sigma_m}$

En pratique, on opère de la façon suivante :

a) Etalonnage de l'appareil Forrer : Différentes masses $m_1, m_2 \dots$ de magnétite étalon sont mélangées à du CO_3Ca et introduites dans la capsule de volume V. Les intensités $i_1, i_2 \dots$ correspondantes permettent d'établir la droite d'étalonnage.

b) La lecture de la droite d'étalonnage donne pour une intensité i_e obtenue à partir de l'échantillon e, occupant le volume V, l'équivalent "magnétite" m_e .

II.5.2 - Relation entre indice Forrer, moments magnétiques et densités réelles de l'échantillon et de la magnétite étalon

Soit J_e et J_m les aimantations à saturation de l'échantillon et de la magnétite étalon.

Les aimantations spécifiques (ou moments magnétiques) à saturation des matériaux occupant le volume V de la capsule sont :

$$M_e = J_e \times V$$

$$M_m = J_m \times V$$

Les aimantations spécifiques à saturation par gramme sont :

$$\sigma_e = \frac{M_e}{m_e} \quad \text{et} \quad \sigma_m = \frac{M_m}{m_m}$$

m_e et m_m sont les poids des matériaux de densité ρ_e et ρ_m

$$\text{I.F.} = \frac{\sigma_e}{\sigma_m} = \frac{M_e}{m_e} \times \frac{m_m}{M_m}$$

Le volume occupé par les deux matériaux étant identique :

$$\frac{m_m}{m_e} = \frac{\rho_m \times V}{\rho_e \times V} \quad \text{d'où} \quad \text{I.F.} = \frac{M_e \times \rho_m}{M_m \times \rho_e}$$

II.6 - L'ANALYSEUR DE TEXTURE DE L'IRSID (7)

La fig. II.3 donne le schéma de principe de l'analyseur de textures. Le terme "texture" désigne, ici, tout état de la matière qui peut être représenté par une fonction en "tout ou rien".

Les pointés, ou informations, sont classés et enregistrés 1 ou 0 par référence à un ou plusieurs seuils fixés par avance.

Le traitement de l'information permet d'obtenir :

- les proportions volumiques de constituants minéralogiques en faisant le rapport des pointés liés à chaque constituant sur le nombre total de pointés ;

- des fonctions de covariance en déterminant la fréquence de vecteurs de longueur nh , en fonction de h . La longueur h , ou pas d'analyse, est la distance séparant deux prises d'information. Le vecteur est déterminé par ses extrémités qui appartiennent à un constituant de même nature dans le cas d'une covariance simple. Dans le cas d'une covariance mixte, une extrémité du vecteur est contenue dans un constituant A, l'autre extrémité dans un constituant B ;

- des granulométries de traversées des constituants en déterminant la fréquence de vecteurs entièrement contenus dans le constituant, de longueur nh et en fonction de h .

Dans le cadre de cette étude, l'appareil a été utilisé pour les déterminations volumiques ; les fonctions de covariance ont permis la correction d'erreurs systématiques dues à la technologie de l'appareil.

Les déterminations quantitatives ont été effectuées sur des sections polies d'échantillons d'agglomérés prélevés au hasard, après criblage, dans chacune des tranches granulométriques. La quantité d'échantillons prélevée était proportionnelle au poids de la tranche dans le rapport 1 échantillon pour 10 %.

II.6.1 - Analyse d'une surface polie d'un échantillon

Un spot de lumière blanche artificielle parcourt 1 cm^2 de la surface polie. La lumière réfléchie fait varier la tension d'un photo-multiplificateur placé dans l'axe optique du microscope. Cette tension est fonction de la quantité de lumière réfléchie qui dépend elle-même du pouvoir réflecteur propre à chaque constituant. Les constituants minéralogiques étant repérés par les tensions correspondant à leur pouvoir réflecteur des seuils sont définis permettant d'effectuer le comptage des constituants.

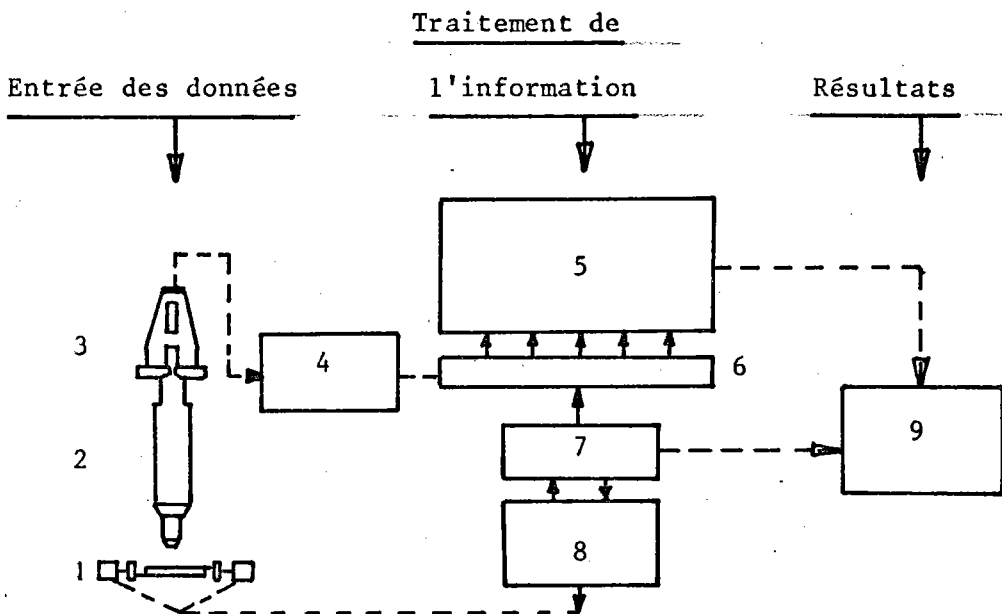
Pratiquement, dans le cadre de l'étude minéralogique des agglomérés, il a été possible de distinguer 5 phases correspondant dans l'ordre décroissant de leur pouvoir réflecteur (tableau II.2) à l'hématite, la magnétite, les ferrites de chaux, la gangue et les pores.

Les prises d'information (pointés) ont lieu le long de lignes de comptage définies par le déplacement automatique de la platine sous le spot lumineux.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- surface : 1 cm^2
- interligne : 1 mm
- distance séparant 2 prises d'information : 5μ
- nombre de lignes : 10
- nombre total de pointés : 20 000

FIGURE II.3 SCHEMA DE L'ANALYSEUR DE TEXTURES



1 Platine mobile
2 Microscope
3 Photomètre

4 Sélecteur de seuils
5 Matrices de programmation
(choix des types de calcul)
6 Registre à décalage
7 Base de temps
8 Programme de déplacement
de la platine

9 Affichage
numérique

Phases	Pouvoir réflecteur décroissant	Déviaton du galvanomètre	Seuils
Hématite	I	> 80	
Magnétite	II	68 - 60	→ 1
Ferrites de chaux	III	58 - 47	→ 2
Gangue	IV	43 - 22	→ 3
Pores	V	27 - 13	→ 4

TABLEAU II.2 DETERMINATION DES SEUILS

Le rapport des "pointés" correspondant à chacune des phases sur le nombre de pointés total représente, pour chaque phase, un rapport de surface.

Les mesures sont, au préalable, corrigées d'erreurs systématiques dues à la technologie de l'appareil lors du passage d'un constituant à un autre.

Deux types de passage sont possibles :

- les deux constituants en contact ont des pouvoirs réflecteurs successifs dans l'échelle adoptée (tableau II.2). Dans ce cas, les mesures sont correctes si l'on prend comme valeur du seuil la moyenne arithmétique des 2 pouvoirs réflecteurs.

- les deux constituants en contact ont des pouvoirs réflecteurs qui ne se suivent pas dans l'échelle adoptée (ex. I à IV). En passant de I à IV, la tension prend des valeurs correspondant à II et III ; ainsi l'appareil enregistre la présence de constituants intermédiaires qui, en réalité, ne sont pas présents. L'apparition de ces bandes parasites introduit des erreurs systématiques.

Ces erreurs systématiques ont été estimées par voie théorique à l'aide de la largeur des bandes parasites déterminée par rapport au diamètre du spot et du nombre de passages d'un constituant à un autre défini par la pente des covariogrammes mixtes.

II.6.2 - Passage des rapports de surface aux teneurs volumiques

Les teneurs volumiques peuvent être directement assimilées aux rapports de surface si :

- le milieu est statistiquement homogène ;
- les cristaux sont de petite taille par rapport au champ analysé.

La forme des grains et leur granulométrie n'interviennent pas.

Soit P_V la proportion volumique d'un constituant A dans un morceau d'aggloméré. Pour estimer P_V , on réalise donc une section polie que l'on échantillonne suivant des lignes de balayage équidistantes. Les lignes sont elles-mêmes reconnues à l'aide de points de mesure régulièrement disposés.

- La proportion volumique P_V peut être estimée par la proportion en surface P_S , rapport entre surface du constituant A dans la section et surface totale de la section.
- La proportion en surface P_S peut être estimée par la proportion en longueur P_L , rapport entre la longueur totale des segments de A interceptés par les lignes de balayage et la longueur totale balayée.
- La proportion en longueur P_L peut être estimée par la proportion en nombre P_N , rapport entre le nombre de points de mesure tombés dans A et le nombre total de points.

En définitive, on prend pour estimateur de P_V :

$$P_V^* = P_N$$

G. MATHERON (8) a montré que la variance liée à l'estimation est proportionnelle à la portée et inversement proportionnelle à la longueur totale analysée. Cette relation sera utilisée en Annexe IV pour un essai de détermination des variances d'estimation.

II.6.3 - Passage des teneurs volumiques aux teneurs pondérales

Soient h_i , m_i , f_i , g_i et p_i les pourcentages volumiques en hématite, magnétite, ferrites de chaux, gangue et pores d'une tranche granulométrique i .

Nous avons un volume total $V_t = h_i + m_i + f_i \dots = 1$

La porosité P de la tranche i est, par définition, le rapport du volume des pores sur le volume total. Il vient :

$$P = \frac{p_i}{V_t} = p_i$$

Le volume de la phase solide est : $V_i = 1 - p_i$

Le poids de la phase solide est : $M_i = V_i \times \rho_i = (1 - p_i) \times \rho_i$

ρ_i est la masse volumique réelle de la tranche i déterminée par la méthode pycnométrique.

La masse volumique apparente ρ'_i est : $\rho'_i = \frac{M_i}{V_t} = (1 - p_i) \times \rho_i$

Soit ρ_h la masse volumique réelle du constituant h , la teneur pondérale H_i de ce constituant par rapport à la phase solide dans la tranche granulométrique est :

$$H_i = \frac{h_i \times \rho_h}{(1 - p_i) \times \rho_i}$$

En résumé, X_i % étant la proportion pondérale de la tranche i , la teneur pondérale d'un constituant C dans l'aggloméré solide sera :

$$C \% = \sum_i \frac{C_i \times \rho_e}{(1 - p_i) \times \rho_i} \times X_i = \rho_e \sum_i \frac{C_i}{(1 - p_i) \times \rho_i} \times X_i$$

Le volume d'une tranche i est : $V_i = \frac{X_i}{\rho_i}$

Il vient :

- Masse volumique réelle de l'aggloméré : $\rho_a = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{\rho_i}}$

- Masse volumique apparente de l'aggloméré : $\rho'_a = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{\rho'_i}}$

- Porosité de l'aggloméré : $P = 1 - \frac{\rho'_a}{\rho_a}$

Les masses volumiques réelles attribuées aux constituants h , m et f seront explicitées au chapitre V.

La masse volumique réelle de la gangue g sera calculée en faisant :

$$\rho_g = \frac{100 - (H + M + F)}{V_g}$$

V_g : volume total de gangue, exprimé par rapport à la phase solide

H , M , F : teneurs pondérales en hématite, magnétite et ferrites de chaux

CONCLUSION

Nous avons vu au cours de ce chapitre les différents moyens de caractérisation qui ont été utilisés pour la connaissance de la structure des agglomérés.

L'observation microscopique, l'indice Forrer, la diffraction X, les mesures de pouvoirs réflecteurs, la microsonde électronique permettraient de définir qualitativement la structure des agglomérés.

Les estimations volumiques des constituants de l'aggloméré effectuées à l'aide de l'analyseur de texture permettront de définir quantitativement la structure des agglomérés.

CHAPITRE III

ETUDE DES CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES

DES ELEMENTS DE LA CHARGE AVANT AGGLOMERATION

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	43
III.1 - ANALYSES CHIMIQUE ET GRANULOMETRIQUE DES MINERAIS FINS	44
III.2 - ETUDE MINERALOGIQUE DES MINERAIS FINS	45
III.3 - CARACTERISTIQUES DE LA CASTINE ET DU COMBUSTIBLE UTILISES DANS LA CHARGE A AGGLOMERER	52
III.3.1 - Analyses granulométrique et chimique de la castine	52
III.3.2 - Analyses granulométrique et chimique du combustible	52
CONCLUSION	53
TABLEAUX ET FIGURES	
Tableaux III.1, 2, 3 - Analyses chimiques par tranches granulométriques des minerais fins importés (0-10 mm)	46
Tableau III.4 - Analyses chimiques reconstituées	49
Fig. III.1 - Analyse granulométrique des minerais fins	50
Tableau III.5 - Minéralogie des minerais fins	51
Tableau III.6 - Analyse granulométrique de la castine	52
Tableau III.7 - Analyse chimique de la castine	52
Tableau III.8 - Analyse granulométrique du combustible	52
Tableau III.9 - Analyse chimique du combustible	52

INTRODUCTION

Nous considèrerons successivement :

- les analyses chimiques et granulométriques des minerais,
- l'étude minéralogique des minerais,
- les caractéristiques de la castine et du combustible utilisés dans la charge à agglomérer.

Les analyses chimiques et granulométriques des minerais ont été effectuées sur des lots de 10 kg prélevés par quartage.

Les observations et séparations de phases ont été faites sur des lots de 3 kg prélevés en trémie ; leur but était essentiellement de montrer dans quelle mesure l'analyse chimique peut être utilisée pour effectuer des calculs minéralogiques.

D'une façon générale, l'observation microscopique de sections polies de minerais de fer riches montre que le fer se présente sous forme d'oxydes (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) et d'hydrates ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Accidentellement, on observe des silicates et des carbonates de fer ainsi que des sulfures. La gangue du minerai est constituée de silice, de silicates et carbonates divers. Les oxydes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sont cristallisés séparément en hématite et magnétite ou forment une même unité cristalline. Ce cristal peut être alors défini comme une magnétite oxydée : l'oxyde Fe_2O_3 apparaît sous forme de lamelles orientées suivant les plans de cristallisation III de la magnétite. Lorsque le rapport $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ est élevé le minéral est appelé martite. Dans le cas contraire, on est en présence de magnétite martitisée.

Cet aspect textural est important. En effet, on peut penser qu'en cours d'agglomération le comportement d'un minerai constitué de magnétite martitisée sera différent de celui d'un minerai à magnétite et hématite, le bilan minéralogique exprimé en quantités d'oxydes étant par ailleurs identique dans les deux cas.

L'étude minéralogique des fins 0-10 mm des minerais a été conduite comme suit dans la plupart des cas :

- description des fins et observation de grains de minerai en surface polie ;
- séparations de phase effectuées sur les tranches granulométriques de lots d'environ 3 kg prélevés en trémie de stockage ;
- observation des produits de séparation de phase ;
- étude des fins $< 50 \mu$;
- bilan minéralogique.

Les séparations de phase ont comporté :

- une séparation magnétique à basse intensité (900 gauss) effectuée à l'aide d'un appareil à champ magnétique variable (Ekertorp-Varming) ;
- une séparation en liqueur dense (coupure à 2,8) sur le rejet de séparation magnétique.

Des mesures d'indice Forrer ont été effectuées sur les concentrés de séparation magnétique. La comparaison du fer ferreux calculé à partir des indices Forrer avec le fer ferreux dosé chimiquement sur la totalité des tranches granulométriques devait permettre de voir dans quelle mesure le fer ferreux des analyses chimiques reconstituées pouvait être assimilé au fer ferreux de l'oxyde Fe_3O_4 des minerais.

Dans chacun des cas, l'observation a permis de voir dans quelle mesure l'écart entre la silice dosée et le poids du produit de masse volumique inférieure à 2,8, constitué essentiellement de quartz, pouvait être attribué à la présence de mixtes ou de silicates.

Les résultats obtenus sur la tranche < 0,05 mm, pour laquelle les séparations magnétiques et surtout en liqueurs denses sont délicates, n'ont pas été pris en considération.

III.1 - ANALYSES CHIMIQUE ET GRANULOMETRIQUE DES MINERAIS FINS (0-10 mm)

Les tableaux III.1, III.2 et III.3 donnent les analyses chimiques par tranches granulométriques des minerais importés.

Le tableau III.4 reprend les analyses chimiques reconstituées.

La figure III.1 donne l'analyse granulométrique des minerais.

D'une façon générale, on peut conclure de ces différents résultats que :

- les teneurs en Fe sont comprises entre 57 % et 67 % ;
- la teneur en SiO_2 varie de 3 à 7 % ;
- les minerais de Tazadit et Mano River sont alumineux contenant respectivement 2,2-3,2 et 5,2 % d' Al_2O_3 . Les autres minerais ont une teneur en alumine d'environ 1 % ;

- le minerai de Granada a une teneur en Mn de 1,8 %, en CaO de 3,7 % et en CO₂ de 3,2 % ; pour ces mêmes composants, les teneurs des autres minerais sont respectivement d'environ 0,2 %, 1 % et 0,3 % ;

- la teneur en MgO du minerai de Marcona est élevée (1,6 %) par rapport à celle des autres minerais (environ 0,5 %) ;

- les teneurs en H₂O et Fe²⁺ sont très variables d'un minerai à l'autre ;

- les minerais sont des fins 0-10 mm dont la dimension moyenne est comprise entre 200 et 700 μ. La tranche 0-50 μ représente 10 à 30 % en poids de la tranche 0-10 mm. Les minerais de Bomi-Hill et de Malmberget sont bien calibrés : 70 % du poids du minerai est compris entre 100 et 600 μ.

III.2 - ETUDE MINERALOGIQUE DES MINERAIS FINS

L'étude minéralogique détaillée fait l'objet de l'Annexe I.

Le tableau III.5 donne les résultats de l'étude ; il comprend les masses volumiques réelles des minerais déterminées au pycnomètre, les types de minerais et les estimations quantitatives des constituants principaux obtenues par calcul.

TABLEAU III.1

Minerai	Tranches mm	Poids %	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	S	P	CO ₂	H ₂ O	Fe ²⁺
			Pourcentage											
TAZADIT (MAURITANIE)	5-3	5,2	67,9	3,9	1,5	0,1	< 0,1	0,05	0,01	0,02	0,02	0,44	1,1	0,6
	3-5	10,1	66,6	3,1	1,2	< 0,1	< 0,1	0,04	0,01	0,04	0,02	0,12	0,8	0,7
	1-3	20,3	66,4	3,2	1,3	< 0,1	< 0,1	0,04	0,02	0,06	0,03	0,44	0,8	0,7
	0,5-1	7,2	66,4	3,4	1,3	0,1	< 0,1	0,04	0,02	0,03	0,03	0,73	0,6	0,8
	0,2-0,5	9,7	66,4	4,2	1,2	0,1	< 0,1	0,04	0,02	0,02	0,03	0,95	1,0	0,8
	0,05-0,2	27,5	63,3	8,3	0,8	< 0,1	< 0,1	0,03	0,01	0,04	0,02	0,36	0,2	0,6
	< 0,05	20,0	56,0	12,1	6,5	0,1	< 0,1	0,09	0,03	0,03	0,06	0,32	1,8	0,4
	Reconstitué	100,0	63,6	6,5	2,2	0,1	< 0,1	0,05	0,02	0,04	0,03	0,43	0,9	0,7
NIMBA (LIBERIA)	5-8	5,2	66,7	2,2	2,8	0,2	0,3	0,03	0,07	0,04	0,06	0,06	1,7	1,3
	3-5	8,0	66,3	2,5	0,5	0,2	0,1	0,03	0,18	0,02	0,03	0,35	2,2	2,1
	1-3	15,9	65,6	2,4	0,8	0,2	0,2	0,03	0,15	0,03	0,03	0,19	2,1	2,6
	0,5-1	7,1	65,1	2,6	1,0	0,4	0,3	0,03	0,11	0,02	0,04	0,05	1,7	2,2
	0,2-0,5	13,1	66,4	2,4	1,2	0,2	0,2	0,02	0,07	0,02	0,04	0,04	1,2	1,4
	0,05-0,2	30,5	65,0	4,7	1,2	0,2	0,3	0,02	0,05	0,02	0,04	0,04	0,8	1,3
	< 0,05	20,2	61,2	6,8	0,9	0,2	0,2	0,10	0,13	0,02	0,03	0,06	2,9	1,8
	Reconstitué	100,0	64,7	4,0	1,2	0,2	0,2	0,04	0,10	0,02	0,04	0,09	1,7	1,8
ITABIRA (BRESIL)	> 8	3,7	66,8	1,1	1,0	0,9	0,1	0,05	0,11	0,02	0,07	0,80	0,8	0,4
	5-8	15,9	67,8	0,8	0,9	< 0,1	< 0,1	0,05	0,05	0,01	0,03	0,07	0,8	0,6
	3-5	11,2	68,1	0,9	0,9	0,1	< 0,1	0,05	0,03	0,01	0,03	0,05	0,4	0,2
	1-3	15,3	68,0	1,2	0,9	0,1	< 0,1	0,05	0,08	0,01	0,04	0,08	0,6	0,4
	0,5-1	4,9	65,2	4,2	0,9	0,1	< 0,1	0,06	0,11	0,01	0,05	0,15	0,7	0,4
	0,2-0,5	6,0	57,7	15,5	0,9	0,1	< 0,1	0,07	0,13	0,02	0,05	0,24	0,7	0,6
	0,05-0,2	21,8	64,1	7,4	0,5	< 0,1	< 0,1	0,07	0,06	0,01	0,03	0,07	0,4	0,4
	< 0,05	21,2	63,6	3,2	3,3	0,1	< 0,1	0,12	0,31	0,02	0,13	0,27	1,8	0,6
Reconstitué	100,0	65,4	3,9	1,3	0,1	< 0,1	0,07	0,12	0,01	0,05	0,16	0,8	0,5	

TABLEAU III.2

Minerai	Tranches mm	Poids %	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	S	P	CO ₂	H ₂ O	Fe ²⁺
			Pourcentage											
BOMI HILL (LIBERIA)	3-5	1,1	37,2	13,6	4,1	18,8	2,5	0,38	2,55	0,32	0,52	2,15	1,7	6,8
	1-3	2,0	52,8	8,3	2,4	8,7	2,3	0,16	1,32	0,19	0,27	2,01	1,7	8,4
	0,5-1	11,6	65,7	4,2	0,8	0,5	1,0	0,06	0,12	0,08	0,06	0,29	0,7	10,2
	0,2-0,5	41,0	65,4	5,4	0,8	0,2	0,6	0,07	0,06	0,08	0,04	0,15	0,7	7,8
	0,05-0,2	36,8	64,0	6,7	0,8	0,2	0,7	0,10	0,05	0,08	0,05	0,17	0,8	8,4
	< 0,05	7,5	63,0	5,6	2,0	0,8	1,3	0,11	0,09	0,09	0,07	1,10	1,6	12,0
	Reconstitué	100,0	64,2	5,9	0,9	0,7	0,8	0,09	0,12	0,09	0,06	0,30	0,8	8,6
MARCONA (PEROU)	5-8	8,4	59,8	7,3	1,1	2,5	1,9	0,08	0,22	0,71	0,05	0,23	1,8	6,6
	3-5	13,9	60,5	7,3	1,5	2,3	1,8	0,09	0,27	0,76	0,06	0,12	1,7	6,3
	1-3	20,7	59,9	6,8	1,3	2,3	1,8	0,09	0,31	1,03	0,06	0,21	1,2	8,6
	0,5-1	10,2	62,0	5,4	1,1	1,6	1,6	0,07	0,19	1,63	0,05	0,25	0,9	11,5
	0,2-0,5	15,2	63,1	4,7	1,0	1,0	1,2	0,07	0,13	1,45	0,04	0,19	1,0	13,0
	0,05-0,2	22,0	66,5	3,0	0,6	0,8	0,8	0,08	0,09	0,89	0,05	0,12	0,9	12,6
	< 0,05	9,6	56,8	9,5	1,9	1,9	3,4	0,08	0,21	0,54	0,06	0,39	2,1	11,2
Reconstitué	100,0	61,9	5,9	1,2	1,7	1,6	0,08	0,20	0,91	0,05	0,20	1,1	10,2	
MALMBERGET (SUEDE)	1-3	1,8	53,8	10,9	2,3	1,6	1,5	0,41	0,50	0,12	0,24	0,22	0,5	18,1
	0,5-1	21,7	66,0	3,8	1,0	0,7	0,9	0,31	0,10	0,04	0,10	0,07	0,2	22,0
	0,2-0,5	43,6	67,7	3,1	0,9	0,5	0,7	0,28	0,05	0,03	0,07	0,05	0,1	22,2
	0,05-0,2	24,3	68,0	2,7	0,8	0,4	0,5	0,28	0,06	0,04	0,06	0,07	0,1	22,9
	< 0,05	8,6	68,0	2,5	0,8	0,5	0,8	0,38	0,10	0,04	0,07	0,10	0,3	22,8
Reconstitué	100,0	67,3	3,2	0,9	0,6	0,7	0,30	0,18	0,04	0,08	0,07	0,2	22,4	

TABLEAU III.3

Minerai	Tranches mm	Poids %	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	S	P	CO ₂	H ₂ O	Fe ²⁺
			Pourcentage											
MANO-RIVER (LIBERIA)	> 8	0,4	61,2	3,4	1,6	0,3	0,9	0,04	0,10	0,08	0,13	0,21	2,8	12,9
	5-8	8,9	60,6	3,8	3,6	0,2	1,0	0,07	0,23	0,12	0,10	0,53	5,0	8,1
	3-5	8,3	59,3	3,8	4,6	0,1	0,7	0,12	0,37	0,12	0,08	0,37	7,4	5,3
	1-3	22,6	57,9	6,8	3,6	0,1	0,5	0,10	0,40	0,10	0,07	0,39	5,9	6,3
	0,5-1	14,1	58,4	10,8	2,5	0,1	0,3	0,07	0,40	0,06	0,05	0,28	4,2	8,5
	0,2-0,5	16,5	59,8	9,9	2,2	0,1	0,3	0,08	0,34	0,06	0,06	0,23	3,2	7,0
	0,05-0,2	17,7	63,1	4,0	1,8	0,2	0,3	0,10	0,22	0,06	0,07	0,48	2,8	3,4
	< 0,05	11,5	54,3	6,7	6,1	0,3	1,3	0,22	0,25	0,08	0,11	0,51	7,3	1,7
Reconstitué	100,0	59,2	6,8	3,2	0,2	0,6	0,10	0,32	0,10	0,07	0,39	4,8	5,8	
GRANADA (ESPAGNE)	5-8	4,2	59,6	3,5	0,8	2,9	0,4	0,05	1,92	0,04	0,03	2,16	1,6	0,2
	3-5	10,5	58,3	3,0	0,9	3,3	0,5	0,04	1,93	0,04	0,03	2,71	2,8	0,2
	1-3	24,4	58,3	2,8	0,8	3,7	0,5	0,04	1,93	0,03	0,02	3,08	2,8	0,2
	0,5-1	10,0	57,0	2,7	0,7	4,7	0,5	0,04	1,89	0,02	0,02	3,89	2,8	0,2
	0,2-0,5	10,8	56,3	3,5	0,7	5,5	0,5	0,04	1,89	0,02	0,02	4,47	3,0	0,2
	0,05-0,2	12,7	53,9	6,5	1,3	5,5	0,7	0,06	1,68	0,02	0,03	4,69	2,0	0,2
	< 0,05	27,4	57,8	4,5	2,0	2,2	0,7	0,08	1,74	0,02	0,03	2,02	3,4	0,2
	Reconstitué	100,0	57,3	3,8	1,2	3,7	0,6	0,05	1,84	0,02	0,03	3,15	2,8	0,2

TABLEAU III.4 - ANALYSE CHIMIQUE DES MINERAIS

MK minerai de MALMBERGET

TZ minerai de TAZADIT

MR " " MARCONA

IA " d'ITABIRA

BH " " BOMI HILL

GR " de GRANADA

NB " " NIMBA

MN_{1,2} " " MANO RIVER

Minerai Elément	MK	MR	BH	NB	TZ	IA	GR	MN ₁	MN ₂
Fe t	67,3	61,9	64,2	64,7	63,6	65,4	57,3	59,2	57,5
SiO ₂	3,2	5,9	5,9	4,0	6,5	3,9	3,8	6,8	5,7
CaO	0,6	1,7	0,7	0,2	0,1	0,1	3,7	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	0,9	1,2	0,9	1,2	2,2	1,3	1,2	3,2	5,2
MgO	0,7	1,6	0,8	0,2	< 0,1	< 0,1	0,6	0,6	0,3
TiO ₂	0,30	0,08	0,09	0,04	0,05	0,07	0,05	0,10	-
Mn	0,18	0,20	0,12	0,10	0,02	0,12	1,84	0,32	0,35
S	0,04	0,91	0,09	0,02	0,04	0,01	0,02	0,10	-
P	0,08	0,05	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03	0,07	0,05
CO ₂	0,07	0,20	0,30	0,09	0,43	0,16	3,15	0,39	-
H ₂ O	0,2	1,1	0,8	1,7	0,9	0,8	2,8	4,8	7,0
Fe ²⁺	22,4	10,2	9,0	1,8	0,7	0,5	0,2	5,8	2,2
Degré d'oxyda- tion	88,9	94,8	95,5	99,0	99,6	99,7	99,9	96,8	98,8

FIGURE III.1

Analyse granulométrique des minerais

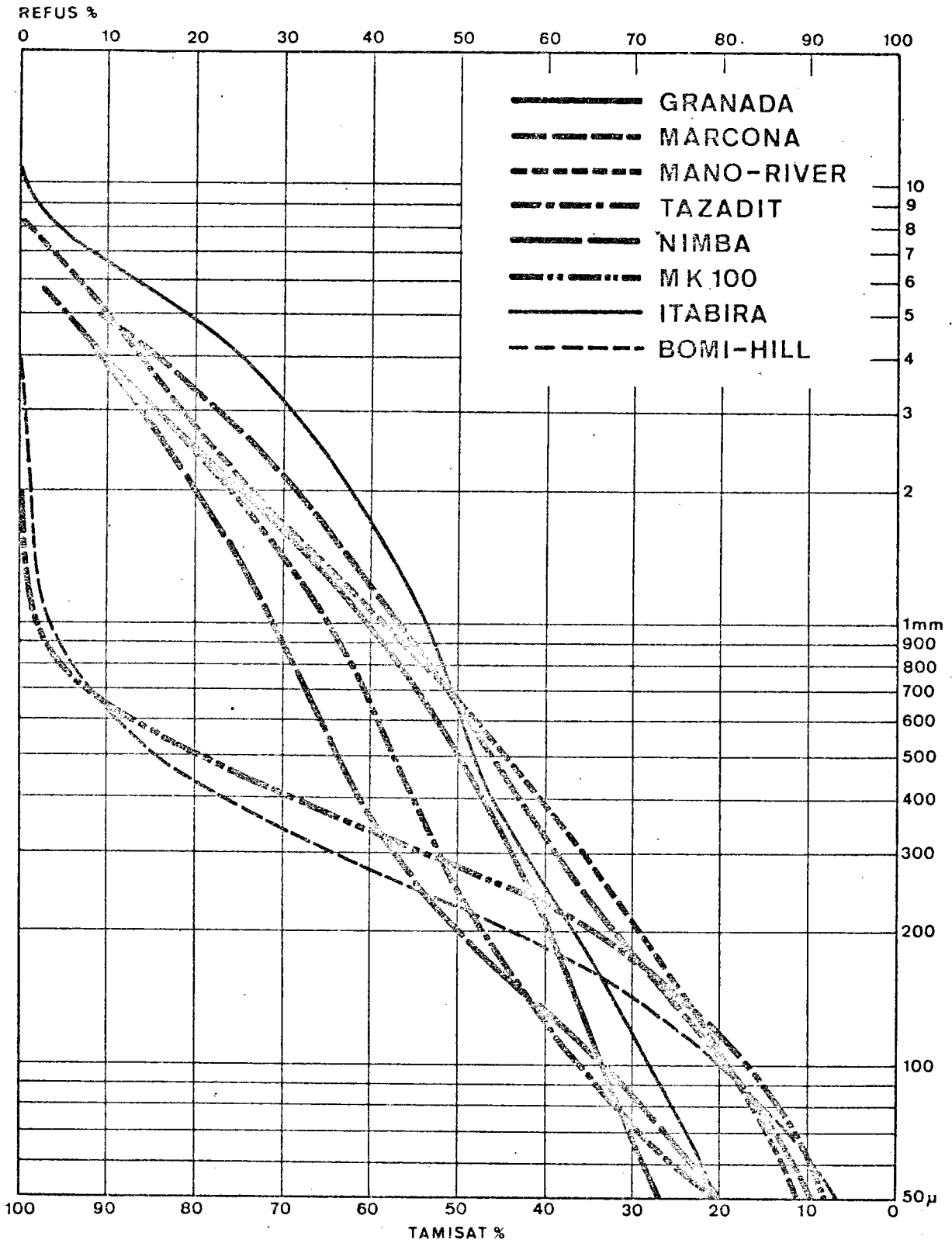


TABLEAU III.5

Minerai	ρ g/cm ³	Type de minerai	Constituants minéralogiques	Poids %
MALMBERGET	5,0	Minerai à magnétite	Magnétite Hématite Goethite-limonite Quartz-silicates	93 1 1 5
ITABIRA	4,9	Minerai à hématite	Hématite Magnétite Goethite-limonite Quartz-silicates	85 2 8 5
TAZADIT	4,8	Minerai à hématite	Magnétite Hématite Goethite-limonite Quartz + kaolinite	3 80 10 7
MARCONA	4,6	Minerai à magnétite et hématite	Magnétite peu martitisée Hématite Goethite-limonite Pyrites, silicates, carbonates	39 38 12 11
BOMI HILL	4,8	Minerai à magnétite, martite, hématite	Magnétite, martite Fe_3O_4 hématite Fe_2O_3 Goethite-limonite Quartz, silicates, carbonates	35 50 5 10
NIMBA	4,8	Minerai à martite	Magnétite fortement martitisée Fe_3O_4 Fe_2O_3 Goethite-limonite Quartz, silicates	7 70 17 6
GRANADA	4,4	Minerai à hématite et goethite-limonite	Hématite Goethite-limonite Magnétite Quartz, calcite, dialogite, silicates	56 28 1 15
MANO RIVER (1er lot)	4,3	Minerai à goethite- limonite	Goethite-limonite Hématite Magnétite Quartz	35 33 24 8
MANO RIVER (2e lot)	4,1	Minerai à goethite- limonite	Goethite-limonite Hématite Magnétite Quartz	52 32 10 6

III.3 - CARACTERISTIQUES DE LA CASTINE ET DU COMBUSTIBLE UTILISES DANS
LA CHARGE A AGGLOMERER

III.3.1 - Analyses granulométrique et chimique de la castine (tableaux
 III.6 et III.7)

Tranche mm	3-5	1-3	0,5-1	0,2-0,5	0,05 - 0,2	< 0,05
%	2,4	46,5	18,1	14,5	9,5	9,0
% cumulés	2,4	48,9	67,0	81,5	91,0	9,0

TABLEAU III.6

Elément	Fe _t	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O
%	0,3	53,7	0,5	2,3	0,5	41,9	0,2

TABLEAU III.7

III.3.2 - Analyses granulométrique et chimique du combustible (tableaux
 III.8 et III.9)

TABLEAU III.8

Tranche mm	5-8	3-5	1-3	0,5-1	0,2 - 0,5	0,05 - 0,2	< 0,05
%	9,0	19,6	46,6	12,2	6,1	3,0	3,5
% cumulés	9,0	28,6	75,2	87,4	93,5	96,5	3,5

TABLEAU III.9

Carbone total sur sec	Cendres	MV 650°C	MV 900°C	H ₂ sur sec	S sur sec
84,8 %	6,1 %	5,1 %	9,7	3,57 %	0,88

Le combustible utilisé est constitué de fines maigres de la Ruhr

CONCLUSION

Les minerais fins importés, étudiés en agglomération, ont des teneurs en Fe comprises entre 57 et 67 %.

La teneur en SiO_2 varie de 3 à 7 %.

Ce sont des fins de minerai à magnétite, hématite, martite, limonite et des minerais contenant en quantités variables ces différents constituants.

Le tableau III,9 récapitule les estimations en constituants minéralogiques. Ce tableau contient également les masses volumiques réelles des minerais mesurées au picnomètre.

L'étude minéralogique a permis de préciser la position de l'alumine et du manganèse de certains minerais :

- minerai de Tazadit : l'alumine est liée à de la kaolinite
 $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

- minerai de Mano River : l'alumine est liée à la goethite-limonite ;

- minerai de Granada : le manganèse est lié à de la dialogite calcique CO_3Ca , Mn.

CHAPITRE IV

RESULTATS DES ETUDES EFFECTUEES

SUR LES MINERAIS AGGLOMERES

INTRODUCTION

Ce chapitre contient les analyses chimiques des agglomérés et différents résultats obtenus à partir des moyens de caractérisation utilisés pour l'étude de la structure (chapitre II), à l'exception de ceux de la microsonde qui seront donnés au fur et à mesure du développement de l'étude.

Les motifs liés au choix des échantillons sur lesquels des mesures de pouvoir réflecteur et de paramètre cristallin ont été effectuées seront précisés également dans les chapitres suivants.

Excepté pour les mesures de pouvoir réflecteur et de paramètre cristallin, les tableaux présentent les résultats en fonction des deux paramètres variables (type de minerai et indice de basicité) dont les relations avec la structure de l'aggloméré font l'objet de cette étude.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces différents tableaux seront traitées dans les chapitres suivants.

TABLEAUX PRESENTANT LES RESULTATS

Tableau IV.1 - Analyse chimique et indice Forrer des agglomérés (p. 57)

Les analyses chimiques et indices Forrer ont été effectués sur un échantillon représentatif de l'aggloméré sorti de cuve en prélevant dans chaque tranche granulométrique une quantité d'agglomérés proportionnelle au poids de la tranche.

Tableau IV.2 - Mesures de pouvoirs réflecteurs (p. 60)

Tableau IV.3 - Mesures du paramètre cristallin de la magnétite à partir des d_{hkl} d'angles de Bragg compris entre 18° et 37° (P. 61)

Tableau IV.4 - Résultats obtenus à l'aide de l'analyseur de textures (p. 62)

Estimations volumiques et pondérales des constituants minéralogiques, porosité des agglomérés, masse volumique réelle de la gangue.

Les estimations pondérales, la porosité et la masse volumique réelle de la gangue ont été calculées suivant les relations données précédemment (II.6). Les masses volumiques réelles attribuées aux constituants pour le calcul des estimations pondérales seront explicitées au chapitre V.

Ce tableau contient également les masses volumiques réelles des agglomérés mesurées au pycnomètre, ainsi que les degrés d'oxydation et différents rapports $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$, $\frac{I.F.}{M}$... qui seront étudiés au cours de ce travail. Les valeurs Fe_{total} , Fe^{2+} et I.F. utilisées sont celles données au tableau IV.1.

TABLEAU IV.1 - ANALYSE CHIMIQUE ET INDICE FORRER DES AGGLOMERES

Minerai aggloméré	Cas-tine	Indice de basicité $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Indice Forrer
<u>MALMBERGET</u> Minerai à magnétite	0	0,18	66,5	16,3	3,3	1,1	0,6	0,7	0,2	67,9
	4	0,83	65,5	13,9	3,1	1,1	2,6	0,7	0,2	62,9
	6	1,15	64,2	12,2	3,4	1,1	3,9	0,7	0,1	57,1
	9	1,65	63,3	9,1	3,4	1,1	5,6	0,7	0,1	43,7
	12	2,20	61,8	5,1	3,3	1,1	7,3	0,7	0,1	23,3
	15	2,53	60,7	5,0	3,5	1,0	8,9	0,7	0,2	18,2
	20	3,43	58,6	5,2	3,5	1,0	11,9	0,7	0,2	17,4
<u>MARCONA</u> Minerai à magnétite, martite, hématite	0	0,28	63,4	12,5	6,4	1,2	1,8	1,6	-	50,7
	7,5	1,00	60,7	10,3	6,1	1,4	6,2	1,6	-	53,9
	12	1,46	58,5	8,2	6,1	1,6	8,8	1,6	-	38,8
	15	1,74	56,9	6,5	6,0	1,5	10,5	1,6	-	27,9
	20	2,26	55,0	5,4	5,8	1,4	13,2	1,5	-	17,3
<u>BOMI HILL</u> Minerai à magnétite, martite	0	0,12	65,4	14,5	6,1	1,1	0,8	0,9	-	63,5
	8	0,82	61,8	10,3	6,4	1,1	5,2	0,9	0,1	45,2
	10	1,05	61,0	8,2	6,2	1,1	6,4	0,9	0,1	37,5
	15	1,55	58,5	4,4	6,1	1,2	9,5	0,9	0,1	21,7

TABLEAU IV.1 - (suite) - ANALYSE CHIMIQUE ET INDICE FORRER DES AGGLOMERES

Minerai aggloméré	Cas-tine	Indice de basicité $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Fe Total	Fe ²⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Indice Forrer
<u>NIMBA</u> Minerai à magnétite, hématite	0	0,08	67,2	17,0	4,1	1,4	0,4	0,2	-	70,5
	3	0,46	66,1	15,6	4,1	1,4	1,9	0,3	-	64,7
	7,5	1,12	64,2	12,1	4,2	1,4	4,6	0,3	-	63,7
	10	1,48	63,6	10,1	4,1	1,4	6,1	0,3	-	59,1
	15	2,18	60,0	2,6	4,2	1,4	9,0	0,3	-	9,4
	20	2,84	57,6	2,6	4,0	1,4	11,7	0,3	-	5,5
<u>TAZADIT</u> Minerai à martite, hématite	0	0,03	64,5	16,6	6,6	2,5	0,2	0,1	-	68,7
	12	1,13	60,2	7,4	6,4	2,5	7,2	0,1	-	32,2
	15	1,41	58,7	4,5	6,3	2,5	8,9	0,1	-	16,6
	22	2,07	55,6	3,2	6,2	2,4	12,9	0,2	-	9,7
<u>ITABIRA</u> Minerai à hématite	0	0,02	67,3	15,1	4,1	1,5	0,1	0,0	0,1	61,6
	7	0,96	64,1	12,2	4,1	1,5	4,0	0,1	0,1	55,5
	10	1,38	62,4	9,8	4,2	1,5	5,8	0,1	0,1	47,8
	14	1,95	60,7	4,1	4,2	1,6	8,2	0,1	0,1	16,1
	18	2,45	59,2	3,0	4,2	1,6	10,4	0,2	0,1	8,7

TABLEAU IV.1 - (suite) - ANALYSE CHIMIQUE ET INDICE FORRER DES AGGLOMERES

Minerai aggloméré	Cas-tine	Indice de basicité $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Indice Forrer
<u>GRANADA</u> Minerai à hématite, limonite	0	0,89	61,8	13,6	4,6	1,4	4,1	0,6	2,0	75,3
	4	1,41	61,0	11,4	4,5	1,5	6,3	0,6	2,0	71,8
	9	2,05	58,6	8,7	4,4	1,6	9,1	0,6	1,9	48,5
	14	2,67	56,4	6,1	4,5	1,6	11,9	0,6	1,8	23,2
	20	3,53	54,2	5,4	4,4	1,6	15,4	0,6	1,7	20,5
<u>MANO RIVER</u> (1er lot) minerai à limonite, hématite	0	0,03	63,0	17,4	7,4	3,5	0,3	0,6	-	69,4
	7,5	0,63	60,5	14,2	7,1	3,4	4,5	0,6	-	60,1
	17	1,52	56,5	9,8	6,8	3,5	10,3	0,8	-	39,8
	20	1,79	55,0	7,7	7,0	3,5	12,6	0,7	-	28,5
	25	2,27	52,6	7,2	6,9	3,4	15,7	0,7	-	23,8
<u>MANO RIVER</u> (2e lot) Minerai à limonite, hématite	0	0,05	63,0	17,9	6,2	5,6	0,3	0,2	0,4	65,9
	13	1,45	57,2	11,3	6,0	5,1	8,6	0,2	-	44,5
	19	2,40	54,4	9,6	5,3	5,3	12,8	0,2	-	21,0

TABLEAU IV.2 - MESURES DE POUVOIRS REFLECTEURS EN LUMIERE MONOCHROMATIQUE

Longueur d'onde incidente (nm)		436	480	546	589	
Magnétite naturelle	(1)	22,46	21,33	19,62	19,37	
	(2)	21,83	21,49	19,95	19,50	
	(3)	22,2	21,4	19,8	19,4	
Magnétite des agglomérés	MALMBERGET (Castine 0 %)	(1)	21,87	21,06	19,71	19,37
		(2)	21,26	21,22	20,04	19,50
		(3)	21,6	21,1	19,9	19,4
	MALMBERGET (Castine 20 %)	(1)	21,08	20,11	18,54	19,37
		(2)	20,49	20,26	18,85	19,50
		(3)	20,8	20,2	18,7	19,4
	ITABIRA (Castine 0 %)	(1)	20,88	20,38	18,81	18,62
		(2)	20,30	20,54	19,12	18,75
		(3)	20,6	20,5	19,0	18,7
	SIERRA MENERA (Castine 0 %)	(1)	20,74	19,53	19,36	18,48
		(2)	21,10	19,67	19,26	18,24
		(3)	21,0	19,6	19,3	18,4
	MANO RIVER (2e lot) (Castine 0 %)	(1)	18,91	17,68	16,92	16,39
		(2)	18,38	17,82	17,20	16,50
		(3)	18,7	17,8	17,1	16,4
	MANO RIVER (2e lot, Castine 19 %)	(1)	21,28	20,38	19,44	19,07
		(2)	20,68	20,54	19,76	19,20
		(3)	21,0	20,5	19,6	19,1
	Ferrite synthétique 2 Fe ₂ O ₃ -CaO	(1)	21,41	20,70	19,44	19,07
		(2)	19,3	18,3	17,5	17,1
		(3)	20,3	19,5	18,5	18,1
	Ferrite MALMBERGET (Castine 20 %)	(1)	22,06	20,25	18,72	19,37
		(2)	21,45	20,40	19,03	19,50
		(3)	21,7	20,3	18,9	19,4

(1) Pouvoir réflecteur mesuré par référence au titanate de strontium

(2) Pouvoir réflecteur mesuré par référence au verre

(3) Moyenne

TABLEAU IV.3 - MESURES DU PARAMETRE CRISTALLIN DE LA MAGNETITE DE DIFFERENTS AGGLOMERES

Teneurs en CaO, Al ₂ O ₃ et Mn des agglomérés			Minerai de MALMBERGET	Aggloméré de MALMBERGET	Aggloméré de MALMBERGET	Aggloméré de MANO RIVER	Aggloméré de GRANADA	Aggloméré de NIMBA
CaO %			0,6	0,6	5,6	0,3	4,1	4,6
Al ₂ O ₃ %			0,9	1,1	1,1	5,6	1,4	1,4
Mn %			0,2	0,2	0,1	0,4	2,0	-
h	k	l	Paramètres a calculés à partir des d h k l (1)					
2	2	0	8,412	8,377	8,406	8,351	8,408	8,360
3	1	1	8,391	8,376	8,398	8,356	8,413	8,386
2	2	2	8,397	8,386	8,400	8,355	8,400	8,372
4	0	0	8,384	8,392	8,392	8,360	8,396	8,384
4	2	2	8,377	8,385	8,397	8,361	8,390	8,385
5	1	1	8,376	8,386	8,397	8,314	8,397	8,381
4	4	0	8,389	8,382	8,400	8,376	8,393	8,376
Paramètre a (moyenne)			8,389	8,384	8,399	8,353	8,400	8,377
Référence (2)			8,386 Å					

(1) $a = dhkl \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

(2) cf tableau II

TABLEAU IV.4 - RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE L'ANALYSEUR DE TEXTURE

Rapports divers utilisés au cours de l'étude, degrés d'oxydation, masses volumiques réelles des agglomérés et de la gangue silicatée.

Minerai aggloméré		MALMBERGET						MARCONA					
i = CaO/SiO ₂		0,18	0,83	1,15	1,65	2,20	2,53	3,43	0,28	1,00	1,46	1,74	2,26
Estimations volumiques	Hématite, %	13	14	14	18	24	19	15	10	10	11	16	13
	Magnétite	37	36	41	37	14	12	9	31	37	30	20	15
	Ferrites	0	0	0	0	13	15	28	0	0	12	18	30
	Gangue	7	6	8	9	7	7	9	10	14	12	13	13
	Porosité	43	44	37	36	42	47	39	49	39	35	33	29
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estimations pondérales	Hématite (H) %	24	25	23	29	45	39	28	21	18	19	27	20
	Magnétite (M)	66	66	67	60	25	25	16	67	66	51	33	24
	Ferrites (F)	0	0	0	0	20	27	47	0	0	18	25	43
	Gangue (G)	10	9	10	11	10	9	9	12	16	12	15	13
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I.F. / Fe ²⁺		4,25	4,51	4,70	4,80	4,56	3,68	3,38	4,06	5,23	4,74	4,30	3,21
I.F. / M		1,04	0,95	0,85	0,73	0,93	0,73	1,09	0,76	0,82	0,76	0,84	0,72
I.F. / Fe ²⁺ x 4,146		1,01	1,07	1,14	1,16	1,10	0,89	0,82	0,99	1,26	1,14	1,04	0,77
M / Fe ²⁺ x 4,146		0,97	1,13	1,34	1,59	1,8	1,22	0,75	1,30	1,54	1,50	1,24	1,07
① h/h + m (1)		0,28	0,37	0,44	0,58	0,70	0,67	0,51	0,53	0,50	0,33	0,42	0,21
② H/H + M		0,26	0,28	0,25	0,33	0,64	0,61	0,64	0,24	0,22	0,27	0,45	0,45
Δ = ① - ②		+0,02	+0,09	+0,19	+0,25	+0,06	+0,06	-0,13	+0,29	+0,28	+0,06	-0,03	-0,24
Degré d'oxydation (2)		0,918	0,929	0,937	0,952	0,972	0,973	0,971	0,910	0,943	0,953	0,962	0,967
Masse volumique réelle de l'aggloméré		4,95	5,01	4,97	4,90	4,86	4,72	4,50	4,71	4,67	4,60	4,62	4,49
Masse volumique réelle de la gangue		3,9	4,2	4,1	3,7	4,0	3,4	2,9	2,9	3,3	3,0	3,5	3,1

$$(1) m = Fe^{2+} \times 4,146$$

$$h = \left[Fe_{total} - (0,72 \times m) \right] 1,429$$

$$(2) \frac{3 Fe_{total} - Fe^{2+}}{3 Fe_{total}}$$

TABLEAU IV.4 (suite) - RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE L'ANALYSEUR DE TEXTURE

Rapports divers utilisés au cours de l'étude, degrés d'oxydation, masses volumiques réelles des agglomérés et de la gangue silicatée.

Minerai aggloméré		BOMI HILL				NIMBA					
i = CaO / SiO ₂		0,12	0,82	1,05	1,55	0,08	0,46	1,12	1,48	2,18	2,84
Estimations volumiques	Hématite %	8	13	26	33	6	10	12	10	36	21
	Magnétite	43	29	22	8	32	43	36	37	5	11
	Ferrites	0	0	0	7	0	0	0	9	17	23
	Gangue	8	9	11	13	4	6	8	10	9	8
	Porosité	41	49	41	39	58	41	44	34	33	37
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estimations pondérales	Hématite (H) %	14	28	47	58	16	18	22	15	57	37
	Magnétite (M)	78	62	40	13	79	75	67	60	9	19
	Ferrites (F)	0	0	0	12	0	0	0	13	24	36
	Gangue (G)	8	10	13	17	5	7	11	12	10	8
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I.F. / Fe ²⁺		4,37	4,41	4,57	4,94	4,15	4,15	5,26	5,86	3,62	2,12
I.F. / M		0,81	0,73	0,94	1,67	0,89	0,86	0,95	0,98	1,04	0,29
I.F./Fe ²⁺ x 4,146		1,06	1,07	1,10	1,19	1,00	1,00	1,27	1,41	0,84	0,51
M / Fe ²⁺ x 4,146		1,31	1,47	1,17	0,71	1,12	1,16	1,34	1,44	0,81	1,75
① = h/h + m (1)		0,35	0,51	0,60	0,75	0,25	0,30	0,44	0,47	0,83	0,79
② = H/H + M		0,16	0,32	0,54	0,82	0,16	0,19	0,25	0,20	0,86	0,66
Δ = ① - ②		+0,19	+0,19	+0,06	-0,07	+0,09	+0,11	+0,19	+0,27	-0,03	+0,13
Degré d'oxydation (2)		0,925	0,946	0,954	0,976	0,916	0,921	0,937	0,947	0,985	0,985
Masse volumique réelle de l'aggloméré		4,76	4,73	4,72	4,67	4,84	4,91	4,87	4,78	4,76	4,64
Masse volumique réelle de la gangue		2,7	2,9	3,1	3,7	2,4	3,3	3,5	3,7	3,7	3,0

(1) $m = Fe^{2+} \times 4,146$

$h = [Fe_{total} - (0,72 \times m)] 1,429$

(2) $\frac{3 Fe_{total} - Fe^{2+}}{3 Fe_{total}}$

TABLEAU IV.4 (suite) - RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE L'ANALYSEUR DE TEXTURE

Rapports divers utilisés au cours de l'étude, degrés d'oxydation, masses volumiques réelles des agglomérés et de la gangue silicatée.

Minerai aggloméré		TAZADIT				ITABIRA				
i = CaO / SiO ₂		0,03	1,13	1,41	2,07	0,02	0,96	1,38	1,95	2,45
Estimations volumiques	Hématite %	8	27	27	14	9	8	26	33	24
	Magnétite	39	19	15	4	44	50	27	14	5
	Ferrites	0	0	3	27	0	0	5	16	36
	Gangue	11	17	14	12	4	7	9	10	10
	Porosité	42	37	41	43	43	35	33	27	25
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estimations pondérales	Hématite (H) %	15	47	49	28	16	13	41	48	35
	Magnétite (M)	75	32	28	8	80	79	43	20	7
	Ferrites (F)	0	0	4	47	0	0	8	21	46
	Gangue (G)	10	21	19	17	4	8	8	11	12
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I.F. / Fe ²⁺		4,15	4,35	3,74	3,03	4,08	4,55	4,87	3,93	2,95
I.F. / M		0,92	1,01	0,59	1,20	0,77	0,70	1,11	0,80	1,24
I.F./Fe ²⁺ x 4,146		1,00	1,05	0,90	0,72	0,99	1,10	1,18	0,95	0,70
M/Fe ²⁺ x 4,146		1,09	1,04	1,53	0,60	1,28	1,57	1,07	1,19	0,56
① = h/h + m (1)		0,24	0,64	0,77	0,66	0,34	0,44	0,50	0,75	0,73
② = H/H + M		0,17	0,60	0,64	0,78	0,17	0,14	0,49	0,70	0,83
Δ = ① - ②		+0,07	+0,04	+0,13	-0,12	+0,17	+0,30	+0,01	+0,05	-0,10
Degré d'oxydation (2)		0,914	0,959	0,975	0,975	0,925	0,936	0,948	0,977	0,983
Masse volumique réelle de l'aggloméré		4,60	4,76	4,70	4,52	4,93	4,95	4,78	4,77	4,70
Masse volumique réelle de la gangue		2,5	3,6	3,8	3,6	2,8	3,6	3,0	3,8	4,3

$$(1) m = Fe^{2+} \times 4,146$$

$$h = \left[Fe_{total} - (0,72 \times m) \right] 1,429$$

$$(2) \frac{3 Fe_{total} - Fe^{2+}}{3 Fe_{total}}$$

TABLEAU IV.4 (suite) - RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE L'ANALYSEUR DE TEXTURE

Rapports divers utilisés au cours de l'étude, degrés d'oxydation, masses volumiques réelles des agglomérés et de la gangue silicatée.

Minerai aggloméré		GRANADA					MANO-RIVER					MANO RIVER		
i = CaO / SiO ₂		0,89	1,41	2,05	2,67	3,53	0,03	0,63	1,52	1,79	2,27	0,05	1,45	2,40
Estimations volumiques	Hématite %	3	3	6	7	3	1	4	8	9	9	4	15	7
	Magnétite	47	56	21	21	16	49	39	27	23	11	48	25	17
	Ferrites	0	0	23	26	37	0	0	20	27	33	0	16	36
	Gangue	14	18	9	10	9	16	16	15	16	15	10	17	10
	Porosité	36	23	41	36	35	34	41	30	25	32	38	27	30
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estimations pondérales	Hématite (H) %	5	4	12	13	6	2	8	13	14	15	7	18	11
	Magnétite (M)	81	78	40	37	28	82	73	43	35	19	85	52	27
	Ferrites (F)	0	0	37	40	56	0	0	29	37	49	0	16	54
	Gangue (G)	14	18	11	10	10	16	19	15	14	17	8	14	8
	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I.F. / Fe ²⁺		5,55	6,30	5,60	3,80	3,80	3,98	4,25	4,06	3,70	3,31	3,68	3,94	2,20
I.F. / M		0,93	0,92	1,21	0,63	0,73	0,85	0,82	0,92	0,81	1,25	0,77	0,86	0,78
I.F./Fe ²⁺ x 4,146		1,34	1,52	1,93	0,92	0,93	0,96	1,02	0,98	0,90	0,80	0,89	0,95	0,53
M / Fe ²⁺ x 4,146		1,44	1,65	1,60	1,46	1,27	1,13	1,24	1,06	1,11	0,64	1,15	1,10	0,68
① = h/h + m (1)		0,35	0,45	0,30	0,45	0,23	0,18	0,30	0,26	0,31	0,07	0,16	0,30	-
② = H/H + M		0,24	0,22	0,23	0,26	0,36	0,02	0,10	0,23	0,29	0,44	0,08	0,26	0,29
Δ = ① - ②		+0,11	+0,23	+0,07	+0,19	-0,23	+0,16	+0,20	+0,03	+0,02	-0,37	+0,08	+0,04	-0,29
Degré d'oxydation (2)		0,927	0,938	0,951	0,964	0,967	0,909	0,924	0,942	0,955	0,956	0,905	0,934	0,941
Masse volumique réelle de l'aggloméré		4,68	4,74	4,60	4,56	4,51	4,65	4,58	4,54	4,44	4,47	4,66	4,58	4,44
Masse volumique réelle de la gangue		3,2	3,6	3,3	3,0	3,2	3,2	3,2	3,2	3,0	3,5	2,3	3,0	2,7

$$(1) m = Fe^{2+} \times 4,146$$

$$h = \left[Fe_{\text{total}} - (0,72 \times m) \right] 1,429$$

$$(2) \frac{3 Fe_{\text{total}} - Fe^{2+}}{3 Fe_{\text{total}}}$$

00

CHAPITRE V

ANALYSE MINERALOGIQUE QUALITATIVE

DES AGGLOMERES OBTENUS

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	72
V.1 - DESCRIPTION DE L'AGGLOMERE	72
V.2 - CONSTITUANTS EN PRESENCE	74
V.2.1 - Magnétite	75
V.2.1.1 - Propriétés de la magnétite Fe_3O_4	75
V.2.1.2 - Faciès de la magnétite présente dans les agglomérés	77
V.2.2 - Hématite	77
V.2.2.1 - Propriétés de l'hématite	77
V.2.2.2 - Origine de l'hématite observée dans les agglomérés	78
V.2.3 - Ferrites de chaux	78
V.2.3.1 - Généralités	78
V.2.3.2 - Détermination des ferrites de chaux présents dans les agglomérés étudiés	80
V.2.3.3 - Faciès des ferrites de chaux des agglomérés	84
V.2.4 - Gangue silicatée des agglomérés	84
V.2.4.1 - Observation de la gangue en lumière transmise	84
V.2.4.2 - Composition de la gangue	84
V.2.4.3 - Teneur en Fe de la gangue	87
V.2.4.4 - Minéraux de la gangue	89
V.2.4.5 - Conclusion à l'observation des minéraux de la gangue	90
V.2.4.6 - Masses volumiques réelles calculées de la gangue	90
V.3 - ETUDE DE LA COMPOSITION DE LA MAGNETITE DES AGGLOMERES	91
V.3.1 - Evolution du rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ des agglomérés en fonction de l'indice de basicité i	92
V.3.2 - Incidence des substitutions par Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} sur le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite substituée	96
V.3.2.1 - Incidence d'une substitution par l'ion Al^{3+}	96
V.3.2.2 - Incidence d'une substitution par les ions Mn^{2+} et Mg^{2+}	101
V.3.2.3 - Incidence d'une substitution par l'ion Ca^{2+}	105
V.3.3 - Présence de maghémite $Fe_2O_3\gamma$ en solution solide avec la magnétite en milieu acide et autofondant	105
V.3.3.1 - Généralités concernant la maghémite et les solutions solides maghémite-magnétite	106
V.3.3.2 - Rapports $I.F./Fe^{2+}$ théoriques d'une magnétite substituée par la maghémite et les ions Ca^{2+}	107
V.3.3.3 - Vérifications de l'hypothèse	113
V.3.3.4 - Essai de détermination de la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ des magnétites des agglomérés	126
V.3.4 - Masse volumique réelle à attribuer à la magnétite des agglomérés	128
CONCLUSION	132

TABLEAUX ET FIGURES

	<u>Pages</u>
Figure V.1 - Masse volumique réelle mesurée des agglomérés en fonction de l'indice de basicité i	72
Figure V.2 - Evolution de la masse volumique réelle mesurée en fonction de l'indice de basicité i et de la teneur en SiO_2 du minerai aggloméré	72
Figure V.3 - Représentation de la structure cubique spinelle en projection sur le plan de base inférieur du cube	75
Figure V.4 - Arrangement des atomes dans la maille du spinelle	75
Tableau V.1 - Ferrites de chaux de composition voisine du $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$	78
Tableau V.2 - Propriétés optiques des ferrites de chaux susceptibles d'être présents dans les agglomérés étudiés	79
Figure V.5 - Comparaison de mesures de pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde incidente effectuées sur le $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ synthétique et les ferrites de chaux d'un aggloméré de minerai de Malmberget avec des valeurs publiées relatives au $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et au $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (phase τ)	81
Figure V.6 - Corrélation entre les ferrites de chaux déterminés à l'analyseur de textures et la teneur en CaO de l'aggloméré	82
Tableau V.3 - Poids de la gangue estimé à l'analyseur de textures en milieu acide et autofondant et teneur en $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ des agglomérés	84
Figure V.7 - Corrélation entre le poids de gangue estimé à l'analyseur de textures et la teneur en $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ des agglomérés	85
Tableau V.4 - Indice de basicité des agglomérés et indice de basicité calculé de la gangue des agglomérés	86
Figure V.8 - Evolution de l'indice de basicité de la gangue en fonction de l'indice de basicité de l'aggloméré	87
Figure V.9 - Corrélation entre l'indice Forrer et la teneur en magnétite estimée à l'aide de l'analyseur de textures	92
Figure V.10 - Evolution du rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ des agglomérés en fonction de l'indice de basicité	93

Tableau V.5 - Rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite Fe_3O_4 et du spinelle $Fe_2Al_2O_4$	95
Figure V.11 - Pouvoirs réflecteurs de la magnétite d'agglomérés acides en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente	100
Figure V.12 - Pouvoirs réflecteurs de la magnétite d'agglomérés basiques	102
Tableau V.6 - Aimantation à saturation à 20°C, indice Forrer, Fe^{2+} et rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite, de la jacobsite et de la magnésioferrite	103
Tableau V.7 - Aggloméré de Granada. Composition de la phase magnétique contenant le Fe^{2+} , Mn^{2+} et MgO de l'aggloméré	104
Figure V.13 - Variation du paramètre cristallin de la solution solide $Fe_2O_3\gamma Fe_3O_4$ en fonction de la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ (par R. Collongues)	108
Figure V.14 - Evolution du rapport $\frac{I.F.}{M}$ des agglomérés en fonction de l'indice de basicité. M est la teneur en magnétite estimée à l'analyseur de textures	110
Figure V.15 - Rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$ et $\frac{I.F.}{M}$ du spinelle $Fe_2^{3+} (Fe_{1-x-y}^{2+}, Ca_y, \frac{2}{3} Fe_x^{3+}) O_4$ en fonction de la teneur moléculaire en $Fe_2O_3\gamma$	112
Tableau V.8 - Rapports $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$; $\frac{I.F.}{M}$ et teneurs en ferrite de chaux d'agglomérés de minerai de Nimba à 7,5 et 10 % de castine	114
Tableau V.9 - Séparation magnétique au tube Davis effectuée sur un échantillon de minerai de Nimba aggloméré à 7,5 % de castine	115
Tableau V.10 - Indice Forrer et Fe^{2+} d'un échantillon aggloméré de Nimba (7,5 % de castine) avant et après recuit sous azote à 300°C	117
Figures V.16 et 17 - Evolution de $\Delta = \frac{h}{h+m} - \frac{H}{H+m}$ en fonction de l'indice de basicité h, m : quantités d'hématite et magnétite calculées en supposant les constituants stoechiométriques H, M : quantités d'hématite et magnétite déterminées à l'analyseur de textures	120

Figure V.18 - Evolution du rapport $\frac{M}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ en fonction de l'indice de basicité	122
Figure V.19 - Corrélations entre la quantité de magnétite M déterminée à l'analyseur de textures et diverses compositions calculées	124
Figure V.20 - Corrélations entre les teneurs en magnétite estimées à l'analyseur de textures et :	125
1. la teneur calculée dans le cadre d'une substitution par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}	
2. l'indice Forrer	
3. le produit $\text{Fe}^{2+} \times 4,146$	
Tableau V.11 - Estimation en milieu acide des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$	127
Tableau V.12 - Estimation en milieu basique des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$	129
Figure V.21 - Valeurs extrêmes d'estimation, en milieu basique, de la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ en fonction de l'indice de basicité	130
Figure V.22 - Estimation des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de la magnétite en fonction de l'indice de basicité	131

INTRODUCTION

Les minerais qui ont été agglomérés sont des minerais à hématite (Tazadit, Itabira), magnétite (MalMBERGET), hématite-magnétite (Marcona), hématite-martite (Nimba, Bomi Hill) et enfin à hématite-limonite (Mano River, Granada).

L'objet de ce chapitre est l'analyse minéralogique qualitative des agglomérés.

Les paragraphes 1 et 2 décrivent l'aggloméré et les constituants minéralogiques en présence. Une attention particulière a été portée à l'étude de la magnétite. La composition de ce constituant fait l'objet du paragraphe 3.

Les micrographies accompagnant la description de l'aggloméré et les constituants sont donnés en Annexe I.

V.I - DESCRIPTION DE L'AGGLOMERE

L'aggloméré se présente comme une masse scorifiée, noire, ayant l'aspect du mâchefer (Planche photographique n° 1) (Voir Annexe).

Sa porosité est visiblement importante. Les estimations effectuées à l'aide de l'analyseur de textures montrent qu'elle est de l'ordre de 30 à 50 %. Ces estimations sont en accord avec des études récentes effectuées par le C.N.R.M. (19).

La masse volumique réelle, variable avec l'indice de basicité, est comprise entre 4,5 et 5,0 g/cm³.

La fig. V.1 donne les masses volumiques réelles mesurées au pycnomètre en fonction de l'indice de basicité. La dispersion est due essentiellement à la teneur en silice des minerais agglomérés comme le montre la fig. V.2.

La planche photographique n° 2 illustre une section d'aggloméré à des grossissements croissants.

La photo n° 2 montre la section telle qu'elle se présente à l'oeil nu. L'aggloméré est constitué d'une phase solide S et de pores P. La forme arrondie des pores suggère qu'il s'agit essentiellement d'une porosité fermée.

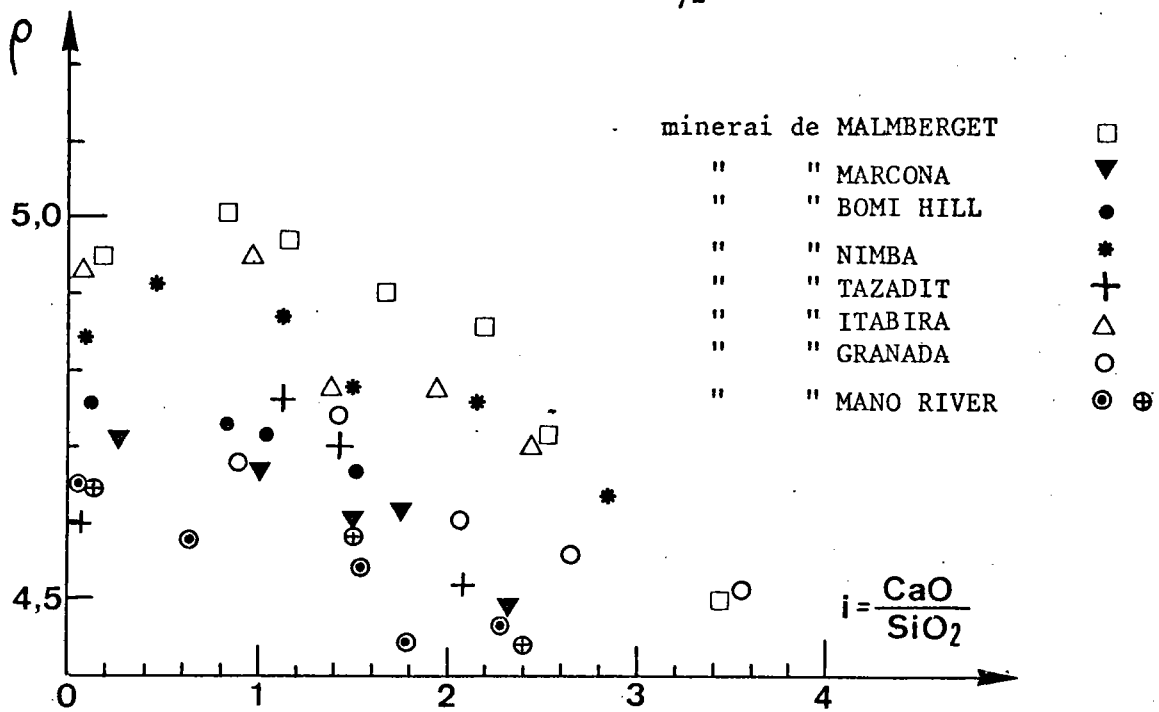


FIGURE V.1 - MASSE VOLUMIQUE REELLE MESUREE DES AGGLOMERES (ρ) EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE i .

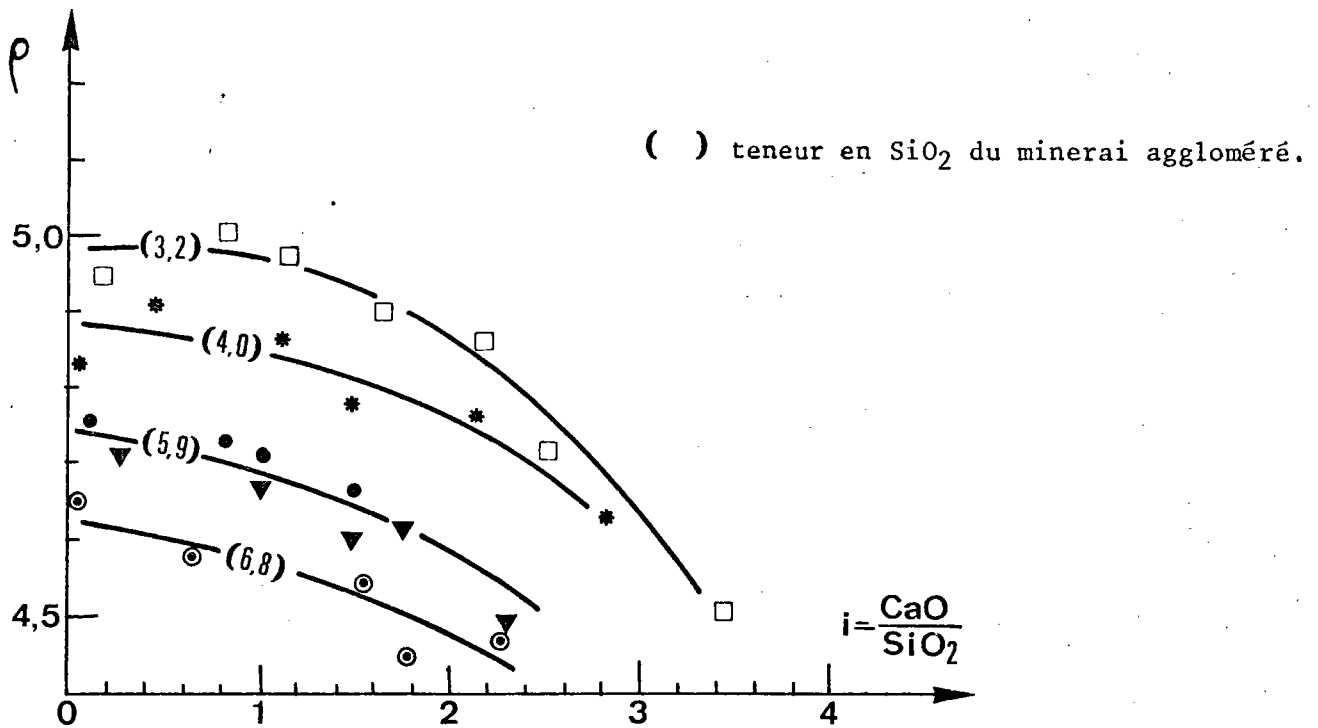


FIGURE V.2 - EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE REELLE MESUREE DES AGGLOMERES (ρ) EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE i ET DE LA TENEUR EN SiO_2 DU MINERAL AGGLOMERE.

La phase solide S est elle-même constituée de différentes cristallisations incluses dans une gangue silicatée "amorphe" (photo n° 3).

La photo n° 4 permet de mieux distinguer ces cristallisations qui se différencient par leur pouvoir réflecteur (M magnétite, H hématite, F ferrites de chaux, G gangue silicatée).

Quelques observations à très fort grossissement (x 1200) ont montré que l'aspect ponctué des gangues de certains agglomérés était dû, tantôt à des germes cristallins, tantôt à des microbulles de gaz piégées dans la gangue silicatée.

En conclusion, l'aggloméré est constitué :

- de pores ouverts et surtout fermés,
- d'une phase solide vitreuse contenant une fraction importante de la gangue silicatée,
- de phases solides cristallisées.

Pour simplifier, nous considérerons que l'aggloméré est un solide poreux en partie vitreux et en partie cristallisé. Nous verrons que la fraction vitreuse est peu importante par rapport à la fraction cristallisée.

V.2 - CONSTITUANTS EN PRESENCE

Les minéraux et phases minéralogiques présents dans les agglomérés comprennent :

- des minéraux appartenant au minerai et conservés tels quels par le processus d'agglomération ;
- des minéraux et phases minéralogiques issus de la solidification d'une phase liquide formée dans le processus d'agglomération.

- Minéraux du minerai non assimilés

L'observation à la loupe binoculaire montre que les grains de minerai (hématite et magnétite) de taille supérieure à 4-5 mm sont rarement assimilés en cours d'agglomération. Accidentellement, nous observons au microscope des grains de quartz.

- Minéraux et phases minéralogiques nés du processus d'agglomération

Les minéraux et phases minéralogiques nés du processus d'agglomération sont : la magnétite Fe_3O_4 , l'hématite $Fe_2O_3\alpha$, les ferrites de chaux et une gangue silicatée contenant éventuellement, suivant l'indice de basicité, des cristallisations de fayalite, gehlénite ferrifère et silicates de chaux.

V.2.1 - Magnétite Fe₃O₄

L'observation au microscope des sections polies d'agglomérés montre des cristallisations ayant les propriétés optiques (isotropie, pouvoir réflecteur en lumière blanche) de la magnétite Fe₃O₄.

En fait, l'étude de la composition de la magnétite (V.3) montrera que ce constituant, suivant la composition minéralogique du minerai aggloméré et l'indice de basicité, peut être fortement substitué.

Dans ce qui suit, nous allons considérer les propriétés de la magnétite stoechiométrique et les différents faciès sous lesquels la magnétite d'une façon générale se présente dans les agglomérés.

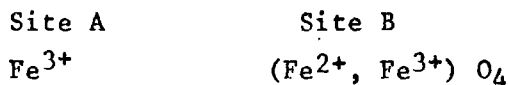
V.2.1.1 - Propriétés de la magnétite Fe₃O₄

La magnétite ou ferrite de fer FeO.Fe₂O₃ est un spinelle à structure inversée de masse atomique M = 231,55.

Dans la structure spinelle inversée, les ions oxygène de rayon $r = 1,32 \text{ \AA}$ forment un empilement cubique à faces centrées dans les interstices desquels viennent se loger les ions métalliques. Ceux-ci ont à leur disposition deux catégories de sites : les sites tétraédriques, ou sites A, entourés de 4 atomes d'oxygène et les sites octaédriques, ou sites B, entourés de 6 atomes d'oxygène. Par molécule, il existe un site A et deux sites B.

Dans la structure inversée, les sites A, de diamètre plus petit que les sites B, sont occupés par des ions trivalents, les sites B sont occupés par les ions divalents et le reste des ions trivalents, la répartition se faisant en égales proportions et au hasard.

Dans le cas précis de la magnétite, le rayon ionique Fe³⁺ est de 0,64 Å, le rayon ionique Fe²⁺ est de 0,74 Å. La structure ionique est, par molécule :



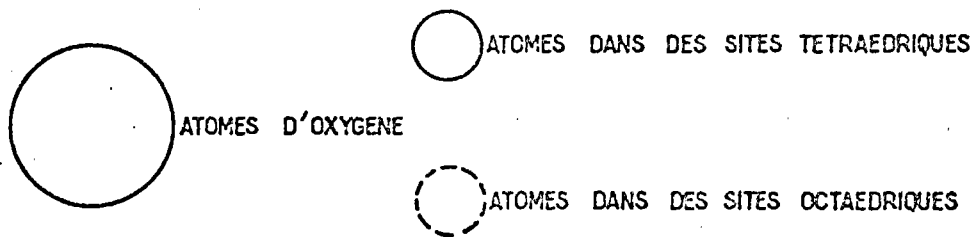
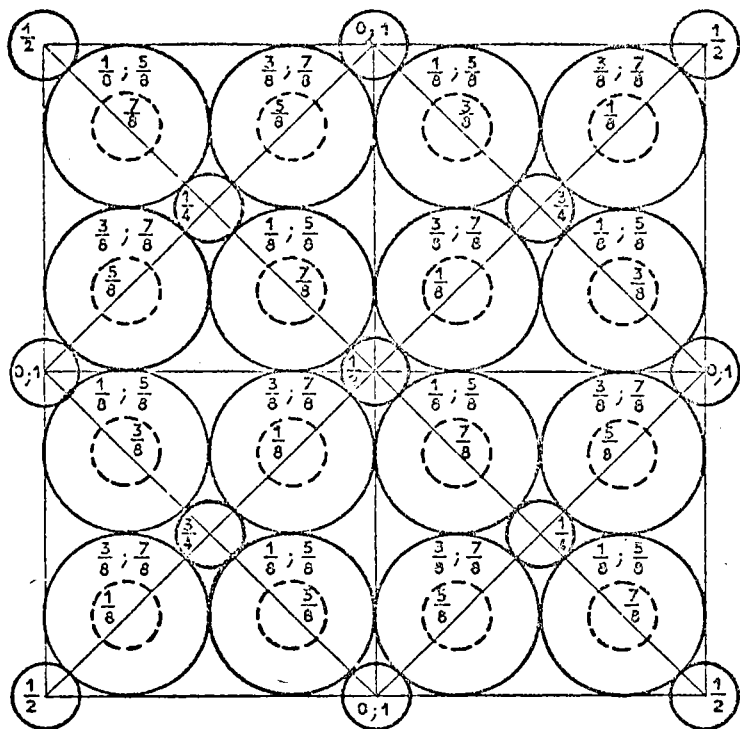
Comme tous les spinelles, la magnétite appartient au système cubique. Sa structure est cubique à faces centrées. La plus petite maille qui présente la symétrie cubique contient huit "molécules" Fe.Fe₂O₄. Les fig. V.3 et V.4 présentent la structure cubique spinelle et l'arrangement des atomes dans la maille du spinelle.

Le paramètre a de la maille élémentaire est de 8,396 Å (réf. A.S.T.M.).

Le cube élémentaire contient 8 molécules.

FIGURE V.3

REPRESENTATION DE LA STRUCTURE CUBIQUE SPINELLE
EN PROJECTION SUR LE PLAN DE BASE INFERIEUR DU CUBE

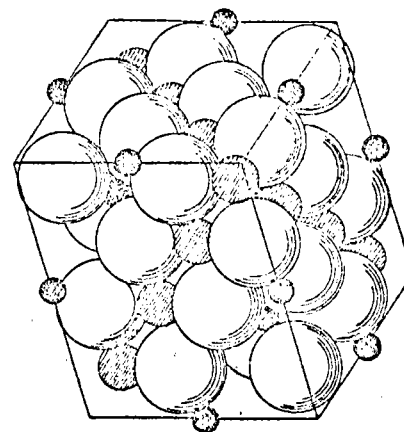


$0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \dots$ COTES DES ATOMES

FIGURE V.4

ARRANGEMENT DES ATOMES DANS LA MAILLE
DU SPINELLE ($8XY_2O_4$)

D'APRES : E.J.W. VERWEY ET E.L. HEILMANN [13]



GRANDES SPHERES : ATOMES D'OXYGENE

PETITES SPHERES HACHUREES : ATOMES DANS DES SITES OCTAEDRIQUES

PETITES SPHERES NOIRES : ATOMES DANS DES SITES TETRAEDRIQUES

$$\text{Masse volumique réelle } \rho = \frac{8 \times M}{N \times V} = 5,196 \text{ g/cm}^3$$

M : masse atomique de la molécule

N : nombre d'Avogadro

V : volume élémentaire

Observée en lumière réfléchie non polarisée, la magnétite a une teinte légèrement rosée. Son pouvoir réflecteur est de 21 %.

Observée en lumière réfléchie polarisée et analysée, la magnétite présente une extinction totale due à l'isotropie optique liée au système cubique.

V.2.1.2 - Faciès de la magnétite présente dans les agglomérés

Les différents faciès sont illustrés par les planches micrographiques 3 et 4.

Ces faciès sont :

- des grains de magnétite appartenant au minerai aggloméré,
- des figures dendritiques de croissance,
- des figures de frittage,
- des figures de dissolution,
- des figures de martitisation,
- des figures d'oxydation périphérique des cristaux.

V.2.2 - Hématite Fe₂O_{3α}

V.2.2.1 - Propriétés de l'hématite

L'hématite ou sesquioxyde rhomboédrique Fe₂O_{3α} cristallise dans le système rhomboédrique ; mais les rhomboèdres qui constituent la maille élémentaire s'assemblent pour donner un assemblage hexagonal. Le cristal d'hématite a donc une forme extérieure hexagonale bien qu'appartenant au système rhomboédrique. La maille se déduit du prisme hexagonal élémentaire par hémiedrie.

La maille élémentaire contient deux molécules Fe₂O₃. Les ions O²⁻ constituent un assemblage hexagonal compact ; deux sites octaédriques sur trois sont occupés par les ions Fe³⁺.

Les paramètres liés au rhomboèdre élémentaire sont : a = 5,42 Å
α = 55°17'

Les paramètres liés au prisme hexagonal élémentaire sont :
a = 5,03 Å c = 13,73 Å

La masse volumique réelle calculée est de $5,243 \text{ g/cm}^3$.

En réalité, la masse volumique réelle varierait entre 5,00 et 5,17 (Moisson).

L'estimation quantitative pondérale de l'hématite contenue dans les agglomérés sera effectuée avec la valeur $\rho = 5,1 \text{ g/cm}^3$.

Le pouvoir réflecteur de l'hématite, lié à une anisotropie de réflexion, est compris entre 25 et 30 %.

Observée en lumière réfléchie non polarisée la section polie de l'hématite est de teinte blanche.

L'observation en lumière réfléchie polarisée et analysée montre une forte anisotropie.

V.2.2.2 - Origine de l'hématite observée dans les agglomérés

L'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ observé dans les agglomérés peut provenir :

- des grains d'hématite du minerai aggloméré (incuits),
- de la martite présente dans ce minerai,
- de l'oxydation, en cours d'agglomération, de la magnétite,
- de la précipitation de Fe_2O_3 à partir de germes contenus dans la gangue silicatée.

La planche micrographique n° 5 illustre ces différents faciès.

V.2.3 - Ferrites de chaux

V.2.3.1 - Généralités

Les ferrites de chaux sont un produit de l'agglomération ; ils prennent naissance à partir de la gangue liquide, soit directement par précipitation, soit au contact de l'hématite ou de la magnétite.

Les compositions chimiques des ferrites de chaux sont du type $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{m CaO}_n$ (ferrites binaires) et du type $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{m FeO}_n \text{CaO}_p$ (ferrites ternaires).

Les publications sur ce matériau complexe sont nombreuses et confuses.

Une étude récente (9) résume ainsi le problème : "... Il nait une confusion en ce qui concerne des composés proches de $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ quant à la composition chimique. Les 7 composés qui suivent sont très voisins l'un de l'autre : $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ d'après Phillips et Muan 1960 ; $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9 \text{Fe}_2\text{O}_3$ par Burdese et al. 1960 ; $3 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$ d'après Holmquist 1960 ; α et β $4 \text{CaO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$ d'après Braun et Kwestroo 1960, et $\text{Ca}_{7,2} \text{Fe}_{0,8}^{2+} \text{Fe}_{30}^{3+} \text{O}_{58}$ d'après Hughers, Roos et Goldring.

Chessin et Turkdogan ont étudié les résultats d'études par RX des chercheurs qui précèdent et ont conclu que les résultats attribués aux différents composés appartiendraient en fait au $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ".

Le tableau V.1 donne la composition chimique des ferrites précités.

Formule	Fe %	Ca %	O %	Fe_2O_3 %	FeO %	CaO %
$\text{CaO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$	59,50	10,67	30	85	-	15
$4 \text{CaO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$	58,25	11,94	30	83	-	17
$4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$	60,33	10,19	29	81	5	14
$3 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$	61,69	8,85	29	82	5	12
$3,6 \text{CaO} \cdot 0,4 \text{FeO} \cdot 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$	59,64	10,70	30	83	2	15
$\text{Ca}_{7,2} \text{Fe}_{0,8}^{2+} \text{Fe}_{30}^{3+} \text{O}_{58}$	60,21	10,10	30	91	1	8
$\beta - (\text{Ca}, \text{Fe})_4 \text{Fe}_{14} \text{O}_{25}$	61,54	-	28	91	-	9
$4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9 \text{Fe}_2\text{O}_3$	61,22	9,25	30	83	4	13
$4 \text{CaO} \cdot 2 \text{FeO} \cdot 9 \text{Fe}_2\text{O}_3$	61,87	8,88	29	80	8	12

TABLEAU V.1

FERRITES DE CHAUX DE COMPOSITION VOISINE DE $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$

Les ferrites binaires se forment en atmosphère fortement oxydante quand la basicité est supérieure à 1,0.

En général, l'ordre de formation en fonction de l'indice de basicité est le suivant : $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$.

Parmi ces ferrites, le $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ est le plus réductible. Les ferrites ternaires cristallisent en atmosphère réductrice.

V.2.3.2 - Détermination des ferrites de chaux présents dans les agglomérés étudiés

Compte tenu des généralités qui précèdent, les différents ferrites pouvant être présents dans les agglomérés étaient :

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
$2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot 3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$	$4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$

Les ferrites $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO} \cdot 3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ont été obtenus par synthèse à l'IRSID.

Le tableau V.2 donne les propriétés optiques de ces minéraux ainsi que celles du $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (9).

Minéral	Couleur	Pléochroïsme de réflexion	Anisotropie	Réflexions internes
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris-blanc	Très faible	Elevé	Rouge sang
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris	-	Elevé	Brun
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris	-	Faible	-
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris-blanc	-	Très faible	-
$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris-blanc	-	Elevé	-
$\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Gris-blanc	-	Elevé	-

TABEAU V.2

PROPRIETES OPTIQUES DES FERRITES DE CHAUX SUSCEPTIBLES D'ETRE PRESENTS DANS LES AGGLOMERES ETUDIES.

L'ensemble des critères suivants permet d'attribuer globalement la composition $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ aux ferrites de chaux observés dans les agglomérés.

1 - Observation microscopique

Les ferrites observés présentent, en lumière réfléchie, une très faible anisotropie. Cette faible anisotropie optique a été confirmée par l'observation de lames minces ; en lumière transmise, la teinte est rouge-orange, quelquefois jaune, l'angle d'extinction est faible. Ces caractères sont communs au $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et au $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

N.B. : Une étude IRSID récente a montré la présence de ferrites anisotropes dans les agglomérés de Mano River (19 % de castine), Granada (9 et 14 % de castine) et MalMBERGET (20 % de castine). D'après les clichés de diffraction, les ferrites anisotropes des 3 premiers agglomérés seraient du type $\text{CaO} \cdot 3 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; ceux de l'aggloméré de MalMBERGET seraient le $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

2 - Clichés de diffraction X

Les clichés de diffraction X obtenus sur des poudres d'agglomérés basiques des minerais de Tazadit, MalMBERGET, Nimba donnent les raies de diffraction principales de $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$.

3 - Mesures de pouvoir réflecteur

Ces mesures ont eu pour but de comparer les pouvoirs réflecteurs des ferrites de chaux présents dans les agglomérés étudiés avec ceux du $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ obtenu en laboratoire.

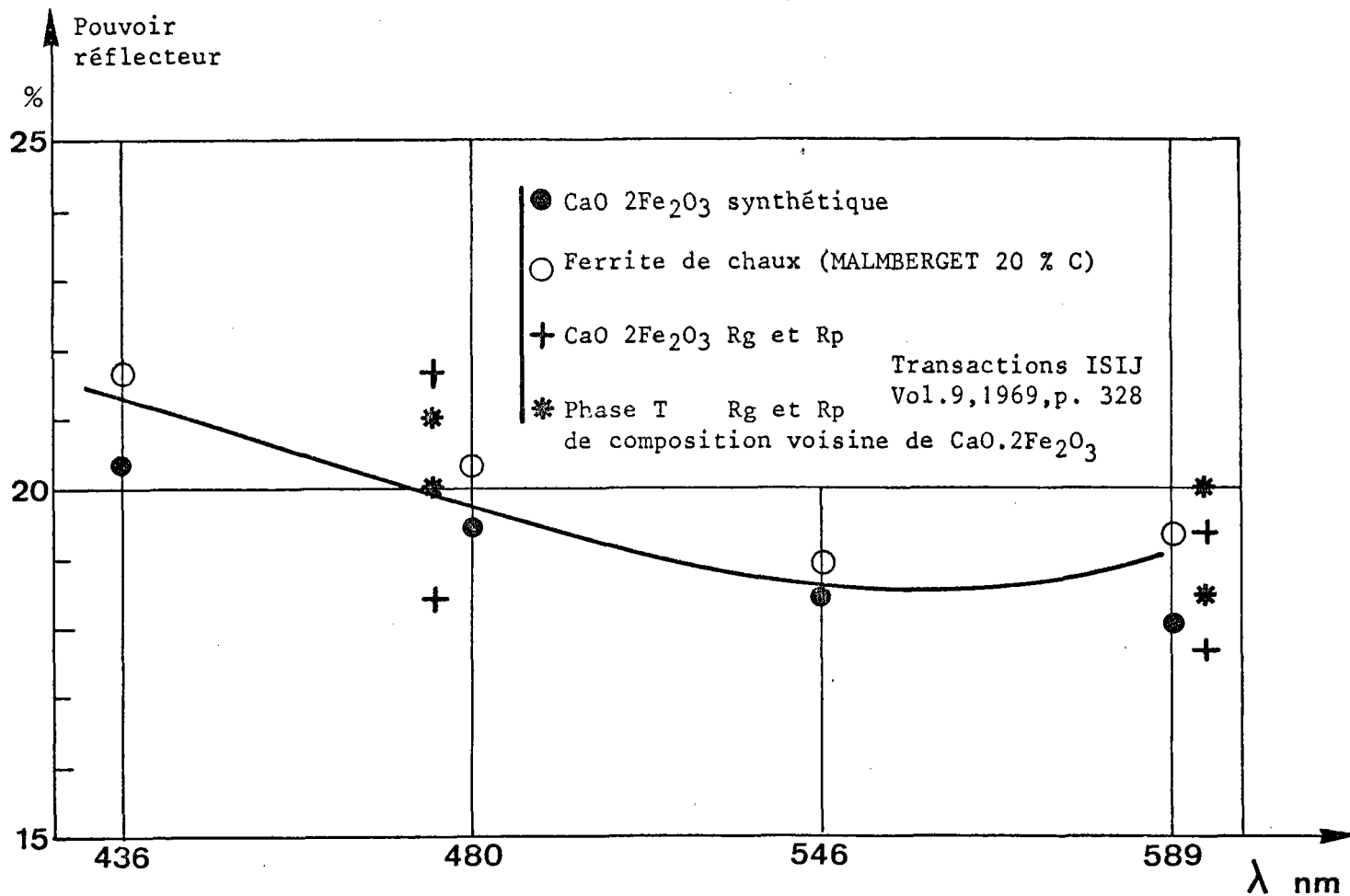
Le $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ étant légèrement anisotrope, une étude rigoureuse aurait nécessité de nombreuses mesures afin de déterminer le pouvoir réflecteur moyen. La fig. V.5 compare quelques mesures (tableau IV.3) obtenues sur le diferrite synthétique et le ferrite de chaux présent dans l'aggloméré à 20 % de castine du minerai de MalMBERGET avec des résultats publiés par Transactions ISIJ pour des longueurs d'onde de 589,5 et 473 nm.

Les valeurs obtenues sur le $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ synthétique et sur le ferrite de chaux de l'aggloméré de MalMBERGET sont contenues dans la fourchette des valeurs publiées, qui caractérisent le $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et une phase ternaire τ ayant la composition $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ voisine de celle du diferrite.

4 - Corrélation graphique de la teneur en ferrites des agglomérés avec la teneur en CaO des agglomérés

La masse volumique réelle $\rho = 4,5$ déterminée à partir du $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ obtenu par synthèse, a été utilisée pour l'estimation quantitative en ferrites de chaux des agglomérés à l'aide de l'analyseur de textures. La fig. V.6 donne la corrélation entre les estimations et la teneur en chaux des agglomérés.

FIGURE V.5 - COMPARAISON DE MESURES DE POUVOIR REFLECTEUR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE INCIDENTE EFFECTUEES SUR LE $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ SYNTHETIQUE, ET LES FERRITES DE CHAUX D'UN AGGLOMERÉ DE MINERAI DE MALMBERGET AVEC DES VALEURS PUBLIEES RELATIVES AU $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et au $4 \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (phase T)



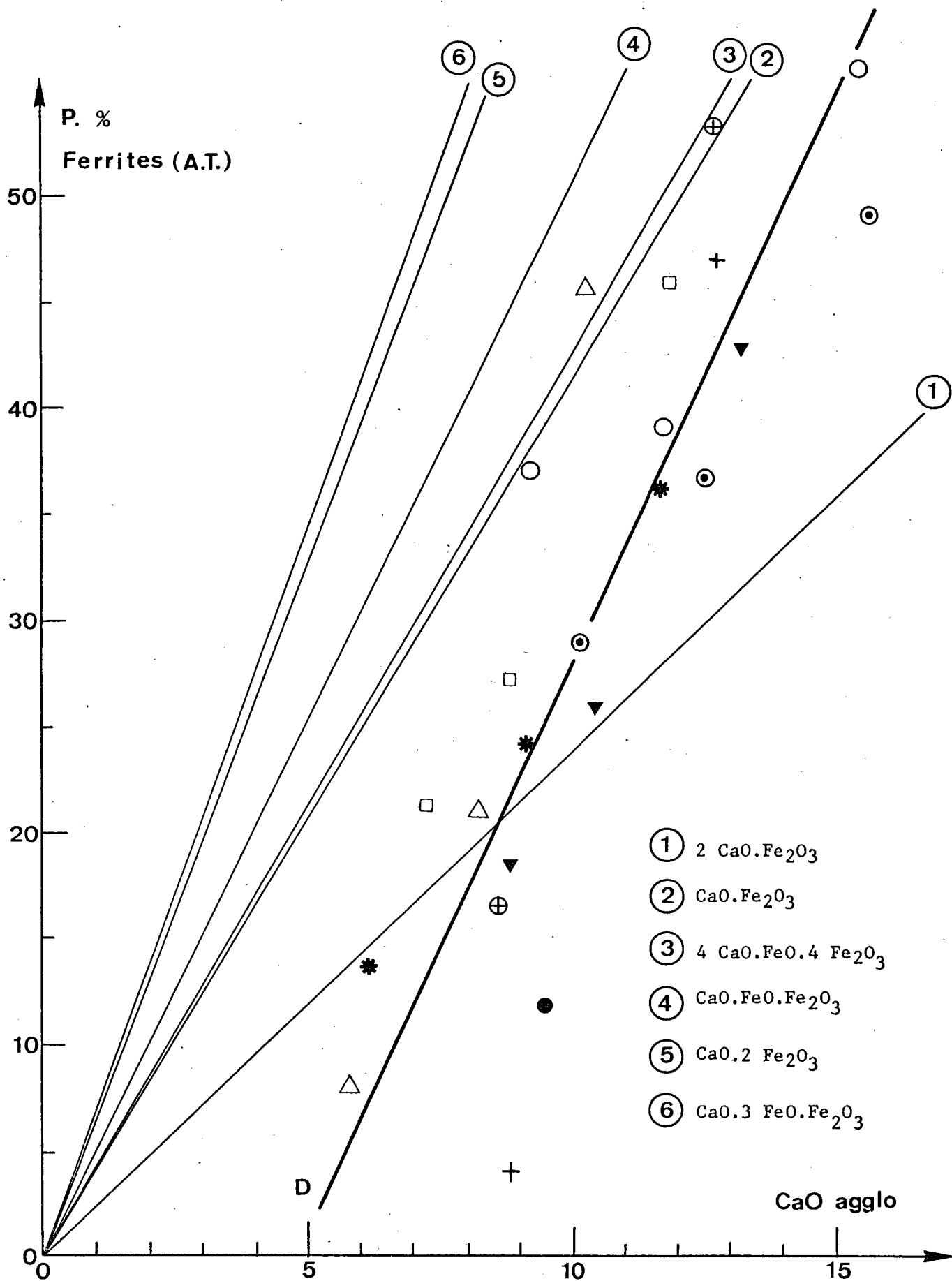


FIGURE V.6 - CORRELATION ENTRE LES FERRITES DE CHAUX DETERMINES A L'ANALYSEUR DE TEXTURE ET LA TENEUR EN CaO de L'AGGLOMERE.

L'équation de la droite de régression est $F = 5,3 \text{ CaO} - 24,8$. La pente de la droite est intermédiaire entre celle qui correspond à l'équation du ferrite ternaire $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ ($F = 5,1 \text{ CaO}$) et celle qui correspond à l'équation du diferrite $2 \text{ Fe}_2\text{O}_3.\text{CaO}$ ($F = 6,7 \text{ CaO}$).

V.2.3.3 - Faciès des ferrites de chaux présents dans les agglomérés

La planche photographique n° 6 illustre les faciès sous lesquels apparaissent les ferrites de chaux (cristallisations en aiguilles, en tablettes ou en amas).

V.2.4 - Gangue silicatée des agglomérés

V.2.4.1 - Observation de la gangue en lumière transmise

La gangue est isotrope ; sa teinte varie du vert-pomme au brun-rouge. Cette coloration est vraisemblablement due à la présence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

V.2.4.2 - Composition de la gangue

D'une façon générale, la composition de cette phase vitreuse qui constitue la gangue est celle d'une mélilite (10, 11).

Les mélilites sont des solutions solides de silicates et d'alumino-silicates. Les constituants essentiels de ces solutions solides sont :

- la gehlenite $\text{Ca}_2 \text{ Al}_2 \text{ SiO}_7$
- l'akermanite $\text{Ca}_2 \text{ Mg Si}_2\text{O}_7$
- l'akermanite ferrifère $\text{Ca}_2 \text{ Fe}^{2+} \text{ Si}_2\text{O}_7$
- la gehlenite ferrifère $\text{Ca}_2 \text{ Fe}^{3+} \text{ Si Al O}_7$

Les analyses par diffraction de RX ont permis d'attribuer aux solutions solides la formule générale $(\text{Ca})_2 (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}) (\text{Si}, \text{Al})_2 \text{O}_7$ correspondant à une structure en chaîne (11).

a - Corrélation entre le poids de gangue estimé à l'analyseur de textures, en milieu acide et autofondant, et la teneur en $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ des agglomérés (tableau V.3 et fig. V.7).

b - Indice de basicité de la gangue $\left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}\right)$ en fonction de l'indice de basicité des agglomérés

Avant l'apparition des ferrites de chaux, la chaux est supposée entièrement contenue dans la gangue ; dans ce cas, l'indice de basicité de la gangue (i_G) est celui de l'aggloméré (i_A).

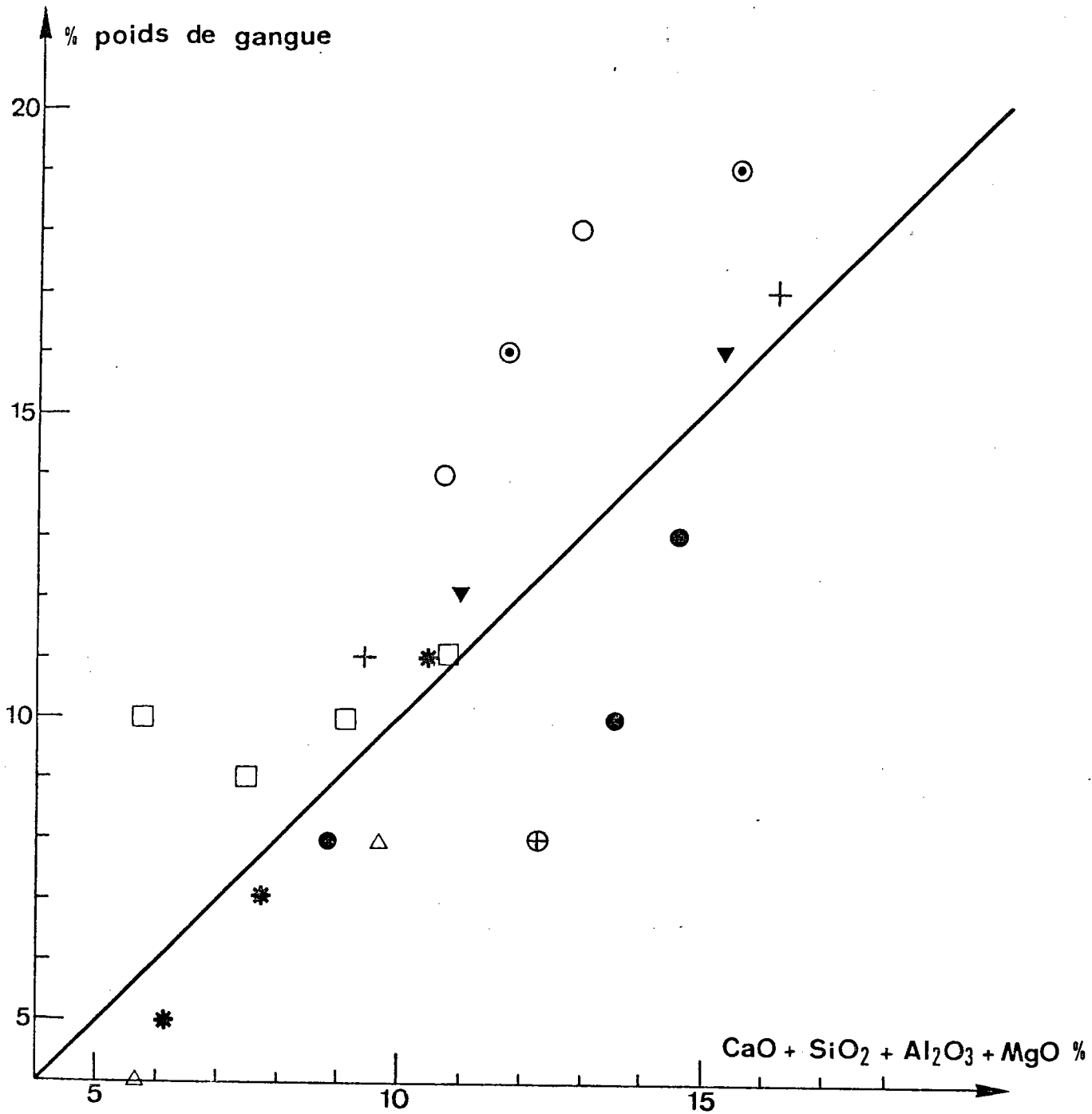
Après apparition des ferrites de chaux, la teneur en CaO de la gangue a été calculée par différence entre la teneur en chaux de l'aggloméré et la quantité de chaux liée aux ferrites. Les résultats sont donnés au tableau V.4.

TABLEAU V.3

POIDS DE GANGUE ESTIME A L'ANALYSEUR DE TEXTURE, EN
MILIEU ACIDE ET AUTOFONDANT, ET TENEUR EN $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
+ MgO DES AGGLOMERES

Minerai	% Castine	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	Poids de gangue
MALMBERGET	0	5,7	10
	4	7,5	9
	6	9,1	10
	9	10,8	11
MARCONA	0	11,0	12
	7,5	15,3	16
BOMI HILL	0	8,9	8
	8	13,6	10
	10	14,6	13
NIMBA	0	6,1	5
	3	7,7	7
	7,5	10,5	11
TAZADIT	0	9,4	11
	12	16,2	17
ITABIRA	0	5,7	4
	7	9,7	8
GRANADA	0	10,7	14
	4	12,9	18
MANO RIVER (1er lot)	0	11,8	16
	7,5	15,6	19
MANO RIVER (2e lot)	0	12,3	8

FIGURE V.7 - CORRELATION, AVANT L'APPARITION DES FERRITES DE CHAUX, ENTRE LE POIDS DE GANGUE ESTIME ET LA TENEUR EN CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO DES AGGLOMERES.



□ MALMBERGET

* NIMBA

○ GRANADA

▼ MARCONA

+ TAZADIT

⊙ MANO RIVER (1er lot)

△ ITABIRA

● BOMI HILL

⊕ MANO RIVER (2e lot)

Minerai	MALMBERGET			MARCONA			BOMI HILL
i_A	2,20	2,53	3,43	1,46	1,74	2,26	1,55
i_G	1,3	1,3	1,3	1,0	1,1	1,2	1,3

Minerai	NIMBA			TAZADIT		ITABIRA		
i_A	1,48	2,18	2,84	1,41	2,07	1,38	1,95	2,45
i_G	1,0	1,3	1,6	1,3	0,9	1,1	1,2	0,8

Minerai	GRANADA			MANO RIVER (1er lot)			MANO RIVER (2e lot)	
i_A	2,05	2,67	3,53	1,52	1,79	2,27	1,45	2,40
i_G	0,8	1,3	1,6	0,9	1,0	1,2	1,0	0,9

TABLEAU V-4

INDICE DE BASICITE (i_A) DES AGGLOMERES ET INDICE DE BASICITE CALCULE DE LA GANGUE (i_G) DES AGGLOMERES.

La fig. V.8 semble indiquer qu'après apparition des ferrites de chaux, l'indice de basicité de la gangue est pratiquement constant avec une valeur voisine de 1,2.

V.2.4.3 - Teneur en fer de la gangue

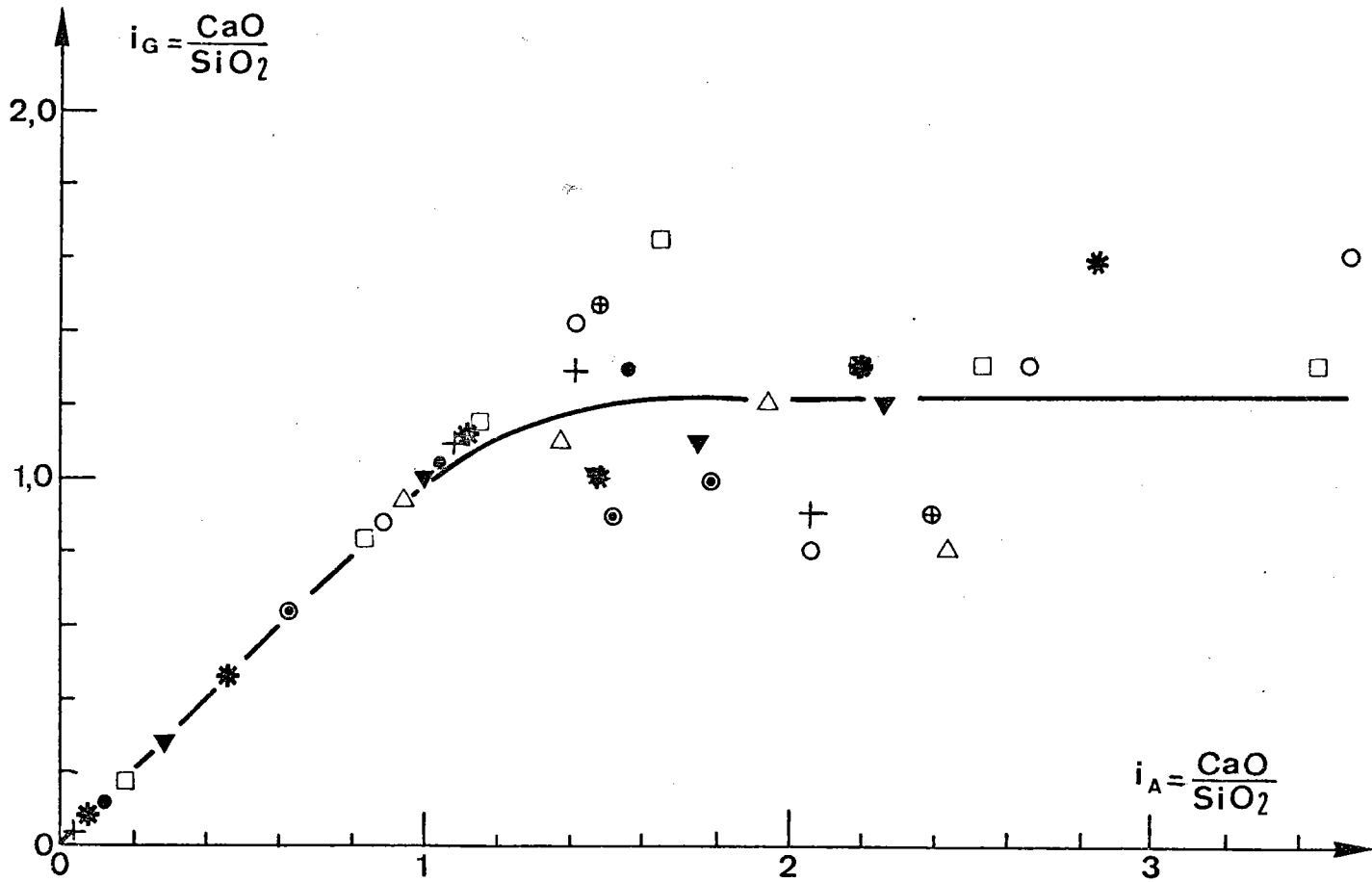
Des dosages effectués à la microsonde ont montré que :

- la gangue de l'aggloméré du minerai de Nimba avec 0 % de castine contient environ 7,8 % de Fe ;

- la gangue de l'aggloméré de minerai de MalMBERGET avec 0 % de castine contient environ 7 % de Fe ;

- la gangue de l'aggloméré de minerai de MalMBERGET, aggloméré à 20 % des castine, contient 1 % de Fe.

FIGURE V.8 - EVOLUTION DE L'INDICE DE BASICITE DE LA GANGUE (i_G)
EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE DE L'AGGLOMERE (i_A)



- MALMBERGET
- ▼ MARCONA
- △ ITABIRA
- * NIMBA
- + TAZADIT
- BOMI HILL
- ⊙ ⊕ MANO RIVER
- GRANADA

V.2.4.4 - Minéraux de La gangue (Planche photographique n° 7)

Les minéraux de la gangue dont la cristallisation a été observée sont la fayalite, la gehlénite ferrifère et un silicate de chaux (vraisemblablement le γ $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$). D'autres minéraux ont été mis en évidence par diffraction X (méthode Seeman-Bohlin) effectuée sur une surface polie d'un aggloméré de minerai alumineux (Mano River, 20 % de castine) : le spectre obtenu contient les raies de l'andradite $3 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ et les raies de la brownmillerite $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fayalite (micrographie n° 17, Pl. 7)

La fayalite $2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$ a été seulement observée sur deux surfaces polies de l'aggloméré du minerai de Marcona à 0 % de castine. Sa présence est accidentelle dans les agglomérés. En principe, la fayalite n'apparaît qu'en milieu réducteur ; en milieu oxydant, ce minéral se décompose en magnétite et cristobalite.

La fayalite appartient au système orthorhombique et donne des cristallisations en "lattes" caractéristiques. Elle présente une anisotropie de réflexion. La détermination a été confirmée par diffraction X. L'étude à la microsonde a montré, en outre, que les cristaux contenaient 1,5 % de magnésium.

Gehlénite ferrifère (micrographie n° 18, Pl. 7)

La gehlénite ferrifère $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2 \text{SiO}_7$ a d'abord été reconnue dans l'aggloméré de minerai de Tazadit à 12 % de castine où elle était particulièrement abondante dans certains échantillons. Sa détermination a été confirmée par diffraction X. Sa présence a été ensuite notée dans d'autres agglomérés faiblement basiques (agglomérés des minerais de Mano River, Nimba, Granada, Marcona, Bomi Hill).

La gehlénite ferrifère cristallise dans le système quadratique. Ce minéral apparaît dans les agglomérés sous forme dendritique. Son pouvoir réflecteur est intermédiaire entre celui de la gangue et celui des ferrites de chaux ; en lumière transmise, la gehlénite ferrifère est jaune et montre une forte biréfringence lors de l'observation entre nicols croisés.

Silicate de chaux (γ $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$?) (micrographie n° 19, Pl. 7)

Ce minéral est particulièrement abondant dans l'aggloméré de minerai de Malmberget à 9 % de castine. Optiquement, les cristallisations ont le faciès du silicate dicalcique γ $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (12).

Ce silicate (lime-olivine des anglo-saxons (13)) se présente sous forme d'aiguilles de très faible pouvoir réflecteur ; l'observation en lumière transmise montre une faible biréfringence (gris-blanc du 1er ordre).

L'étude à la microsonde a montré une forte teneur en Si et Ca et l'absence de Fe et Al. L'instabilité du faisceau électronique, dans cette phase peu conductrice, n'a pu permettre une analyse quantitative.

V.2.4.5 - Conclusions à l'observation des minéraux de la gangue

L'intérêt de ces observations réside dans les remarques à caractère général qu'elles peuvent apporter. Ainsi :

1 - La fayalite, contenant du magnésium, a été observée seulement dans l'aggloméré acide d'un minerai contenant des silicates ferro-magnésiens.

2 - Le fait d'observer de la fayalite contenant du Fe^{2+} en milieu acide et de la gehlénite ferrifère contenant du Fe^{3+} en milieu faiblement basique est compatible avec un phénomène général qui est la croissance du degré d'oxydation dans cet intervalle d'indice de basicité (cf chapitre VI).

3 - En ce qui concerne les agglomérés de minerais alumineux (minerais de Mano River), nous constatons que :

- . en milieu faiblement basique, la gangue contient de la gehlénite ferrifère $Ca_2(Fe, Al)_2 SiO_7$;
- . en milieu très basique, l'alumine est liée à la brownmillerite ($4 CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$). La magnétite est alors fortement substituée par Ca^{2+} et ne contient pas d'alumine. Une analyse à la microsonde a donné 96 % de Fe_3O_4 et 4 % de CaO .

Nous verrons plus loin que la magnétite en milieu acide est fortement substituée par Al_2O_3 . Tout semble indiquer que, pour des raisons d'affinité physico-chimique, les ions Ca^{2+} ont tendance à retenir les ions Al^{3+} .

4 - Le silicate de chaux assimilé au $\gamma 2 CaO.SiO_2$ est présent en abondance dans un aggloméré de minerai à magnétite d'indice de basicité 1,65 contenant peu de ferrites de chaux. Nous verrons que, pour les agglomérés des autres minerais, les ferrites de chaux apparaissent à un indice de basicité voisin de 1,0. Les points expérimentaux sont insuffisants pour vérifier s'il existe un rapport entre la teneur en magnétite du minerai et l'indice de basicité lié à l'apparition des ferrites de chaux.

5 - La teneur en Fe de la gangue est vraisemblablement très faible. Les estimations à la microsonde permettent de penser que cette teneur est de l'ordre de 8 %.

V.2.4.6 - Masses volumiques réelles de la gangue calculées (Tableau IV.5)

Un crédit limité doit être accordé aux masses volumiques réelles calculées. L'estimation des teneurs en gangue supporte le poids des erreurs d'estimation des autres constituants.

En effet, la masse volumique réelle de la gangue ρ_g a été calculée à l'aide de la relation :

$$\rho_g = \frac{G}{V_g} = \frac{100 - (H + M + F)}{V_g}$$

H, M, F, G : estimations pondérales en hématite, magnétite, ferrites de chaux et gangue

V_g : estimation volumique en gangue.

Un calcul d'erreur effectué à partir des cas extrêmes (Itabira 18 % de castine et Nimba 0 % de castine) montre, en supposant la masse volumique réelle de la gangue voisine de 3,0, que la masse volumique réelle calculée variera entre 2,4 et 4,3 g/cm³ pour une erreur d'estimation globale de la somme des constituants comprise entre 2 et 5 %.

V.3 - ETUDE DE LA COMPOSITION DE LA MAGNETITE

L'étude de la composition de la magnétite a été guidée par l'évolution du rapport $\frac{\text{Indice Forrer}}{\text{Fe}^{2+}}$ et $\frac{\text{Indice Forrer}}{M}$ des agglomérés en fonction de l'indice de basicité. M est la détermination quantitative de la phase magnétique effectuée à l'aide de l'analyseur de textures. Ces rapports sont très souvent différents de ceux de la magnétite stoechiométrique qui sont respectivement 4,146 et 1.

Nous allons considérer successivement :

- l'évolution du rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ en fonction de l'indice i (V.3.1) ;
- l'incidence d'ions Al³⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ dans le réseau de la magnétite sur le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ et la vérification de la présence de ces ions par diffraction X, étude à la microsonde et mesures de pouvoir réflecteur (V.3.2) ;

- l'hypothèse de la présence de maghmétite $Fe_2O_3\gamma$ en solution solide en milieu acide et surtout autofondant (V.3.3) ;

- en conclusion, nous verrons l'incidence de la composition de la magnétite sur la masse volumique réelle à lui attribuer pour les estimations pondérales (V.3.4).

V.3.1 - Evolution du rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ en fonction de l'indice de basicité

L'observation montre que le seul constituant ferromagnétique présent dans les agglomérés est la magnétite.

La corrélation entre l'Indice Forrer et les quantités de magnétite estimées à l'analyseur de textures (fig. V.9) montre que l'Indice Forrer de la magnétite des agglomérés peut être différent de celui de la magnétite stoechiométrique.

L'équation de la droite de régression est : $I.F. = 0,82 M$. Le coefficient de corrélation est 0,95.

En première approximation, nous supposons que tout le Fe^{2+} des agglomérés est contenu dans la magnétite.

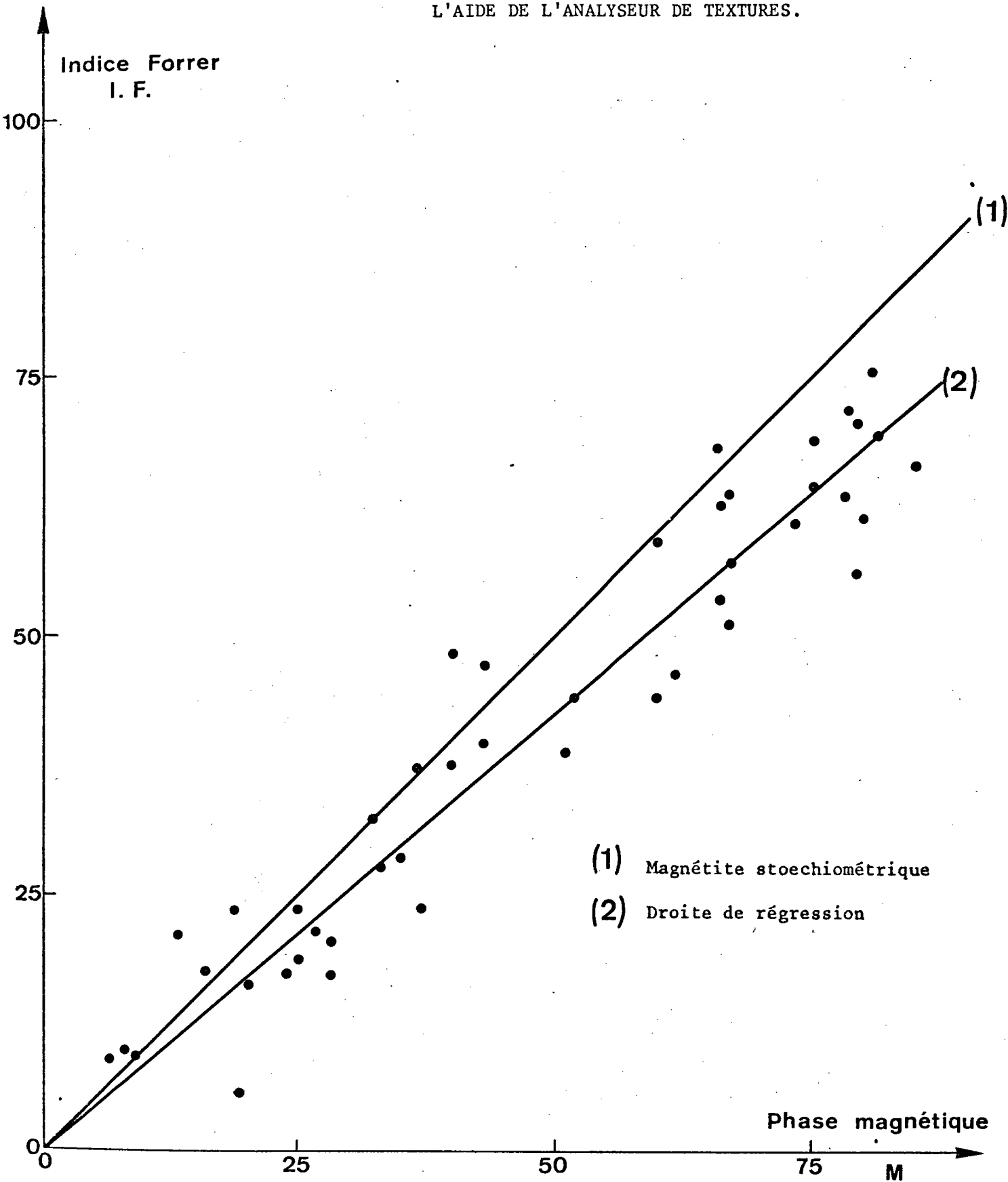
Ainsi, le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ des agglomérés peut être assimilé au rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite contenue dans ces agglomérés.

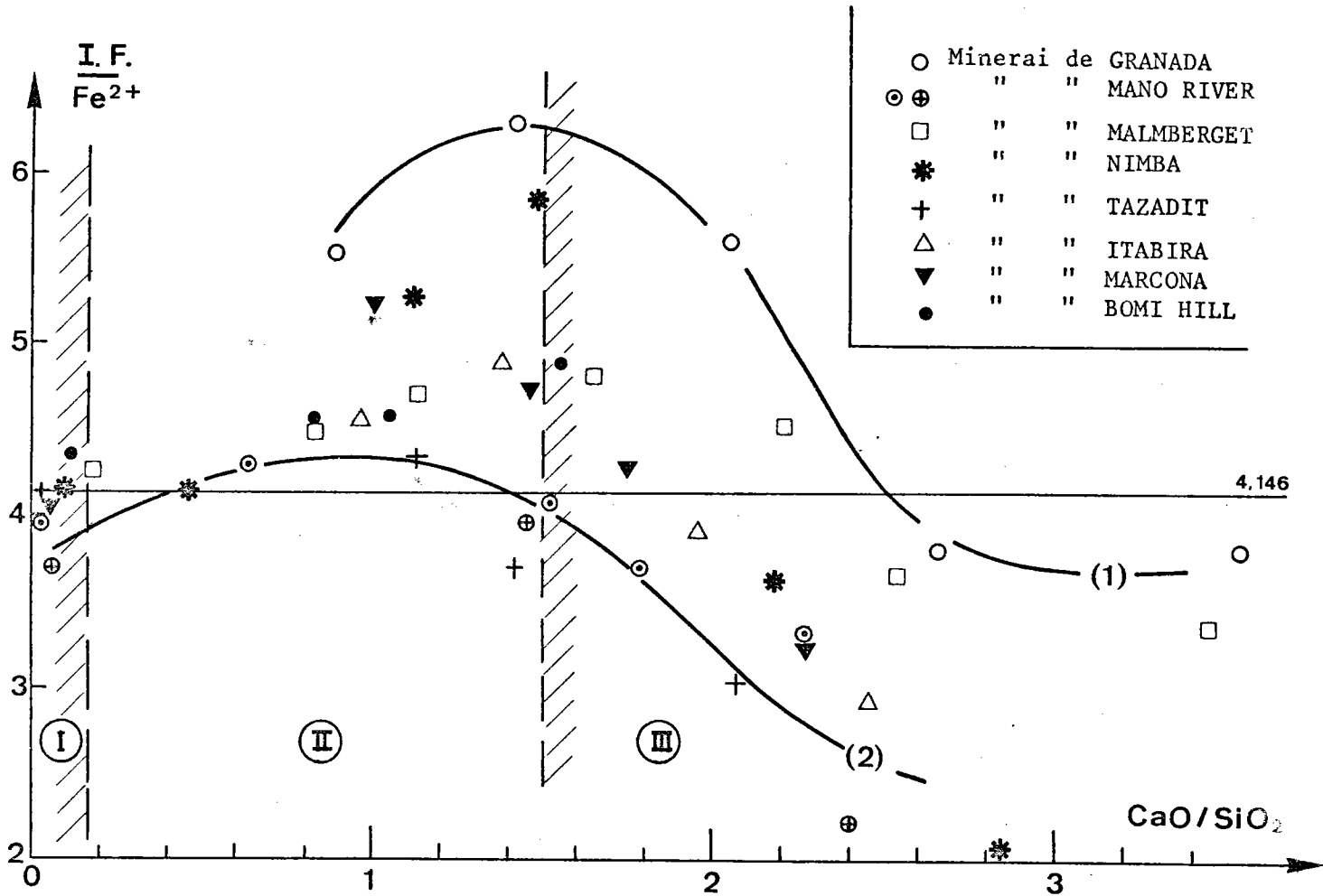
La figure V.10 donne l'évolution de ce rapport en fonction de l'indice de basicité $i = \frac{CaO}{SiO_2}$. Les résultats ont été donnés au tableau IV.5.

Cette figure traduit une double fonction :

$\frac{I.F.}{Fe^{2+}} = \text{fonction (nature du minerai, indice de basicité)}$

FIGURE V.9 - CORRELATION ENTRE L'INDICE FORRER (I.F.)
ET LA TENEUR EN MAGNETITE (M) ESTIMEE A
L'AIDE DE L'ANALYSEUR DE TEXTURES.





- I. Domaine hyperacide
 II. " acide et faiblement basique
 III. " basique (apparition des ferrites de chaux) et hyperbasique.

Courbe (1) : Minerai à forte teneur en manganèse (GRANADA).

Courbe (2) : Minerais alumineux (MANO RIVER, TAZADIT).

4,146 = rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite stoechiométrique.

FIGURE V.10 - EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ DES AGGLOMERES EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.

D'une façon générale, en fonction de l'indice de basicité, le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ est voisin de la stoechiométrie en milieu très acide, croît en milieu acide, faiblement basique et autofondant en devenant supérieur à la stoechiométrie, puis devient inférieur à la stoechiométrie en milieu basique, après apparition des ferrites de chaux.

Quant à l'influence de la nature du minerai, il semble que :

- la présence de manganèse dans le minerai tend à augmenter le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite de l'aggloméré correspondant ;

- la présence d'alumine dans le minerai tend à diminuer le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite de l'aggloméré correspondant.

Une explication peut être donnée au rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ en milieu basique : en première approximation, nous avons supposé précédemment que tout le Fe^{2+} des agglomérés est contenu dans la magnétite, or nous avons vu (V.2.3.2) que la phase ternaire τ ($4 CaO.FeO.8 Fe_2O_3$) de composition voisine du $2 Fe_2O_3.CaO$ peut être présente dans les agglomérés. L'existence d'une telle phase dans les agglomérés étudierait permettrait d'expliquer que le rapport $I.F./Fe^{2+}$ est inférieur au rapport $I.F./Fe^{2+}$ de la magnétite stoechiométrique.

Par contre, l'existence d'une phase contenant du fer ferreux, autre que la magnétite, ne permet pas d'expliquer le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ croissant en milieu acide et autofondant. Nous avons vu que la quantité de Fe^{2+} retenu dans la gangue est négligeable, et tenir compte de ce fer ferreux ne ferait d'ailleurs qu'augmenter le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite.

Nous allons, dans ce qui suit, voir l'influence des substitutions par Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} et Ca^{2+} sur le rapport $I.F./Fe^{2+}$ de magnétites substituées, puis proposer la présence de $Fe_2O_3\gamma$ en solution solide avec la magnétite pour expliquer le rapport $I.F./Fe^{2+}$ croissant en milieu acide et autofondant.

V.3.2 - Incidence des substitutions par Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} sur le rapport $I.F./Fe^{2+}$ de la magnétite substituée

V.3.2.1 - Incidence d'une substitution par l'ion Al^{3+} sur le rapport $I.F./Fe^{2+}$ de la magnétite substituée $FeO.(Fe_{1-x}, Al_x)_2 O_3$

Divers auteurs (20) ont montré que la substitution dans la magnétite d'un ion Fe^{3+} par un ion Al^{3+} provoque une diminution du moment magnétique de l'ordre de 3 magnétons de Bohr. La substitution par l'ion Al^{3+} entraîne donc une baisse de l'indice Forrer.

Ce phénomène peut s'expliquer en attribuant à la solution solide hercynite ($FeO.Al_2O_3$) - magnétite ($FeO.Fe_2O_3$), la structure inverse d'un spinelle dans lequel les ions Al^{3+} se situent dans les sites B (le diamètre des sites B est supérieur au diamètre des sites A).

Le tableau V.5 compare ainsi les structures de la magnétite et de la solution $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al}) \text{O}_3$.

Les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ correspondants sont également donnés.

Les nombres de magnétons de Bohr liés au Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} sont respectivement de 4, 5 et 0.

Spinelles		Site tétraédrique A ↓	Site octaédrique B ↑	Moment résultant	$\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$
Fe_3O_4	Structure	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$		$\frac{100}{24,6}$
	Magnétons de Bohr	5	4 , 5	4 ↑	= 4,146
Fe_2AlO_4	Structure	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}$		$\frac{28,5}{27,5}$
	Magnétons de Bohr	5	4 , 0	1 ↓	= 1,036

TABLEAU V.5

RAPPORT $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ DE LA MAGNETITE Fe_3O_4 ET DU SPINELLE Fe_2AlO_4

L'indice Forrer a été calculé comme suit :

- Aimantation à saturation à 0°K (4) :

$$\sigma_{0^\circ\text{K}} = \frac{n_B \times N \times \mu_B}{m} = \frac{n_B \times 5.585}{m}$$

n_B : nombre de magnétons de Bohr lié au moment magnétique résultant

μ_B : moment magnétique du magnéton

N : nombre d'Avogadro

m : masse atomique

- Aimantation à saturation à 20°C : $\sigma_{20^\circ\text{C}} = \sigma_{0^\circ\text{K}} \times \frac{92,0}{96,5} = \frac{n_B \times 5.322,5}{m}$

Les courbes expérimentales (4) montrent que l'évolution de l'aimantation à saturation des spinelles est sensiblement identique entre 0°K et 20°C. L'aimantation à saturation de la magnétite est de 96,5 gauss.cm³/g à 0°K et de 92,0 gauss.cm³/g à 20°C.

- Calcul de l'indice Forrer :

L'indice Forrer étant de 100 pour une aimantation à saturation de 92,0 gauss.cm³/g, il vient :

$$\text{I.F.} = \frac{100}{92} \times \sigma_{20^\circ\text{C}} = \frac{n_B \times 5.785,5}{m}$$

La présence d'ions Al³⁺ dans le réseau de la magnétite tend donc à diminuer le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite substituée.

Nous allons vérifier cette hypothèse en étudiant la magnétite d'agglomérés de rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ faible et de teneur en alumine non négligeable.

Vérifications expérimentales de la présence d'Al₂O₃ dans la magnétite des agglomérés du minerai de Mano River à 0 % de castine

Le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de cet aggloméré est de 3,68, sa teneur en Al₂O₃ est de 5,6 %.

1°) Utilisation du rapport I.F. = $\frac{M_e \times \rho_m}{M_m \times \rho_e}$ (cf II.5.3)

Ce rapport peut être utilisé pour un calcul du degré de substitution de la magnétite des agglomérés par l'ion Al³⁺.

Soit A.T. la teneur pondérale en magnétite substituée de l'échantillon e déterminée à l'aide de l'analyseur de textures.

Soit σ_S , M_S et ρ_S l'aimantation à saturation, le moment magnétique et la masse volumique réelle de la magnétite substituée.

L'aimantation à saturation de l'échantillon e sera proportionnelle à la teneur en phase magnétique et l'aimantation à saturation de cette phase. Il vient : $\sigma_e = A.T. \times \sigma_S$

$$I.F. = \frac{\sigma_e}{\sigma_m} = \frac{A.T. \times \sigma_S}{\sigma_m}$$

L'indice Forrer rapporté à l'unité de poids de magnétite substituée est :

$$\frac{I.F.}{A.T.} = \frac{\sigma_S}{\sigma_m} = \frac{M_S}{M_m} \times \frac{\rho_m}{\rho_S}$$

Soit V % la proportion volumique de magnétite substituée et ρ_0 la masse volumique réelle de l'aggloméré. Nous avons :

$$A.T. = V \% \times \frac{\rho_S}{\rho_0}$$

$$\frac{I.F.}{\frac{V \% \times \rho_S}{\rho_0}} = \frac{M_S}{M_m} \times \frac{\rho_m}{\rho_S}$$

$$\frac{I.F. \times \rho_0}{V \%} = \frac{M_S}{M_m} \times \rho_m$$

Divers auteurs (19) ont montré que, suivant le taux de substitution x, le moment magnétique M_S répond à la relation $M_S = 4 - 3 x$. Cette relation est valable pour $x < 0,6$.

Le moment magnétique M_m est de 4 magnétons de Bohr :

$$\frac{I.F. \times \rho_0}{V \%} = \frac{4 - 3 x}{4} \times \rho_m$$

La magnétite étalon étant stoechiométrique : $\rho_m = 5,19$

$$x = 1,33 \left(1 - \frac{I.F. \times \rho_0}{V \% \times 5,19} \right)$$

Le degré de substitution est indépendant de la masse volumique réelle attribuée à la magnétite substituée ; il dépend de l'indice Forrer, de la masse volumique réelle de l'aggloméré et de la proportion volumique de magnétite dans l'échantillon.

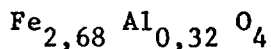
Cette relation n'est évidemment applicable que si seul l'ion Al^{3+} est susceptible d'entrer dans le réseau de la magnétite.

Dans le cas précis de l'aggloméré du minerai de Mano River à 0 % de castine, nous avons :

$$\text{I.F.} = 65,9 \% \quad \text{V \%} = \frac{48}{62} = 77,4 \% \quad \rho_0 = 4,66$$

Il vient : $x = 0,32$

La composition de la magnétite substituée serait :



2°) Mesure du paramètre cristallin

Le paramètre cristallin mesuré est de 8,353 Å (tableau IV.4). En faisant l'hypothèse d'une additivité des paramètres cristallins (4) le paramètre calculé est :

- 8,342 Å en attribuant le Fe^{2+} et l'alumine de l'aggloméré à la magnétite substituée (composition en mole % : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 84,5$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 15,5$).

- 8,371 Å en considérant la composition $\text{Fe}_{2,68} \text{Al}_{0,32} \text{O}_4$
 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = 94,5$ mole %, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$ mole %).

Rappelons que les paramètres de référence de la magnétite et de l'hercynite, dans l'intervalle d'angle de Bragg utilisé pour les mesures, sont respectivement de 8,386 et 8,103 Å.

Les paramètres cristallins mesurés sur une magnétite artificielle, la magnétite du minerai de Malmberget et la magnétite de l'aggloméré de minerai de Malmberget sans castine ont été successivement de 8,387 Å (tableau II.1), 8,389 Å et 8,384 Å (tableau IV.4). Ces différences appartiennent au domaine d'erreur de l'appareillage.

La contraction du réseau cristallin (8,353 Å) par rapport à la stoechiométrie (8,386 Å) confirme donc la présence d'ions Al^{3+} dans la magnétite de l'aggloméré acide de Mano River.

La comparaison du paramètre mesuré avec les paramètres calculés montre, en outre, que l'alumine dosée dans l'aggloméré se trouve contenue dans la magnétite et dans la gangue silicatée (la quantité d'hématite étant seulement de 7 %, on peut considérer comme négligeable la quantité d'alumine éventuellement contenue dans ce minéral).

3°) Mesures de pouvoir réflecteur (tableau IV.3)

Des mesures ont été effectuées afin de reconnaître l'influence de la présence d'alumine sur le pouvoir réflecteur de la magnétite substituée. Le pouvoir réflecteur de l'hercynite est de 10 %, celui de la magnétite est de 21 %.

Les mesures ont été effectuées en fonction de différentes longueurs d'onde (436, 480, 546 et 589 nm).

Ces mesures ont porté sur (fig. V.11) :

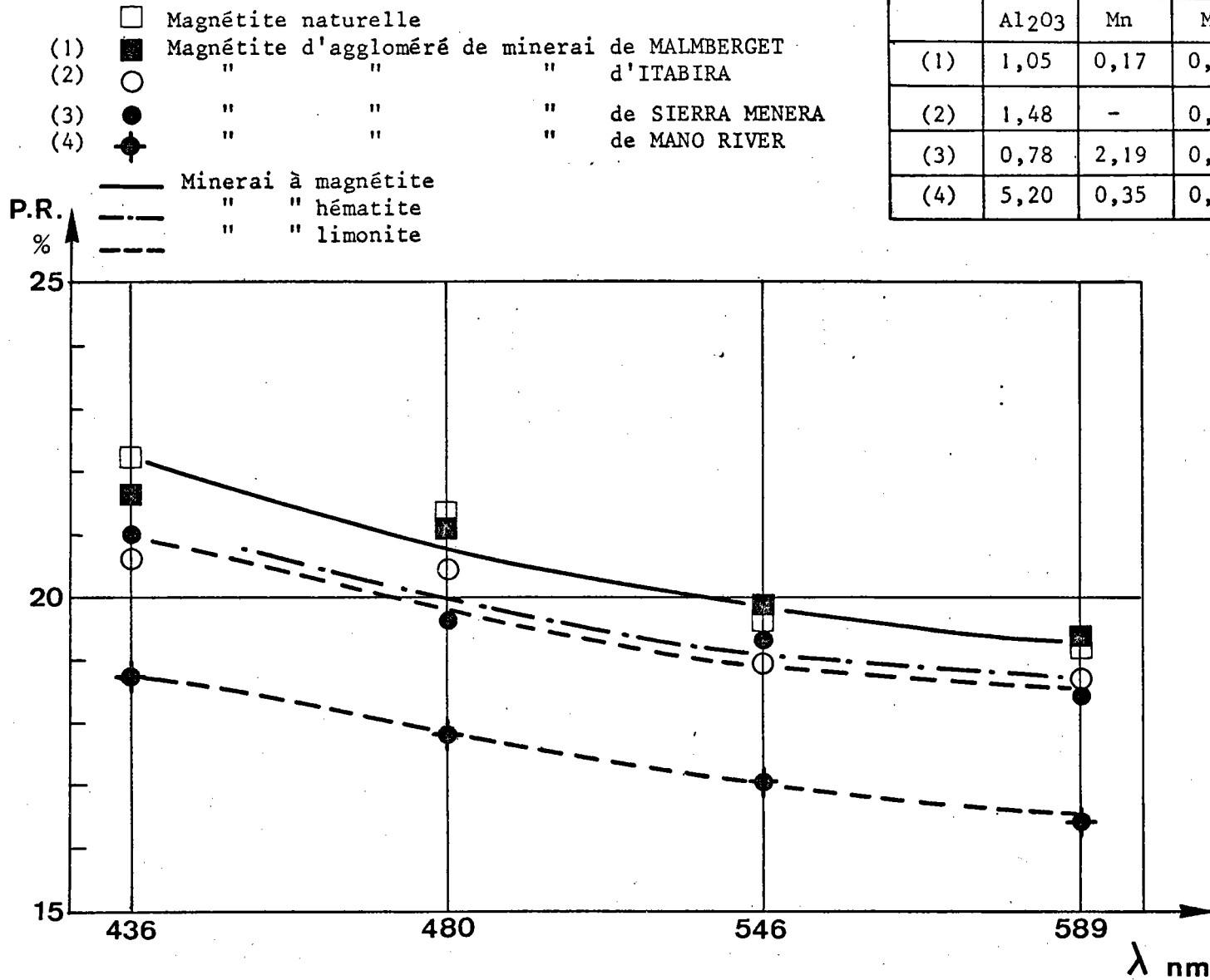
- un échantillon de magnétite naturelle,
- une magnétite d'aggloméré de minerai à magnétite (Malmberget),
- une magnétite d'aggloméré de minerai à hématite (Itabira);
- une magnétite d'aggloméré de minerai à limonite non alumineuse (Sierra Menera),
- une magnétite d'aggloméré de minerai à limonite alumineuse (Mano River).

N.B. : Le pouvoir réflecteur de la jacobsite $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ susceptible, dans l'aggloméré de minerai de Sierra Menera, d'entrer en composition avec la magnétite est de 1,85 % (14).

FIGURE V.11 - POUVOIRS REFLECTEURS DE LA MAGNETITE D'AGGLOMERES ACIDES EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DE LA LUMIERE INCIDENTE.

Teneurs en Al₂O₃, Mn, MgO des agglomérés

	Al ₂ O ₃	Mn	MgO
(1)	1,05	0,17	0,72
(2)	1,48	-	0,03
(3)	0,78	2,19	0,70
(4)	5,20	0,35	0,31



Les résultats obtenus montrent que le pouvoir réflecteur de la magnétite supposée substituée par l'alumine (Mano River) est significativement plus faible que celui des autres magnétites.

Des mesures ont été également effectuées sur la magnétite d'un aggloméré basique de Mano River et de MalMBERGET.

Les résultats (fig. V.12) semblent indiquer que la magnétite de l'aggloméré basique de Mano River n'est pas substituée par l'alumine.

Ceci a été confirmé par une étude à la microsonde attribuant à la magnétite la composition suivante : Fe_3O_4 96 % - CaO 4 %.

L'analyse par diffraction X a montré que l'alumine est présente dans l'aggloméré sous forme de brownmillerite $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

La conclusion aux mesures de pouvoir réflecteur est que :

- la présence d'alumine dans la magnétite tend à abaisser le pouvoir réflecteur de la magnétite substituée ;

- la présence de CaO dans la magnétite est sans effet sur le pouvoir réflecteur ;

- le pouvoir réflecteur d'une magnétite d'aggloméré de minerai limonitique non alumineux (Sierra Menera) est identique à celui d'une magnétite d'aggloméré de minerai à magnétite ou hématite (MalMBERGET, Itabira). Cette observation sera utilisée au paragraphe V.3.4.

4°) Conclusion

Nous avons vu que la présence d'ions Al^{3+} dans la magnétite tend à abaisser le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite substituée. La présence d'alumine dans la magnétite de l'aggloméré acide de Mano River a été confirmée par l'utilisation de l'Indice Forrer et l'estimation volumique en magnétite à l'analyseur de textures, par la contraction du paramètre cristallin et par des mesures de pouvoir réflecteur.

V.3.2.2 - Incidence d'une substitution par les ions Mn^{2+} et Mg^{2+} sur le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite substituée

Le spinelle $\text{Fe}(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ peut être considéré comme une solution solide de magnésioferrite $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, de jacobsite $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et de magnétite $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Le tableau V.6 donne, pour ces trois constituants, les aimantations à saturation à 20°C , les indices Forrer correspondants, les teneurs en Fe^{2+} et les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$.

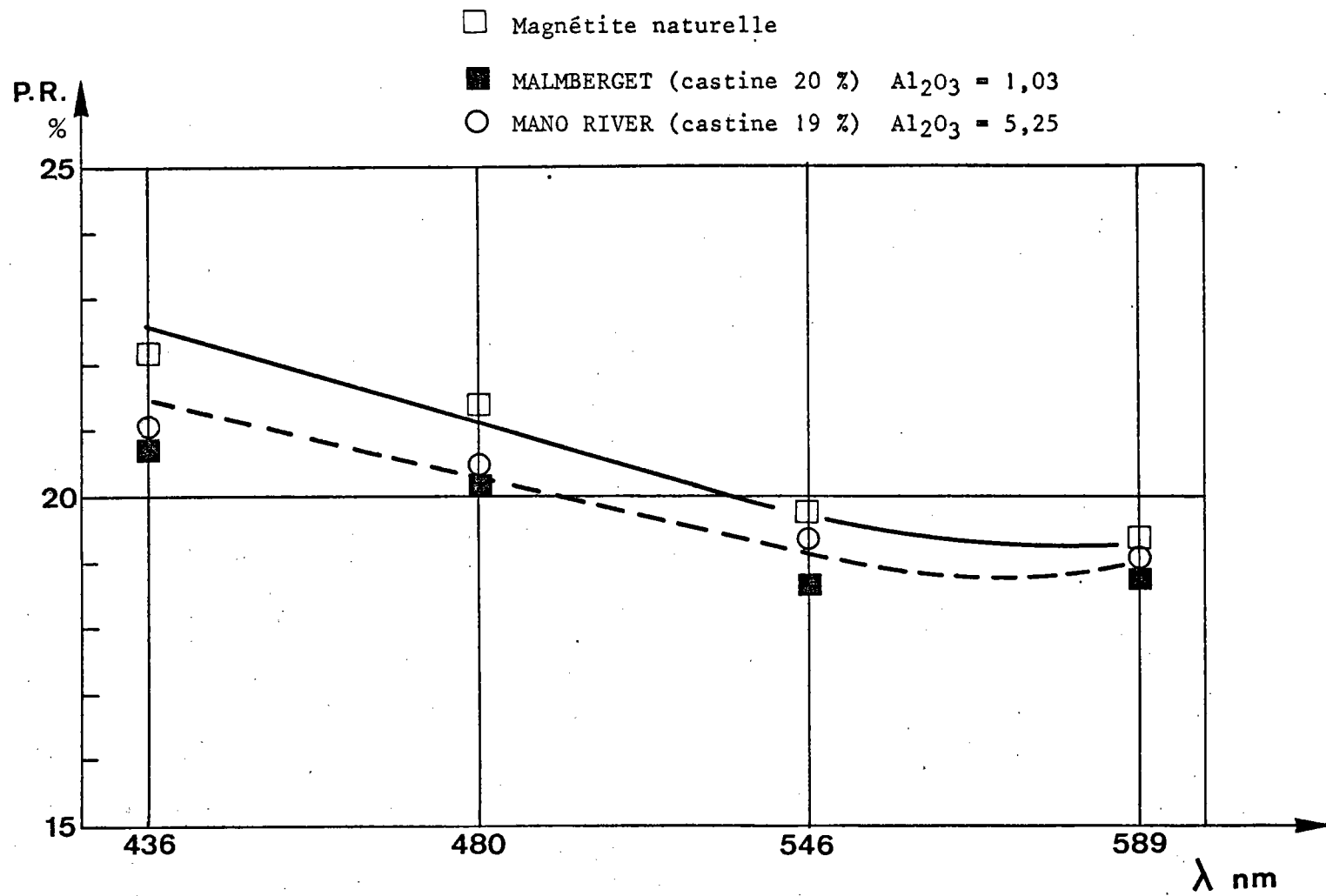


FIGURE V.12 - POUVOIRS REFLECTEURS DE LA MAGNETITE D'AGGLOMERES BASIQUES.

Constituants	Fe ₃ O ₄	Mn Fe ₂ O ₄	Mg Fe ₂ O ₄
Aimantation à saturation (gauss.cm ³ /g)	92	80	27
Indice Forrer	100,0	87,0	29,4
Fe ²⁺	24,2	ε	ε
I.F. / Fe ²⁺	4,146	> 4,146	> 4,146

TABLEAU V.6

AIMANTATION A SATURATION A 20°C, INDICE FORRER, Fe²⁺ ET RAPPORT $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ DE LA MAGNETITE, DE LA JACOBSITE ET DE LA MAGNESIOFERRITE.

Quel que soit le degré de substitution par Mg²⁺ et Mn²⁺, le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ sera supérieur à 4,146.

Les agglomérés de minerai de Granada sont ceux dont la teneur en MgO + Mn est la plus élevée. Cette teneur est de 3,18 % pour le minerai aggloméré avec 0 % de castine.

Le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de l'aggloméré est 5,55.

Le tableau V.7 donne les compositions pondérales, moléculaires et les indices Forrer dans l'hypothèse où la totalité du Fe²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ de l'aggloméré est contenue dans la phase magnétique.

Le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la phase ainsi définie est de 4,76.

Le paramètre calculé est de 8,402 Å.

Le paramètre mesuré est de 8,400 Å.

Constituants	Composition pondérale	Fe ²⁺	MnO	MgO	Indice Forrer	Composition moléculaire
Magnétite Fe ₃ O ₄	83,3	20			83,3	81,9
Jacobsite MnO Fe ₂ O ₃	12,4		3,8		10,8	13,0
Magnésioferrite MgO Fe ₂ O ₃	4,3			0,8	1,2	5,1
Phase magnétique	100,0	20	3,8	0,8	95,3	100,0

TABLEAU V.7

AGGLOMERE DE GRANADA. COMPOSITION DE LA PHASE CONTENANT LE Fe²⁺, Mn²⁺ et MgO DE L'AGGLOMERE

L'analyse à la microsonde de la phase magnétique a donné une teneur en MnO de 2,6 %. La teneur en MnO de la gangue a été estimée à 0,5 %.

La présence de manganèse dans la phase magnétique est donc confirmée par le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}} > 4,146$, la mesure du paramètre cristallin et le dosage à la microsonde.

Les minerais utilisés ayant, en général, une faible teneur en magnésium, la présence de cet élément dans la magnétite des agglomérés n'a pu être mise aussi facilement en évidence. La magnétite de l'aggloméré de minerai de Marcona (1,6 % MgO) à 0 % de castine a été étudiée.

Le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ est de 4,06. Ce rapport semble indiquer que la magnétite n'est pratiquement pas substituée. L'étude à la microsonde note environ 0,5 % de magnésium.

V.3.2.3 - Incidence d'une substitution par Ca^{2+} sur le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite substituée $Fe(Ca)O.Fe_2O_3$

Le ferrite $CaO.Fe_2O_3$ n'est pas ferromagnétique. D'autre part, l'ion Ca^{2+} se substitue à l'ion Fe^{2+} . Le ferromagnétisme du spinelle sera donc proportionnel à la quantité de $FeO.Fe_2O_3$; par conséquent, le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ sera égal à 4,146 quel que soit le degré de substitution par l'ion Ca^{2+} .

La présence d'ions Ca^{2+} dans la magnétite des agglomérés a été reconnue :

- par étude à la microsonde d'un aggloméré basique de minerai de Mano River (V.3.2.1, 2°) ;

- par détermination du paramètre cristallin de la magnétite d'un aggloméré de minerai de MalMBERGET contenant 5,6 % de CaO .

Le paramètre cristallin mesuré est de 8,399 Å (tableau IV.4). L'écart par rapport à la valeur de référence 8,386 Å traduit une dilatation due à la présence d'ions Ca^{2+} , conformément aux résultats expérimentaux de R. Bleifuss (II.2.3).

V.3.2.4 - Conclusion

Les résultats qui précèdent permettent de conclure que :

- la courbe (1) de la fig. V.10 traduit la présence de manganèse dans le réseau de la magnétite ;

- la courbe (2) de la fig. V.10 traduit la présence d'alumine dans le réseau de la magnétite.

Mais, ces substitutions ne permettent pas d'expliquer pourquoi, d'une façon générale, le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ croît, en milieu acide et autofondant, en fonction de l'indice de basicité.

V.3.3 - Présence de maghémite $Fe_2O_3\gamma$ en solution solide avec la magnétite en milieu acide et autofondant

La présence de maghémite $Fe_2O_3\gamma$ dans les agglomérés est signalée par des auteurs japonais en 1967 (10).

Ce minéral n'a pas été observé dans les agglomérés que nous avons étudié.

L'hypothèse de $Fe_2O_3\gamma$ en solution solide avec la magnétite est destinée à expliquer le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ des agglomérés croissant en milieu acide et autofondant (fig. V.10 et 11). Nous avons assimilé le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ des agglomérés au rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$ de la magnétite qu'ils contiennent ; pour des raisons de simplification graphique, nous considérerons le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$ qui est égal à 1 dans le cas d'une magnétite stoechiométrique.

Dans ce qui suit, nous allons voir successivement :

- les généralités relatives à la maghémite et solution solide maghémite-magnétite (V.3.3.1) ;
- les rapports théoriques $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$ d'une magnétite substituée par la maghémite et les ions Ca^{2+} (V.3.3.2) ;
- les vérifications de l'hypothèse (V.3.3.3) ;
- un essai de détermination de la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ des magnétites substituées (V.3.3.4).

V.3.3.1 - Généralités

a) Maghémite $Fe_2O_3\gamma$ (5)

La maghémite ou sesquioxyde de fer cubique $Fe_2O_3\gamma$ est une substance ferromagnétique de structure spinelle provenant de l'oxydation de la magnétite.

L'apparition de lacunes est liée à l'oxydation suivant le processus
 $3 Fe^{2+} + 2 Fe^{3+} + \text{lacune} \square$

La formule chimique peut être mise sous la forme : $\frac{1}{3} \square 8/3 Fe^{3+}O_4$

La structure ionique correspondante est :

Site A	Site B
Fe^{3+}	$(\frac{2}{3} Fe^{3+} + \frac{1}{3} \square) Fe^{3+}$

La masse volumique réelle calculée de la maghémite est de 4,81 g/cm³.

La maille du réseau spinelle est de 8,33 Å.

La répartition ordonnée des lacunes fait apparaître des raies de surstructure ; dans ce cas, l'ensemble des d_{hkl} permet d'attribuer à la maghémite une structure quadratique de rapport $\frac{c}{a} = 3$.

Calcul de l'indice Forrer lié à la maghémite :

- Moment magnétique résultant par mole $Fe_2O_3\gamma$:

$$\frac{3}{4} \left([5]_{\uparrow} + \left[\frac{2}{3} \times 5 + 5 \right] \right) = 2,5 \text{ magnétons de Bohr}$$

- Aimantation à saturation à $20^\circ C$:

$$\sigma_{20^\circ C} = \frac{2,5 \times 5 \times 322,5}{159,7} = 83,35 \text{ gauss.cm}^3/\text{g}$$

N.B. : une mesure publiée (4) donne en fait : $\sigma_{20^\circ C} = 69,5$

- L'indice Forrer correspondant est : I.F. = $83,35 \times \frac{100}{92} = 90,6$

- L'indice Forrer lié à la mesure publiée est : I.F. = $69,5 \times \frac{100}{92} = 75,5$

b) Solution solide magnétite-maghémite

La solution solide magnétite-maghémite a été étudiée en laboratoire par R. Collongues et I. Behar (5).

En fonction du degré de substitution, on note une décroissance du paramètre cristallin (fig. V.14) et de la masse volumique réelle de la solution solide depuis les valeurs correspondant à la magnétite jusqu'à celles de la maghémite.

Les raies de diffraction de la maghémite diffèrent de celles de la magnétite par la disparition du plan 222 et l'apparition de raies supplémentaires correspondant à une structure ordonnée des lacunes.

Nous avons vu que l'indice Forrer lié à la maghémite est de 90,6 ; l'indice Forrer de la magnétite étant de 100 par définition, l'indice Forrer d'une solution magnétite-maghémite sera compris entre 100 et 90,6.

V.3.3.2 - Rapports $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$ théoriques d'une magnétite substituée par la maghémite et les ions Ca^{2+}

D'une façon générale, la structure ionique d'un spinelle est :

Sites tétraédriques A $\uparrow \uparrow$		Sites octaédriques B		0 ₄
Me_{δ}^{2+}	$Fe_{1-\delta}^{3+}$	$Me_{1-\delta}^{2+}$	$Fe_{1+\delta}^{3+}$	

Me correspond à un ion métallique bivalent de rayon compris entre 0,6 et 0,9 Å

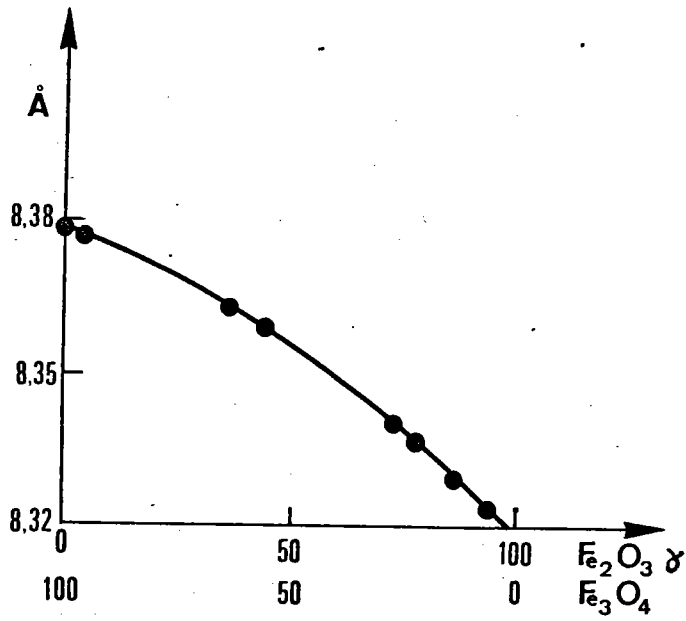


FIGURE V.13 - VARIATION DU PARAMETRE CRISTALLIN DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma \text{Fe}_3\text{O}_4$ EN FONCTION DE LA TENEUR EN $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ par R. COLLONGUES.

Dans le cas particulier du $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, qui a une structure spinelle, Me désigne une combinaison de vacances cristallines et de Fe^{3+} dans le rapport $\frac{1}{2}$. Nous avons : $\text{Me} = \frac{2}{3} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{3} \square$.

$\delta = 1$ dans une structure normale (rare)

$\delta = \frac{1}{3}$ dans une structure mixte

$\delta = 0$ dans une structure inverse

$\delta = \frac{1}{3}$ lorsque les spinelles sont obtenus par refroidissement à partir d'une température élevée.

$\delta = 0$ lorsque le mode de préparation des spinelles inclut un mécanisme de diffusion et que la vitesse de diffusion est assez élevée pour un taux de refroidissement donné.

La structure des spinelles contenus dans les agglomérés est très certainement la structure inverse de la magnétite ($\delta = 0$). En effet :

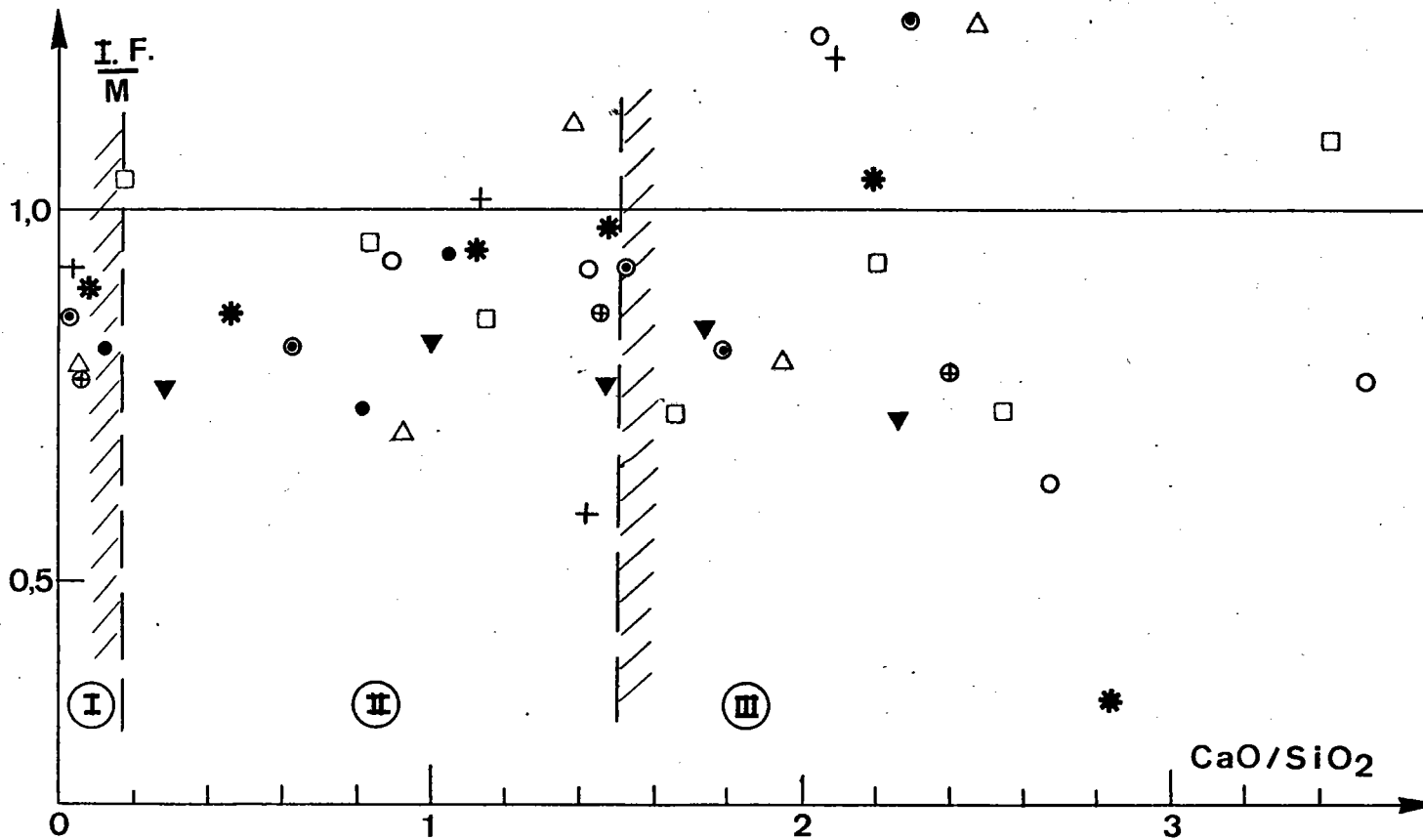
1°) La mise en évidence de substitutions par les ions Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} montre que des mécanismes de diffusion ont effectivement lieu en cours d'agglomération.

2°) Les calculs effectués dans le cas d'une structure mixte montrent que le ferromagnétisme du spinelle est supérieur à celui de la magnétite. Dans ce cas, M étant le poids de magnétite des agglomérés estimé à l'analyseur de textures, nous devrions avoir : $\frac{\text{I.F.}}{\text{M}} > 1$.

Ceci n'est pas vérifié (fig. V.14).

En conclusion, la structure des spinelles contenus dans les agglomérés est :

	Sites A	Sites B
	Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow [\text{Me}^{2+}] \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$
- Structure de la magnétite	Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow [\text{Fe}^{2+}] \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$
- Magnétite substituée par Ca^{2+}	Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow [\text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ca}_x] \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$
- Magnétite substituée par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$	Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow [\text{Fe}_{1-x}^{2+}, \frac{2}{3} \text{Fe}_x^{3+}] \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$
- Magnétite substituée par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et Ca^{2+}	Fe^{3+}	$\uparrow\uparrow [\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}, \text{Ca}_y^{2+}, \frac{2}{3} \text{Fe}_x^{3+}] \text{Fe}^{3+} \text{O}_4$



I.F. = indice Forrer

M = teneur en magnétite estimée à l'analyseur de texture.

FIGURE V.14 EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{I.F.}{M}$ DES AGGLOMERES EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.

N.B. : Nous avons vu que dans le cas de la maghémite Me désigne une combinaison de Fe^{3+} et de vacances cristallines. Me correspondant en principe à un ion de rayon compris entre 0,6 et 0,9 Å, on conçoit que la présence de vacances cristallines facilite la présence d'ions Ca^{2+} dont le rayon est relativement élevé ($r = 0,99$ Å).

Les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite substituée par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et Ca^{2+} ont été calculés en fonction de x et y (Annexe III.3).

La fig. V.15 reporte ainsi les résultats :

$$\text{Ordonnée (A)} \left\{ \begin{array}{l} > 1 \quad \text{rapport } \frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} \\ < 1 \quad \text{rapport } \frac{\text{I.F.}}{M} \end{array} \right.$$

M désigne le poids de magnétite substituée contenue dans l'échantillon.

Abscisse (B) : % mole $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de la magnétite substituée.

Dans le cas d'une magnétite stoechiométrique, nous avons :

$$\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} = \frac{\text{I.F.}}{M} = 1 \quad \text{et } X = 0$$

Les courbes 1 et 1' donnent les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ et $\frac{\text{I.F.}}{M}$ du spinelle $\text{Fe}_2(\text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ca}_x)\text{O}_4$. Dans ce cas, l'axe des abscisses correspond au pourcentage moléculaire de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ contenu dans la magnétite substituée.

Les courbes 2 et 2', 3 et 3'... donnent les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ et $\frac{\text{I.F.}}{M}$ du spinelle $\text{Fe}_2(\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}, \text{Ca}_y, \frac{2}{3}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_4$ pour des teneurs en CaO croissantes.

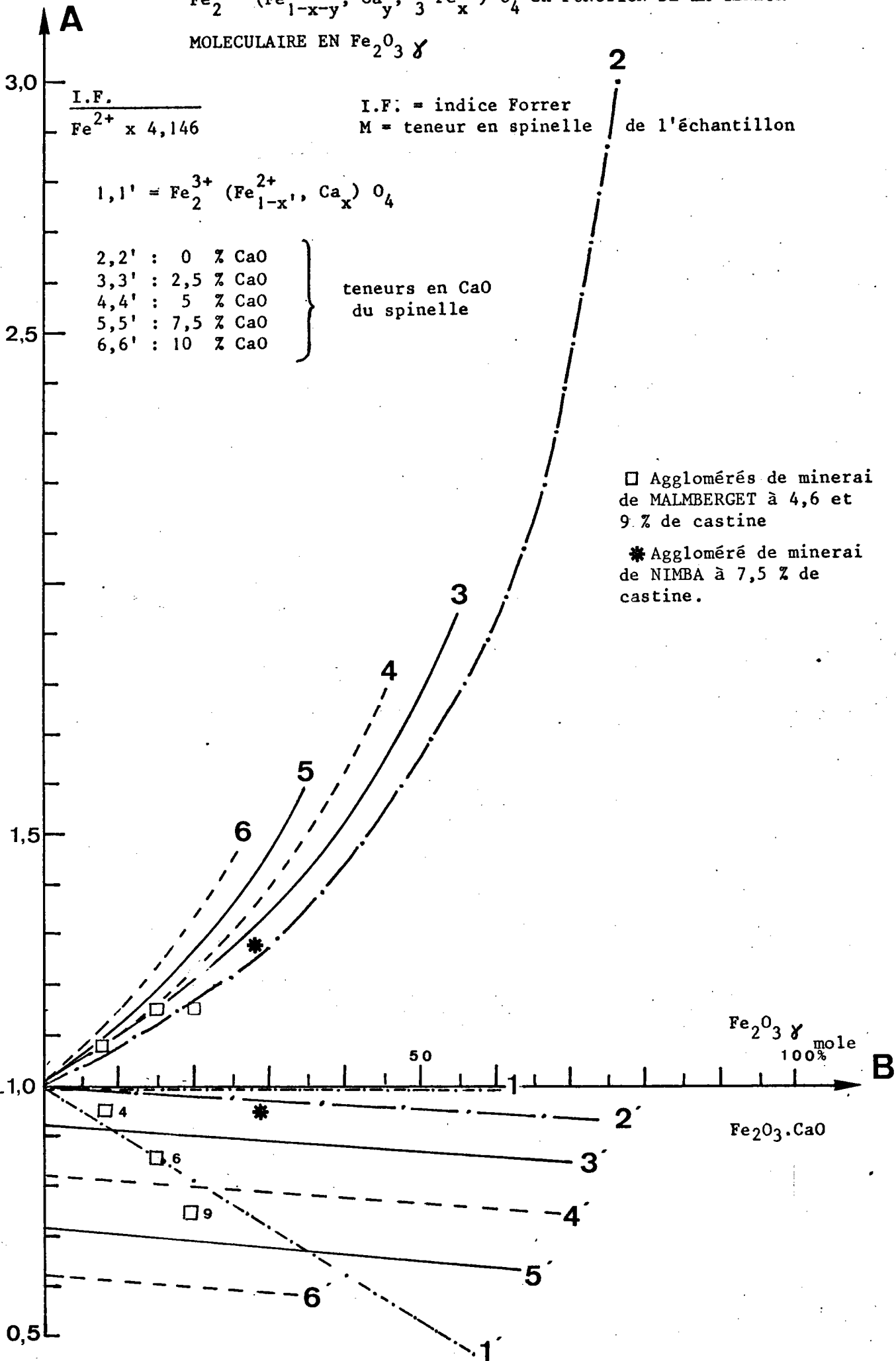
Il est intéressant de noter que pour $x = \frac{1}{3}$ et $y = \frac{2}{3}$, nous obtenons la composition $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ constituant les ferrites de chaux des agglomérés.

Sur la fig. V.15 ont été reportés les rapports expérimentaux $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ et $\frac{\text{I.F.}}{M}$ des agglomérés de minerai de MalMBERGET (4,6 et 9 % de castine) et de Nimba (7,5 % de castine). M est l'estimation de la teneur en magnétite effectuée à l'aide de l'analyseur de textures.

FIGURE V.15 - RAPPORT I.F./Fe²⁺ x 4,146 et I.F./M DU SPINELLE

Fe₂³⁺ (Fe_{1-x-y}²⁺, Ca_y, $\frac{2}{3}$ Fe_x³⁺) O₄ en FONCTION DE LA TENEUR

MOLECULAIRE EN Fe₂O₃ γ



Conclusion

La fig. V.15 montre qu'une magnétite substituée par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et Ca^{2+} entraîne un rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} > 1$ croissant en fonction du degré de substitution et un rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{M}} < 1$ décroissant en fonction du degré de substitution.

La fig. V.10 a montré que le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ (ou $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$) des agglomérés croît en milieu acide et autofondant en fonction de l'indice de basicité.

La fig. V.14 a montré que les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{M}}$ sont inférieurs à 1.

Ces résultats semblent donc indiquer que la magnétite des agglomérés en milieu acide et autofondant est substituée par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et des ions Ca^{2+} avec un pourcentage croissant en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$.

La fig. V.15 présume enfin que la magnétite de l'aggloméré de minerai de Nimba (7,5 % de castine) contient de la maghémite et peu de chaux et que celle de l'aggloméré de minerai de MalMBERGET (9 % de castine) contient de la maghémite et de la chaux.

N.B. : Rappelons que le minerai de Nimba est un minerai à $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, le minerai de MalMBERGET est un minerai à Fe_3O_4 .

V.3.3.3 - Vérification de l'hypothèse

Parmi les moyens de caractérisation (chapitre II) utilisables, on constate que l'observation optique, les mesures de pouvoir réflecteur et la microsonde sont impuissantes à mettre en évidence la présence de solution solide magnétite-maghémite.

L'utilisation de la microsonde nécessiterait un dosage précis de l'oxygène contenu dans la phase.

Quant à l'utilisation des moyens optiques :

- la solution solide $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma\text{Fe}_3\text{O}_4$ est un spinelle présentant, en section polie, un faciès et un isotropisme identiques à ceux de la magnétite.

- le pouvoir réflecteur de la maghémite dans l'air varie suivant les auteurs entre 18 % (M. DEUDON) et 24 % (P. RAMDOHR). La Commission Internationale de Minéralogie publie la valeur de 25 %. Nous verrons par le calcul que la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de la solution solide peut atteindre 30 %. En faisant l'hypothèse d'une additivité des pouvoirs réflecteurs, nous obtenons pour la solution solide un pouvoir réflecteur de 22 %. Le pouvoir réflecteur de la magnétite stoechiométrique est de 21,1 %.

Il est donc difficile de reconnaître optiquement la présence de $Fe_2O_3\gamma$ dans la phase magnétique des agglomérés.

Pour vérifier l'hypothèse, nous utiliserons successivement :

1°) La méthode radiocristallographique (Etude des agglomérés de minerai de Nimba à 7,5 % et 10 % de castine et de MalMBERGET à 9 % de castine.)

2°) Les résultats obtenus à l'aide de l'analyseur de textures.

3°) Les corrélations entre des teneurs calculées et les teneurs mesurées à l'analyseur.

1°) Etude des agglomérés de Nimba (7,5 et 10 % de castine) et de l'aggloméré de MalMBERGET (9 % de castine)

- Agglomérés de minerai de Nimba à 7,5 et 10 % de castine

Le tableau V.8 rappelle les données expérimentales concernant les agglomérés de minerai de Nimba à 7,5 % et 10 % de castine.

Castine	7,5 %	10 %
$\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$	5,26	5,86
$\frac{I.F.}{M}$	0,95	0,98
Ferrites de chaux	0 %	13 %

TABLEAU V.8 - RAPPORTS $\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$, $\frac{I.F.}{M}$ ET TENEURS EN FERRITES DE CHAUX
D'AGGLOMERES DE MINERAI DE NIMBA A 7,5 ET 10 % DE CASTINE

Une séparation magnétique effectuée au tube Davis, sur un échantillon d'aggloméré à 7,5 % de castine, confirme la liaison de l'indice Forrer et du Fe^{2+} dans un rapport supérieur à la stoechiométrie.

Les résultats de la séparation magnétique sont donnés au tableau V.9.

Produits	Fe t	Fe ²⁺	I.F.	I.F. / Fe ²⁺
Fraction magnétique	65,0	15,5	75,0	4,85
Fraction non magnétique	60,0	1,5	7,0	4,66

TABLEAU V.9

SEPARATION MAGNETIQUE AU TUBE DAVIS EFFECTUEE SUR UN ECHANTILLON DE MINERAI DE NIMBA à 7,5 % DE CASTINE

N.B. : La dispersion des rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ des échantillons isolés ne doit pas étonner. En effet, l'hétérogénéité de répartition dans la cuve, de ces éléments d'analyse, est certainement plus importante que celle des autres éléments.

On peut imaginer, compte-tenu des conditions opératoires, une répartition verticale dans la cuve du type suivant :

- haut Zone à hématite dominante
 Zone à hématite et magnétite maghémittisée
- Bas Zone à magnétite dominante

Le minerai ne contenant pratiquement pas de manganèse (0,10 %), les rapports $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}} \gg 4,146$ ne peuvent être attribués à la présence de cet élément dans le réseau de la magnétite.

a) Etude du paramètre cristallin de la magnétite d'un échantillon d'aggloméré de Nimba à 7,5 % de castine

Le paramètre cristallin mesuré est de 8,377 Å.

La contraction du réseau par rapport à la stoechiométrie (8,386 Å) est, conformément aux résultats de R. Collongues, compatible avec la présence de maghémite.

En outre, la quantité d'alumine de l'aggloméré (1,4 %), même contenue entièrement dans la magnétite, ne pourrait expliquer cette contraction du réseau.

Le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la poudre étudiée était $\frac{61,15}{13,60} = 4,50$, soit un rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} = 1,09$.

La fig. V.16 montre que pour $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} = 1,09$ et $\frac{\text{I.F.}}{\text{M}} = 0,95$, la teneur en CaO de la magnétite est négligeable et que la teneur en % mole Fe₂O₃γ est d'environ 11 %.

Le paramètre calculé pour une composition molaire 11 % Fe₂O₃γ et 89 % Fe₃O₄ est de 8,378 Å.

L'estimation à la microsonde de la teneur en CaO a été de 0,8 %.

La concordance entre les paramètres mesuré et calculé est donc en accord avec la présence de maghémite dans la magnétite.

Les raies de surstructure, mises en évidence par R. Collongues, dans de telles solutions, n'étant pas apparues sur le cliché de diffraction, un recuit a été effectué afin d'ordonner les lacunes.

b) Recuit d'un échantillon d'aggloméré de minerai de Nimba à 7,5 % de castine

L'échantillon, broyé à 50 μ, a été porté à 300°C pendant 60 h sous atmosphère d'azote (débit : 60 l/h).

Le but de l'essai était d'obtenir l'état ordonné des lacunes de la maghémite et de mettre en évidence les raies de surstructure correspondantes par diffraction de RX.

Le dosage en Fe²⁺ et l'indice Forrer ont été effectués avant et après l'essai (tableau V. 10).

Le cliché de diffraction obtenu avant recuit ne contenait que les raies de la magnétite et de l'hématite.

Echantillon	Indice Forrer	Fe ²⁺	$\frac{I.F.}{Fe^{2+}}$	$\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$
Avant recuit	51,50	11,10	4,64	1,12
Après recuit	55,15	14,25	3,88	0,94

TABLEAU V.10

INDICE FORRER ET Fe²⁺ D'UN ECHANTILLON D'AGGLOMERE DE NIMBA (7,5 % de castine) AVANT ET APRES RECUIIT SOUS AZOTE à 300°C.

Le cliché de diffraction obtenu après recuit contient, outre les raies de Fe₂O₃ α , les raies de la magnétite (intensité 100) et la raie de diffraction la plus intense ($d_{hkl} = 2,609$) commune au diferrite 2 Fe₂O₃.CaO et au ferrite ternaire 4 CaO.FeO.8 Fe₂O₃.

Le calcul du paramètre ($a = 8,390 \text{ \AA}$) a montré que la magnétite est pratiquement stoechiométrique. Le rapport $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146} < 1$ pourrait donc s'expliquer par la présence de ferrite ternaire.

Interprétation des résultats :

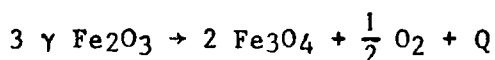
Le recuit de l'échantillon à 300°C aurait facilité la diffusion d'ions Ca²⁺ depuis la gangue vers la solution solide magnétite-maghémite : Fe₂³⁺(Fe_{1-x-y}²⁺, Ca_y, $\frac{2}{3}$ Fe_x³⁺)O₄.

Nous avons vu que ce spinelle donne naissance au 2 Fe₂O₃.CaO pour $x = \frac{1}{3}$ et $y = \frac{2}{3}$.

Cependant, ce phénomène n'explique pas le gain en Fe²⁺ après recuit. Deux explications sont alors possibles :

α) Une réduction due à la présence d'hydrogène dans l'azote,

β) Une dissociation de la maghémite contenue dans la magnétite suivant la réaction mise en évidence par Girard et Chaudron (expérience effectuée sous vide à 350°C sur un échantillon de Fe₂O₃ γ pratiquement pur) :



Cette réaction est la réaction inverse de la formation de maghémite par oxydation de la magnétite.

Le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ avant recuit (fig. V.15) permet d'estimer à 10-13 % la proportion moléculaire en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de la magnétite.

Nombre de moles $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$:

$$\frac{11,1}{55,3} \times \frac{10}{90} < \text{nb } \text{Fe}_2\text{O}_3\gamma < \frac{11,1}{55,3} \times \frac{13}{87}$$

$$0,02 < \text{nb } \text{Fe}_2\text{O}_3\gamma < 0,03$$

Le nb d'atomes Fe^{2+} provenant de la dissociation de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ sera :

$$0,02 \times \frac{2}{3} < \text{nb } \text{Fe}^{2+} < 0,03 \times \frac{2}{3}$$

soit $0,01 < \text{nb } \text{Fe}^{2+} < 0,02$

L'apport dosé en nb d'atomes Fe^{2+} après recuit a été :

$$\text{nb } \text{Fe}^{2+} = \frac{14,25 - 11,1}{55,85} = 0,06$$

- Aggloméré de minerai de MalMBERGET à 9 % de castine

Les données expérimentales concernant l'aggloméré sont (tableau IV.5) :

$$\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146} = 1,16 \quad \frac{\text{I.F.}}{\text{M}} = 0,73$$

Ces valeurs semblent indiquer une proportion moléculaire en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de l'ordre de 20 % et une teneur en CaO de l'ordre de 5 à 6 % (fig. V.15). (N.B. : Le couple de valeurs 1,16 - 0,73 s'inscrit mal sur les courbes théoriques de la fig. V.15 ; ceci est vraisemblablement dû à une mauvaise représentativité de l'un des termes I.F., Fe^{2+} ou M).

Le paramètre a de l'aggloméré à 9 % de castine est de 8,399 Å. Le paramètre calculé dans l'hypothèse d'une teneur de 20 % en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ est de 8,371 Å.

La dilatation du réseau due à la présence de CaO serait donc de $8,399 - 8,371 = 0,028$ Å.

Les résultats expérimentaux de Bleifuss (cf fig. II.2) montrent que, dans les conditions 1100°C et 10 % CO , un tel écart correspond à une teneur en CaO supérieure ou égale à 2,5 %.

2°) Vérification de l'hypothèse à l'aide des résultats obtenus à l'analyseur de textures

Soit H et M les teneurs en hématite $Fe_2O_3\alpha$ et en magnétite estimées à l'aide de l'analyseur de textures.

Dans le cadre de notre hypothèse, nous avons $M = Fe_3O_4 + Fe_2O_3\gamma$.

Soit h et m les quantités d'hématite et de magnétite calculées en supposant que la magnétite est stoechiométrique.

Nous devons vérifier l'inégalité : $\frac{h}{m+h} > \frac{H}{H+M}$

Les fig. V.16 et 17 donnent l'évolution de $\Delta = \frac{h}{h+m} - \frac{H}{H+M}$ ainsi que l'évolution du degré d'oxydation R en fonction de l'indice de basicité.

h et m ont été calculés comme suit (tableau IV.5) :

- en milieu acide : $m = Fe^{2+} \times 4,146$

$$h = (Fe_{total} - 0,72 m) \times 1,429$$

- en milieu basique : $h = (Fe_{total} - 0,72 m - 0,60 f) \times 1,429$

f est la quantité de ferrites estimée à l'analyseur de textures

Ces figures montrent que, d'une façon générale, Δ est positif et croissant en milieu acide et autofondant. Ceci confirme donc la présence de $Fe_2O_3\gamma$ dans la magnétite et semble indiquer que la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ passe par un maximum.

Pour vérifier cette dernière remarque, il est intéressant de considérer le rapport :

$$\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146} / \frac{I.F.}{M} = \frac{M}{Fe^{2+} \times 4,146}$$

En effet, la fig. V.15 indique que ce dernier rapport devrait croître en fonction de la teneur en $Fe_2O_3\gamma$.

La fig. V.18 donne l'évolution du rapport $\frac{M}{Fe^{2+} \times 4,146}$ en fonction de l'indice de basicité.

Cette dernière figure laisse présumer que la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ de la magnétite passe par un maximum au moment de l'apparition des ferrites de chaux.

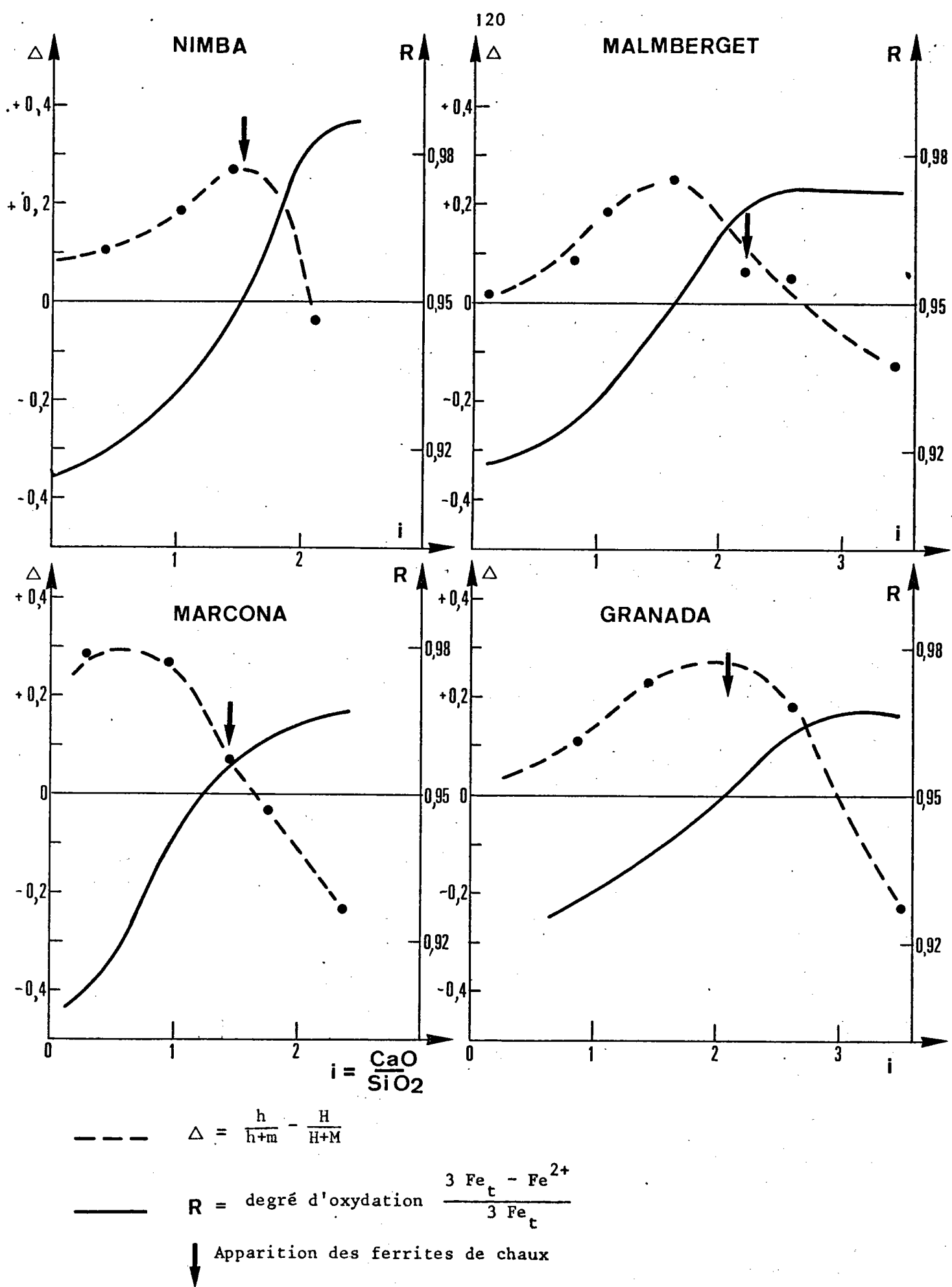
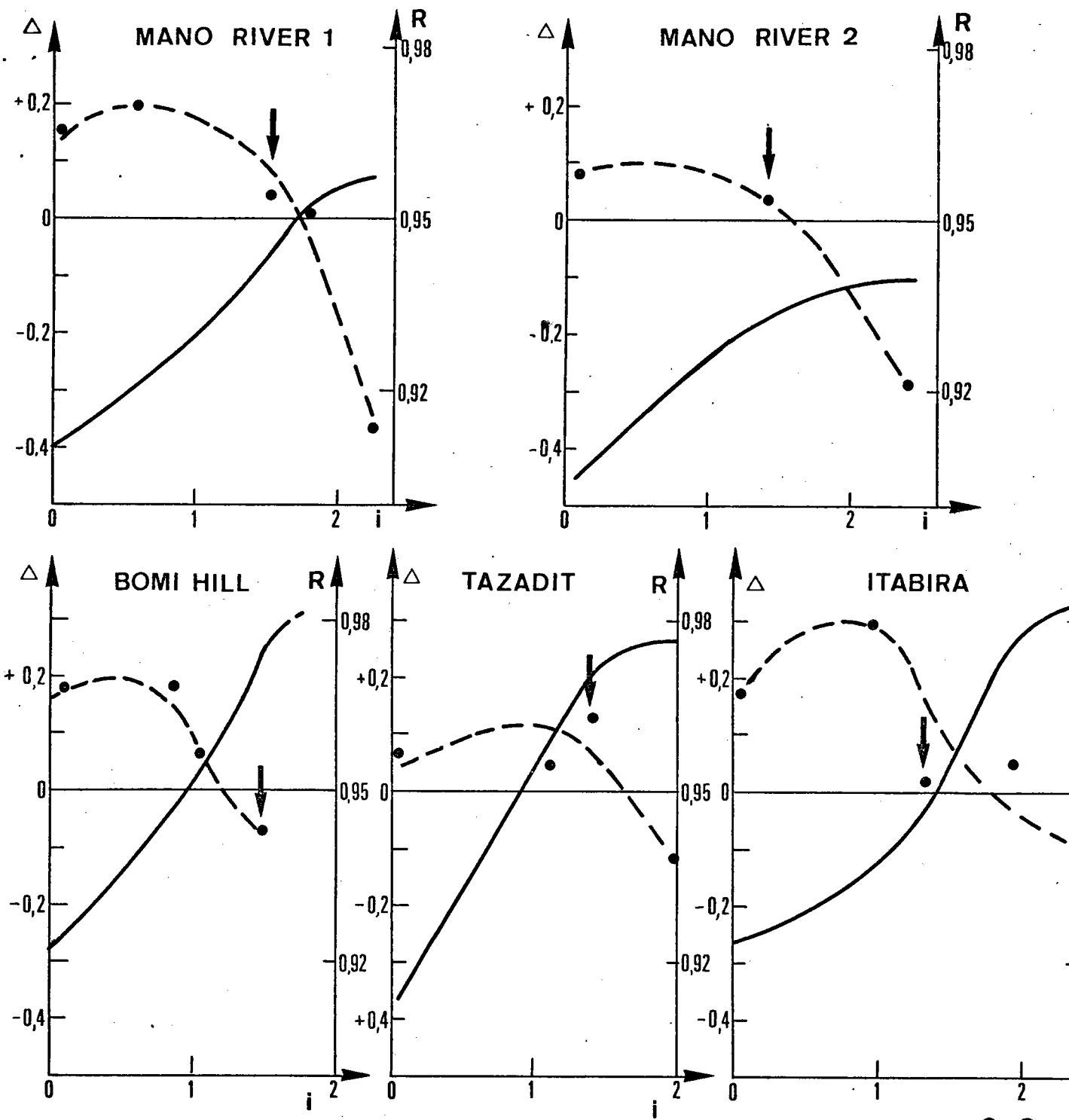


FIGURE V.16 EVOLUTION DE Δ et R EN FONCTION DE i .



$$i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

--- $\Delta = \frac{h}{h+m} - \frac{H}{H+M}$

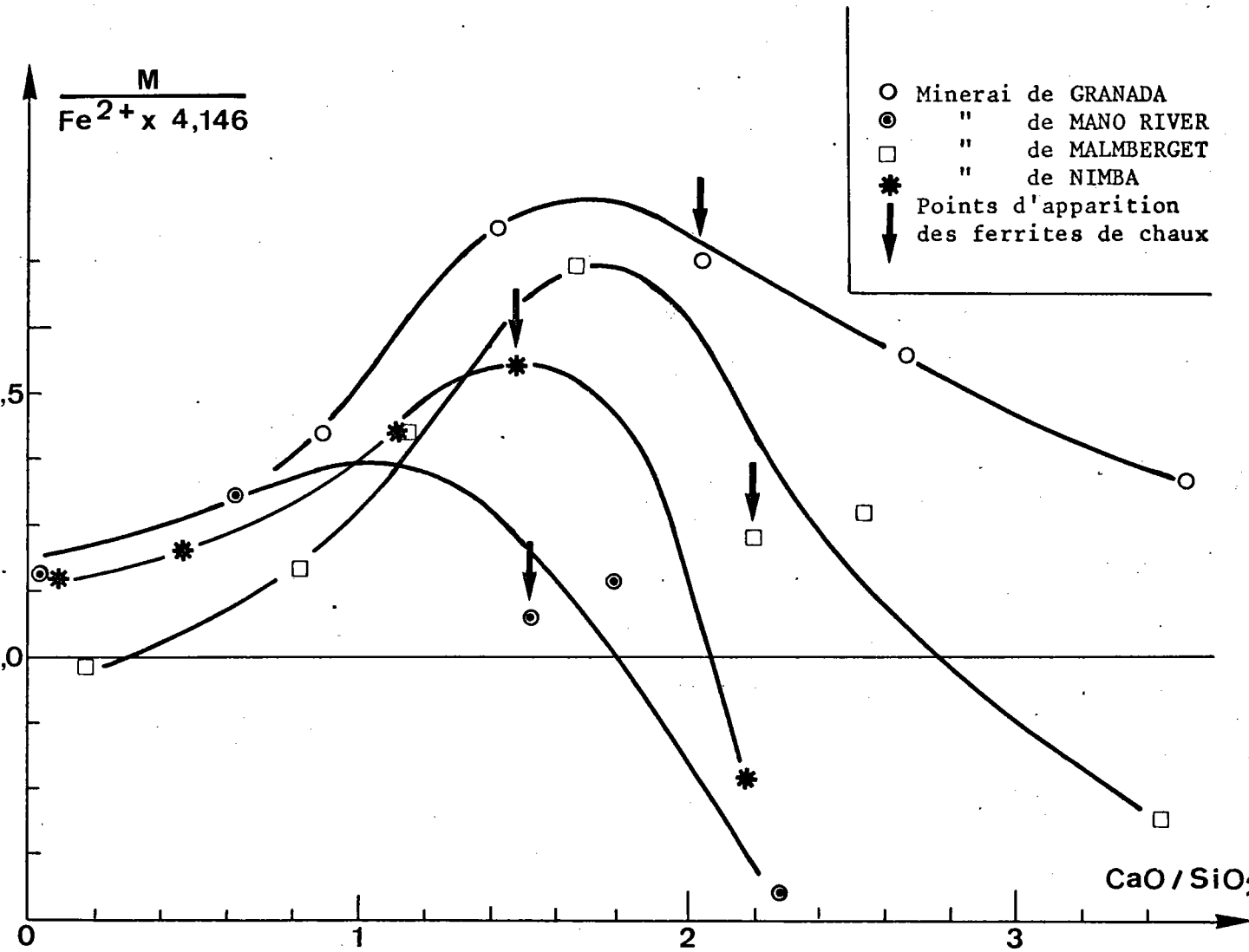
— $R = \frac{3 \text{ Fe}_t - \text{Fe}^{2+}}{3 \text{ Fe}_{\text{total}}}$

↓ Apparition des ferrites de chaux

FIGURE V.17 EVOLUTION DE Δ et R EN FONCTION DE i.

FIGURE V.18

EVOLUTION DU RAPPORT $\frac{M}{Fe^{2+} \times 4,146}$ EN FONCTION DE
L'INDICE DE BASICITE



3°) Corrélations, en milieu acide et autofondant, entre les teneurs en magnétite calculées et les teneurs estimées à l'aide de l'analyseur de textures

Nous avons vu que les phénomènes sont complexes. D'une part, les ions Al^{3+} , Mn^{2+} peuvent entrer dans le réseau de la magnétite, mais la totalité de ces ions présents dans l'aggloméré n'appartient pas à la phase magnétique.

D'autre part, en fonction de l'indice de basicité, la magnétite est substituée par $Fe_2O_3\gamma$ avec présence, dans certains cas, d'ions Ca^{2+} .

M étant la teneur en magnétite estimée à l'analyseur de textures, nous allons considérer (fig. V.19) :

1 - Corrélation M- Fe_3O_4 , $Fe_2O_3\gamma$ (fig. V.19-1)

Calcul de la phase Fe_3O_4 , $Fe_2O_3\gamma$:

Soit I.F. l'indice Forrer de l'échantillon. L'indice Forrer lié à la magnétite de la solution solide est $I.F.m = Fe^{2+} \times 4,146$. L'indice Forrer lié à la maghémite est :

$$I.F.\gamma = I.F. - I.F.m$$

$$Fe_2O_3\gamma = I.F.\gamma \times \frac{100}{90,60} = I.F.\gamma \times 1,103$$

Le poids de solution magnétite-maghémite est donc :

$$Fe_2O_3\gamma, Fe_3O_4 = (Fe^{2+} \times 4,146) + (I.F. - (Fe^{2+} \times 4,146)) \times 1,103$$

2 - La fig. V.19-2 donne la corrélation M - Magnétite substituée par les ions Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} présents dans l'aggloméré (calcul en Annexe III.1).

3 - La fig. V.19-3 donne la corrélation M- Fe_3O_4 $Fe_2O_3\gamma$ substituée par les ions Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} (calcul en Annexe III.2).

Cette dernière corrélation montre la superposition des deux phénomènes, c'est-à-dire substitution par $Fe_2O_3\gamma$ et par des ions Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

L'écart systématique entre les valeurs mesurées (M) et les valeurs calculées est vraisemblablement dû à une surestimation de l'aimantation à saturation de la maghémite.

L'aimantation attribuée (83,3 gauss.cm³/g) est théorique.

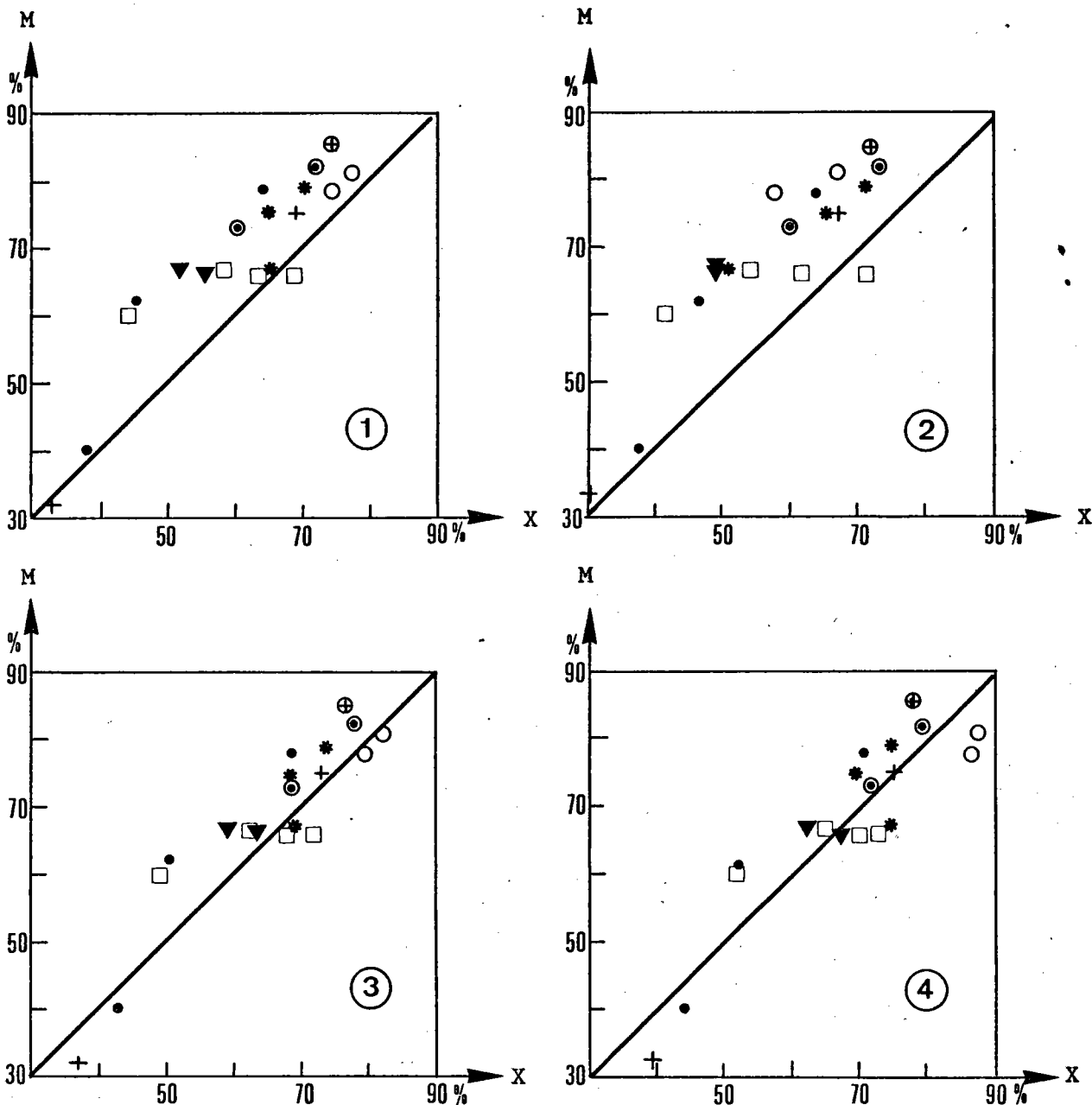
Une mesure publiée (Smit et Wiju) donne 69,5 gauss.cm³/g.

Les résultats obtenus à partir de cette nouvelle valeur sont représentés à la fig. V.19-4.

La fig. V.20 compare les résultats précédents aux corrélations M-I.F. et M- $Fe^{2+} \times 4,146$.

FIGURE V.19

CORRELATIONS ENTRE LA QUANTITE DE MAGNETITE M DETERMINEE A L'ANALYSEUR DE TEXTURE ET DIVERSES COMPOSITIONS CALCULEES



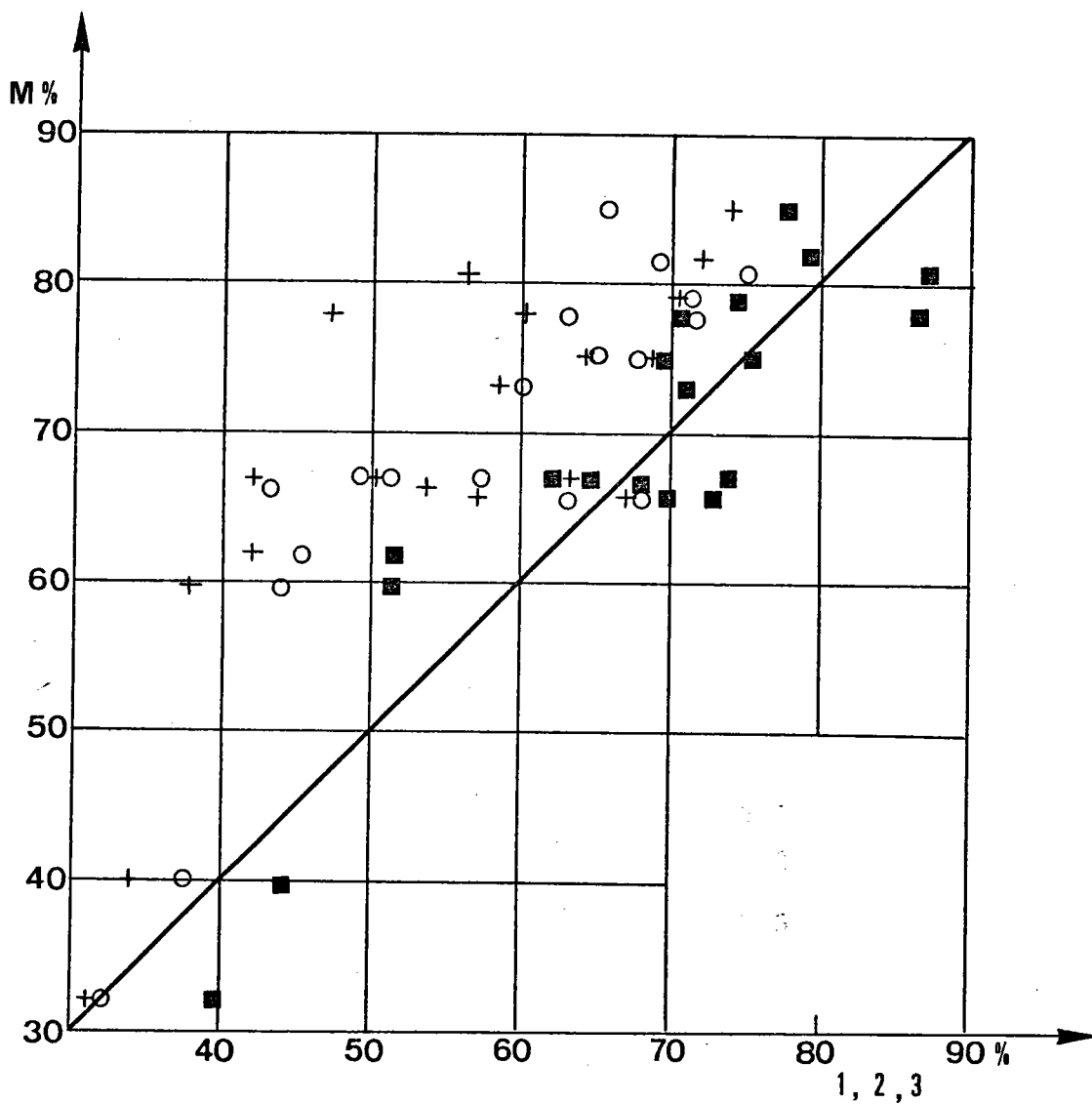
- (1) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$
 (2) Magnétite substituée par Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}
 (3) Magnétite substituée
 (4) par $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}
- $\sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma} = 83,3 \text{ gauss.cm}^3/\text{g}$
 $\sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma} = 69,5 \text{ gauss.cm}^3/\text{g}$

N.B. : Visiblement aberrants, les 2 points correspondant aux agglomérés de minerai d'Itabira à 0 et 7 % de castine n'ont pas été pris en considération.

FIGURE V.20 CORRELATIONS ENTRE LES TENEURS EN MAGNETITE ESTIMEES
A L'ANALYSEUR DE TEXTURE ET :

- 1 la teneur calculée dans le cadre d'une substitution par $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}
- 2 l'indice Forrer
- + 3 le produit $\text{Fe}^{2+} \times 4,146$

Teneurs estimées



Conclusion

Les différentes corrélations sont en accord avec la substitution de la phase magnétique par $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, des ions Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . L'aimantation à saturation de la maghémite à 20°C serait voisine de $70 \text{ gauss}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$.

Ces corrélations traduisent, en fait, une tendance car nous avons vu que tous les ions Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} des agglomérés ne peuvent être attribués à la magnétite.

V.3.3.4 - Essai de détermination de la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ des magnétites des agglomérés

Les différents moyens de caractérisation utilisés confirment la présence de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ dans la phase magnétique des agglomérés acides.

La fig. V.18 permet de penser que la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ passe par un maximum, précédant ou accompagnant l'apparition des ferrites de chaux dans les agglomérés.

Estimation des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$:

Nous estimerons les teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ à l'aide du rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ des agglomérés et de la courbe $\text{CaO} = 0 \%$ de la fig. V.15.

La phase magnétique pouvant contenir du CaO , les estimations seront systématiquement surestimées.

Nous allons considérer les agglomérés dont les teneurs Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} sont peu importantes afin de minimiser l'incidence de ces ions sur le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$.

Le tableau V.11 donne les estimations en milieu acide.

Estimations en milieu basique :

Nous avons vu que des ferrites ternaires peuvent être présents dans les agglomérés basiques. Ces ferrites contiennent $3,9 \%$ de Fe^{2+} . Nous allons déterminer le rapport $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ des phases magnétiques de ces agglomérés en supposant que les ferrites présents sont des ferrites ternaires. La teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ sera ainsi déterminée par excès en faisant $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$;

$$\text{avec } \text{Fe}_m^{2+} = \text{Fe}_{\text{total}}^{2+} - \text{Fe}_{\text{ferrites}}^{2+}$$

Minerai aggloméré	Indice de basicité	I.F.	Teneur maximum en Fe_2O_3 γ (mole %)
		$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{x } 4,146}$	
TAZADIT	0,03	1,05	7
	1,13	1,05	7
NIMBA	0,08	1,00	0
	0,46	1,00	0
	1,12	1,27	30
MARCONA	0,28	0,99	0
	1,00	1,26	28
MALMBERGET	0,18	1,01	2
	0,83	1,07	9
	1,15	1,14	16
	1,65	1,16	20
ITABIRA	0,02	0,99	0
	0,96	1,10	13
BOMI HILL	0,12	1,06	8
	0,82	1,07	9
	1,05	1,10	13

TABLEAU V.11

ESTIMATION EN MILIEU ACIDE, DES TENEURS EN Fe_2O_3 γ

Pour ces mêmes agglomérés, nous allons également considérer l'estimation en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ faite à partir de $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$. En définitive, nous utiliserons la moyenne arithmétique. Le tableau V.12 donne les résultats obtenus ; deux points visiblement aberrants (?) ne seront pas pris en considération.

La fig. V.21 donne les couples d'estimation (1) et (2) du tableau V.12 en milieu basique.

La fig. V.22 présente les estimations en milieu acide et les moyennes des estimations en milieu basique du tableau V.12.

On remarque que, en fonction de l'indice de basicité, les teneurs moléculaires en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ de la phase magnétique atteignent un maximum de l'ordre de 30 % pour des indices compris entre 1,0 et 2,0 ; l'apparition des ferrites de chaux correspond à ces maxima.

V.3.4 - Masse volumique réelle à attribuer à la magnétite des agglomérés

La présence de substitutions à des degrés divers rend illusoire un calcul exact de la masse volumique réelle de la phase magnétique des agglomérés. La teneur maximale en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ a pu être estimée à 30 %. En supposant une phase magnétique contenant 30 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ et la totalité de l'alumine du minerai le plus alumineux (Mano River 2ème lot), le calcul donne une masse volumique réelle de 4,99 g/cm².

En fait, le problème posé par la masse volumique qu'il faut attribuer à la phase magnétique pour les estimations quantitatives est surtout lié à la présence ou non d'une microporosité, indépendante des lacunes de la maghémite, liée à la réduction de l'hématite en cours d'agglomération.

D'une façon générale, la porosité de la magnétite provenant de la réduction de l'hématite se situe à 3 échelles :

a) Echelle microscopique : la réduction de l'hématite s'accompagne d'un changement de volume (gonflement) ; le résultat final est une magnétite craquelée et poreuse. La taille de ces craquelures et pores est de l'ordre de la dizaine de microns (15).

b) Echelle ultramicroscopique (accessible au microscope électronique) : la magnétite contient des microfissures de 50 à 200 Å (16).

c) Echelle du réseau : une porosité très fine dans la magnétite accompagnerait des distorsions quasi-périodiques du réseau (17).

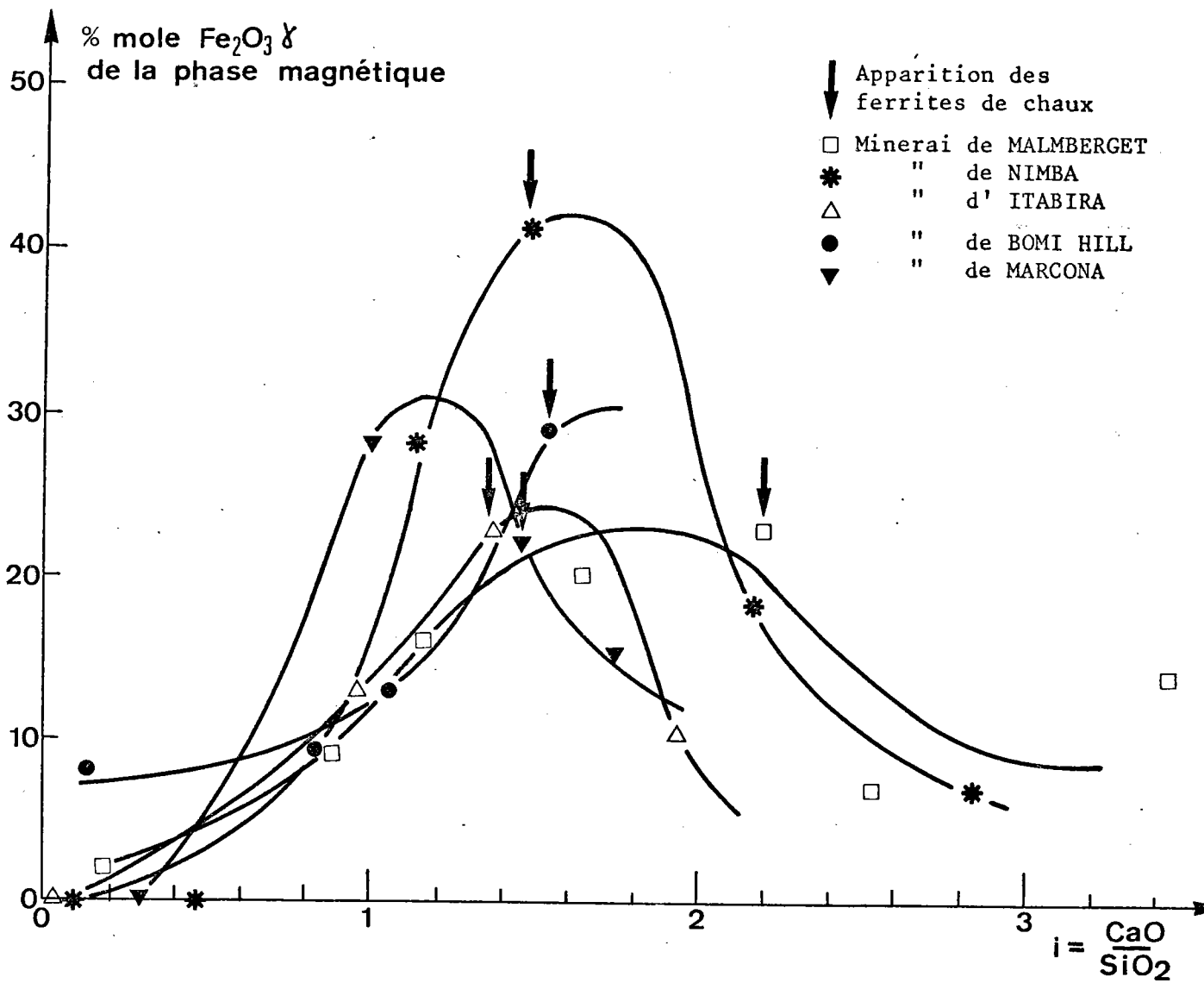


FIGURE V.22 ESTIMATION DES TENEURS EN $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ DE LA MAGNETITE EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE

Le processus d'agglomération et l'observation microscopique montrent qu'une telle microporosité est peu vraisemblable dans le cas de la phase magnétique des agglomérés :

- le processus d'agglomération est différent des conditions expérimentales mettant en évidence une microporosité liée à la réduction de l'hématite. Ces expériences sont effectuées sur des monocristaux avec des pressions d'oxygène très faibles (de l'ordre de 10^{-3} mm Hg). La charge, en cours d'agglomération, est refroidie à l'air, pendant 15 mn environ après le passage du front de flamme ; la pression d'oxygène est alors de l'ordre de 170 mm Hg.

- le faciès de la phase magnétique observée au microscope optique ne présente pas l'aspect craquelé et poreux qui caractérise la magnétite provenant de la réduction directe de l'hématite (15). En outre, nous remarquons de nombreuses figures d'oxydation qui traduisent une diffusion importante de l'oxygène de l'air au cours du refroidissement. L'observation au microscope à balayage (échelle ultramicroscopique) n'a pas montré de différence significative entre la phase magnétique provenant de l'agglomération d'un minerai limonitique de celle provenant d'un minerai à magnétite. Enfin, des mesures de pouvoir réflecteur ont été effectuées en pensant qu'une microporosité, à l'échelle du réseau, pourrait avoir une incidence sur les propriétés optiques du minéral. La fig. V.11 a donné les résultats obtenus sur la phase magnétique d'aggloméré de minerai limonitique non alumineux (Sierra Menera) et sur la phase magnétique d'aggloméré de minerai à magnétite (Malmerget). Nous n'observons pas de différences significatives.

Pour ces différentes raisons, nous attribuerons, dans le calcul, la masse volumique réelle de $5,1 \text{ g/cm}^3$ à la phase magnétique des agglomérés.

CONCLUSION

L'aggloméré est un solide d'aspect scorifié dont la porosité est comprise entre 30 et 50 %. Sa masse volumique réelle varie de 4,5 à 5,0 g/cm³ en fonction de l'indice de basicité et du minerai aggloméré.

L'aggloméré est constitué d'une gangue silicatée et d'une phase cristallisée.

La gangue silicatée est un silico-aluminate de fer et de calcium. Sa teneur en fer est d'environ 8 %. Accidentellement, cette gangue contient des cristaux de fayalite ($2 \text{ FeO} \cdot \text{SiO}_2$) en milieu acide, des cristaux de gehlénite ferrifère ($2 \text{ CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) en milieu autofondant et des silicates de chaux en milieu basique.

La phase cristallisée comprend des grains de minerai de granulométrie supérieure à 4-5 mm qui n'ont pas été assimilés au cours de l'agglomération et des cristallisations nées de l'agglomération. Ces dernières constituent le plus souvent la presque totalité des cristaux de l'aggloméré ; il s'agit de cristaux d'hématite $Fe_2O_3\alpha$, d'une phase magnétique de composition voisine de la magnétite, et de ferrites de chaux, essentiellement le ferrite hémicalcique $2 Fe_2O_3.CaO$.

La magnétite est substituée par les ions Al^{3+} et Mn^{2+} lorsque les teneurs en Al_2O_3 et Mn du minerai sont voisines de 2 à 3 %. On note, en outre, une substitution par l'ion Ca^{2+} en fonction de l'indice de basicité.

Enfin, la magnétite serait oxydée, substituée par la maghémite $Fe_2O_3\gamma$; la teneur en $Fe_2O_3\gamma$, nulle en milieu acide, atteignant un maximum au moment de l'apparition des ferrites de chaux (environ 30 % de la magnétite) puis décroissant en fonction de l'indice de basicité.

Les masses volumiques réelles qui ont été attribuées aux constituants pour le calcul des estimations pondérales sont :

- hématite $\rho = 5,1 \text{ g/cm}^3$
- magnétite $\rho = 5,1 \text{ g/cm}^3$
- ferrites de chaux $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$

CHAPITRE VI

ANALYSE MINÉRALOGIQUE QUANTITATIVE

DES AGGLOMÉRÉS OBTENUS

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	136
VI.1 - EVOLUTION QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS MINÉRALOGIQUES DES AGGLOMERES DES DIFFERENTS MINÉRAIS IMPORTES EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE	136
VI.2 - RAPPORTS ENTRE LE DEGRE D'OXYDATION DE L'AGGLOMERE, LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE ET L'INDICE DE BASICITE	136
VI.3 - RELATION ENTRE L'INDICE DE BASICITE LIE AU MAXIMUM DE TENEUR EN $Fe_2O_3\alpha$ DES AGGLOMERES ET LA TENEUR EN SILICE DES MINÉRAIS AGGLOMERES	145
CONCLUSION	147
TABLEAUX ET FIGURES	
Fig. VI.1 à 4 - Evolution de la composition minéralogique de chacun des agglomérés en fonction de l'indice de basicité	137
Fig. VI.5 - Evolution du degré d'oxydation en fonction de l'indice de basicité	139
Fig. VI.6 - Evolution quantitative des constituants miné- ralogiques principaux des agglomérés en fonction de l'indice de basicité	141
Fig. VI.7 - Agglomérés de minerai de MalMBERGET. Evolution des constituants minéralogiques et du degré d'oxydation en fonction de l'indice de basicité	142
Fig. VI.8 - Evolution des teneurs en hématite déterminées à l'analyseur de textures en fonction de l'indice de basicité	143
Tableau VI.1 - Projections graphiques du début du palier du degré d'oxydation et du maximum de teneur en hématite sur l'axe des abscisses i (indice de basicité)	144
Tableau VI.2 - Maximum de teneur en $Fe_2O_3\alpha$ des différents agglomérés, indice de basicité lié à cette teneur, teneur en SiO_2 de l'aggloméré et du minerai correspondants	145
Fig. VI.9 - Indice de basicité des agglomérés ayant le maximum de teneur en $Fe_2O_3\alpha$ en fonction de la teneur en SiO_2 du minerai	146

INTRODUCTION

Nous allons considérer, dans ce chapitre, l'évolution quantitative des constituants minéralogiques des agglomérés en fonction de l'indice de basicité pour chacun des minerais étudiés.

A partir des résultats obtenus, nous tenterons d'établir, d'une façon générale, un rapport entre le degré d'oxydation de l'aggloméré, la composition minéralogique et l'indice de basicité.

VI.1 - EVOLUTION QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS MINERALOGIQUES DES AGGLOMERES DES DIFFERENTS MINERAIS IMPORTES EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE

Les estimations pondérales calculées à partir des estimations volumiques obtenues à l'aide de l'analyseur de textures ont été données au tableau IV.5.

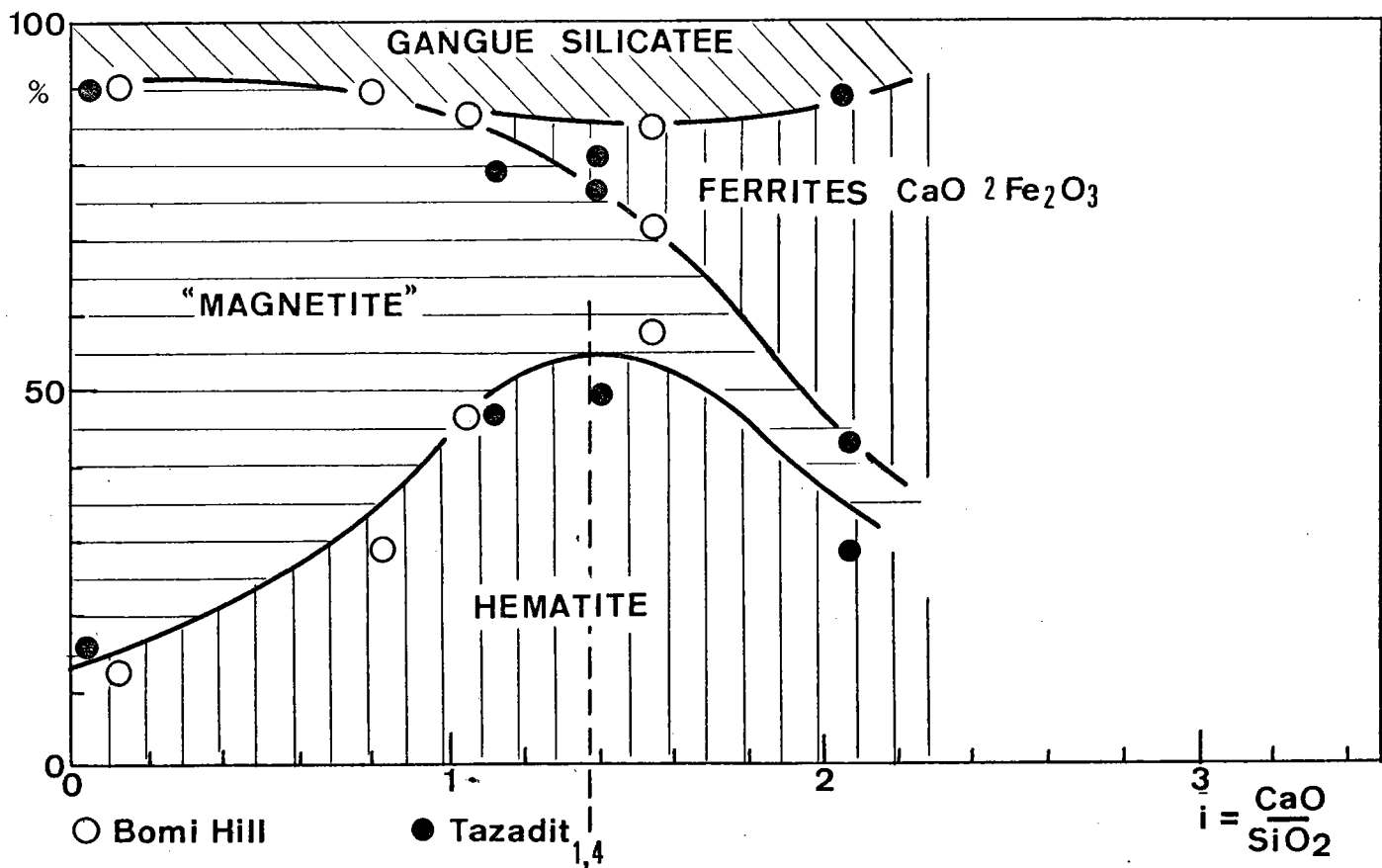
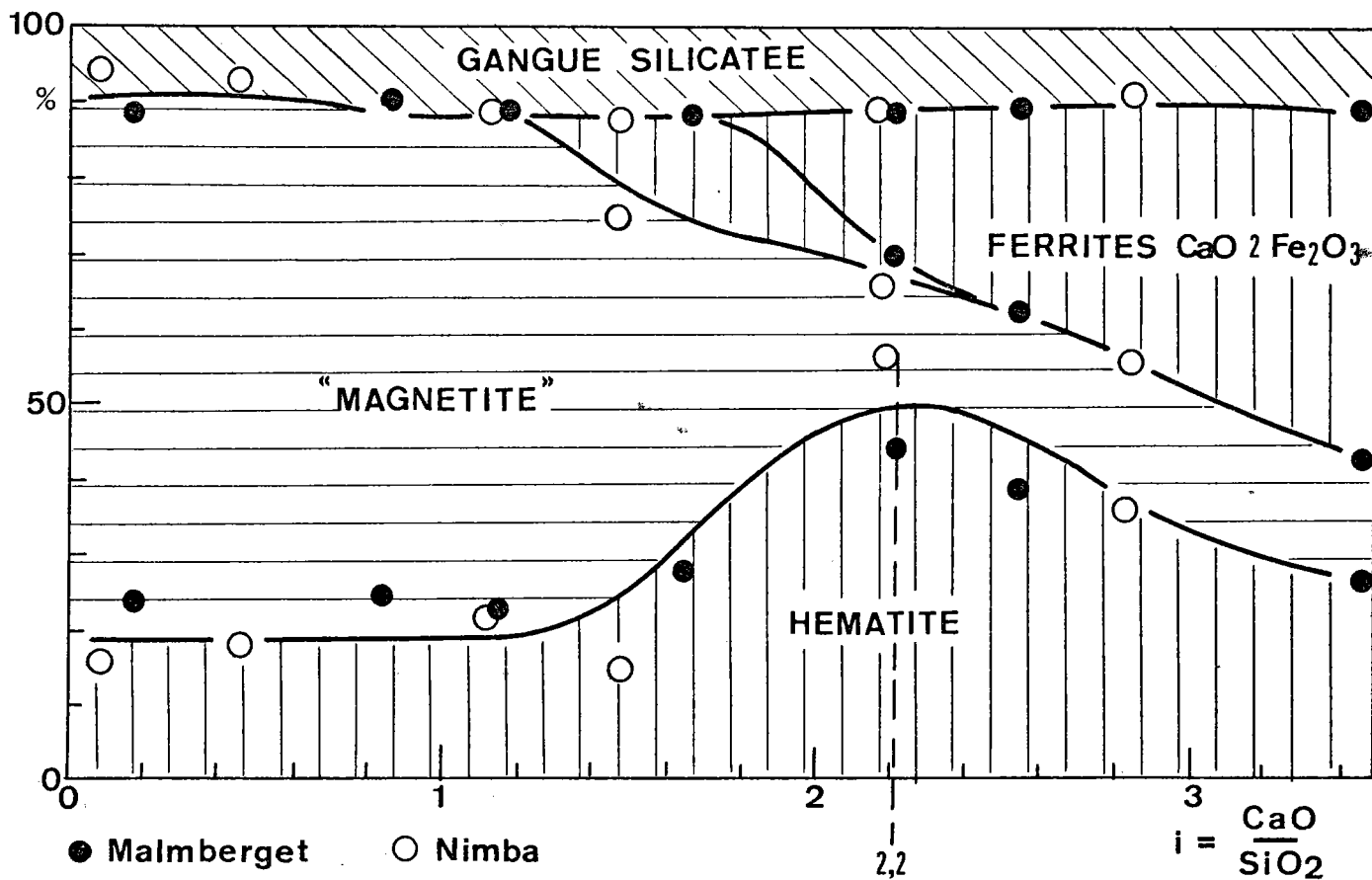
Les fig. VI.1 à VI.4 représentent les résultats groupés mettant en évidence des similitudes de structure. On remarque que la structure des agglomérés de minerais limonitiques (Mano River, Granada) se distingue de celle des autres minerais par une faible teneur en hématite. La teneur maximum atteinte étant d'environ 20 %.

VI.2 - RAPPORTS ENTRE LE DEGRE D'OXYDATION DE L'AGGLOMERE, LA COMPOSITION MINERALOGIQUE ET L'INDICE DE BASICITE

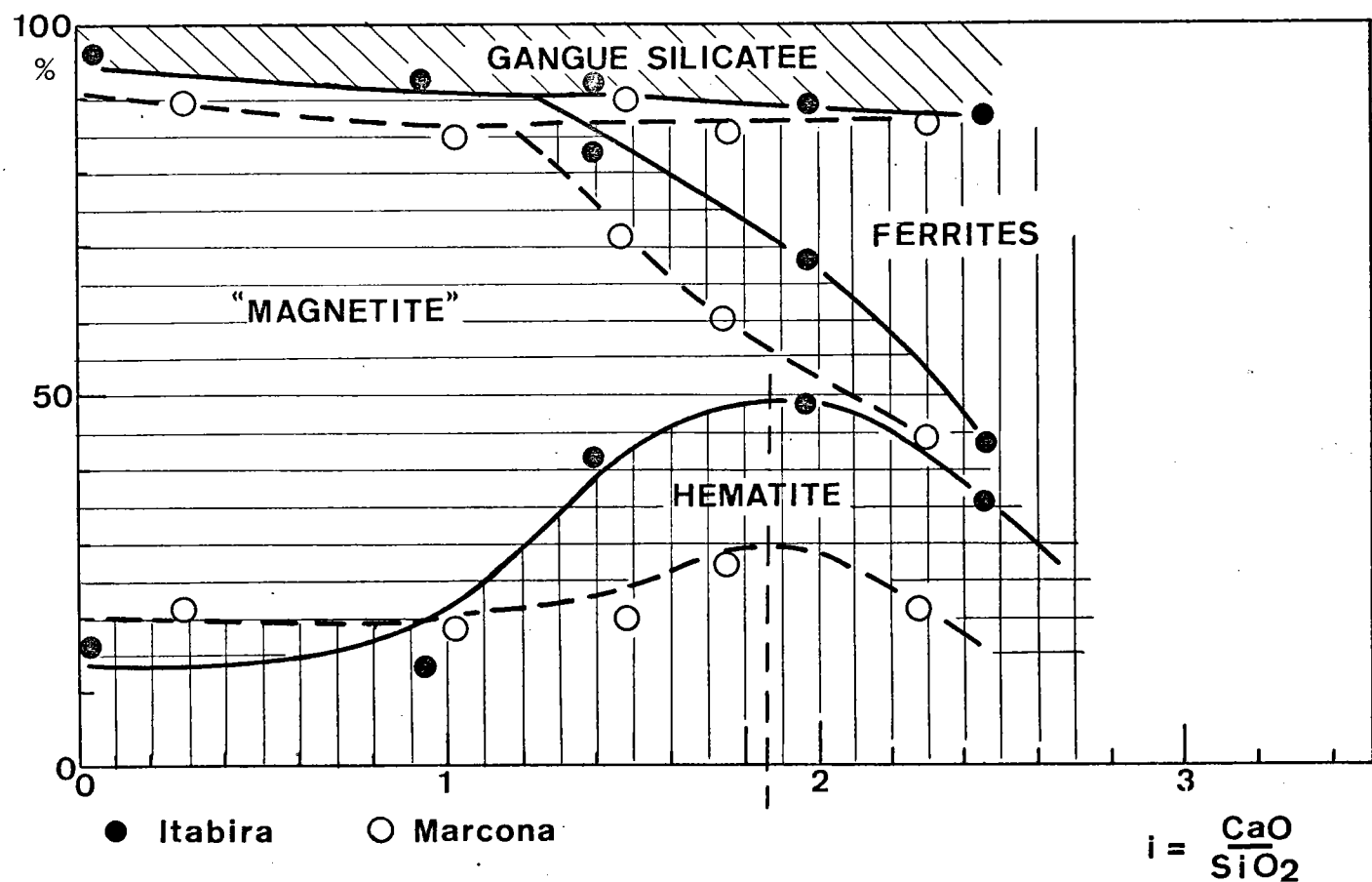
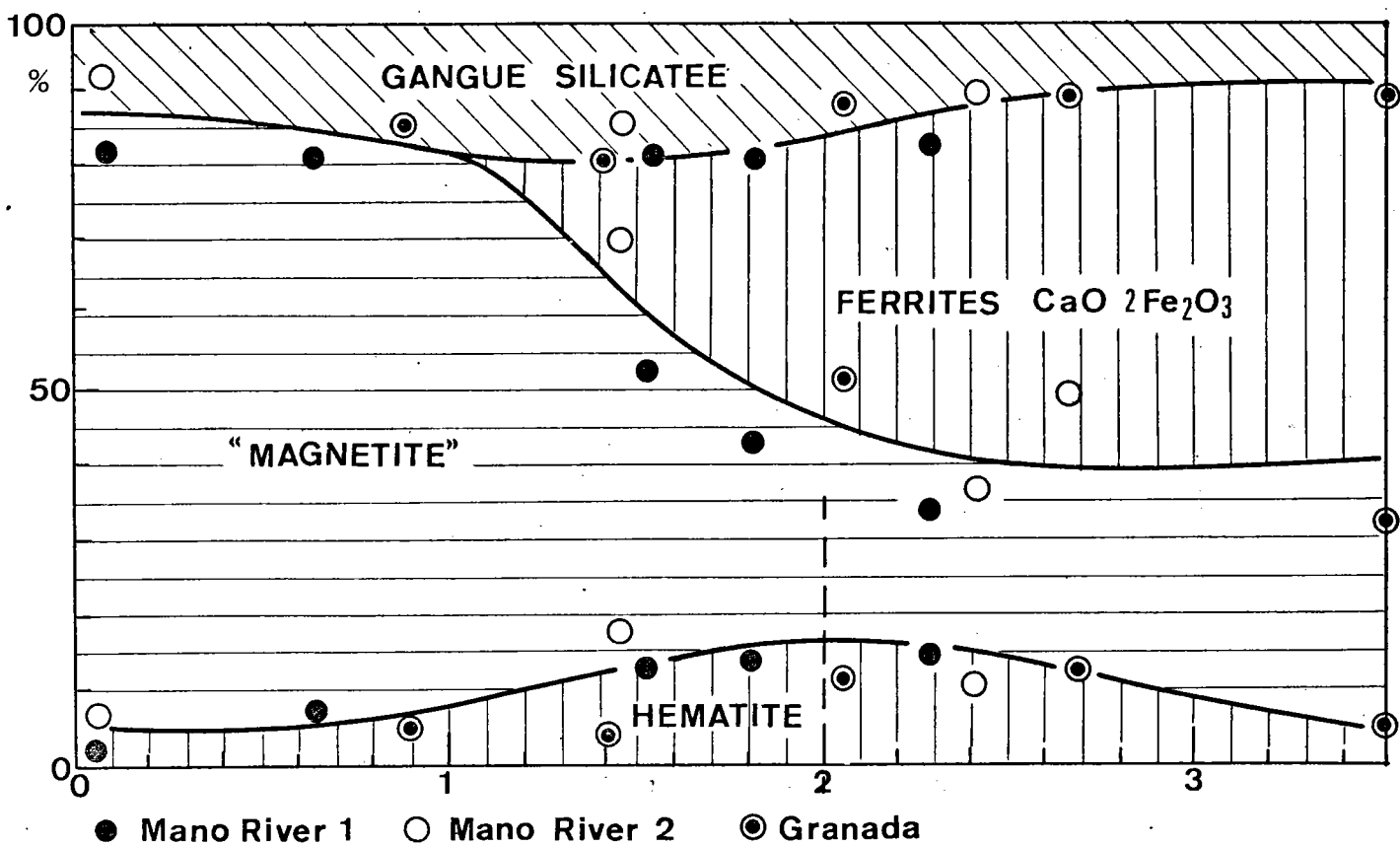
Les degrés d'oxydation $r = \frac{3 \text{ Fet} - \text{Fe}^{2+}}{3 \text{ Fet}}$ ont été donnés au tableau IV.5. La fig. VI.5 montre l'évolution du degré d'oxydation des agglomérés en fonction de l'indice de basicité.

D'une façon générale, le degré d'oxydation r croît en milieu acide puis atteint un palier en milieu basique pour un indice de basicité compris entre 1,5 et 2,5.

L'ordonnée du palier r_p semble en relation avec la nature du minéral.

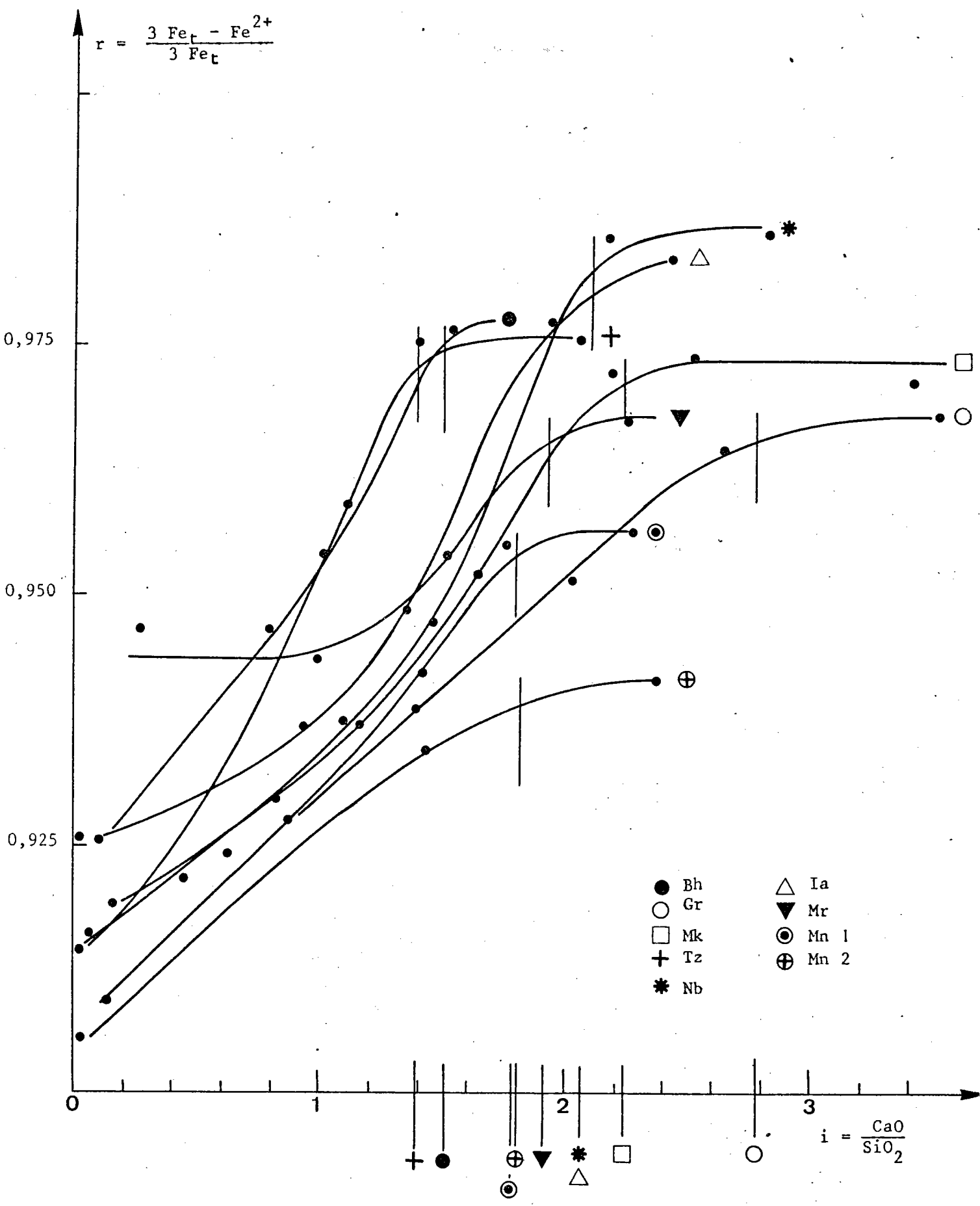


FIGURES VI - 1 et 2 - EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DES AGGLOMERES DE MINERAIS DE MALMBERGET, NIMBA, BOMI-HILL et TAZADIT EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.



FIGURES VI - 3 et 4 - EVOLUTION DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DES AGGLOMERES DE MINERAIS DE MANO-RIVER, GRANADA, ITABIRA et MARCONA EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.

FIGURE VI -5 - EVOLUTION DU DEGRE D'OXYDATION EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.



On peut, en effet, faire les remarques suivantes :

- $0,975 < r_p < 0,985$ pour les agglomérés de minerais à forte teneur en Fe_2O_3 (Bomi Hill, Nimba, Tazadit, Itabira) ;

- $0,970 < r_p < 0,975$ pour les agglomérés de minerais à forte teneur en Fe_3O_4 (Marcona, Malmberget) ;

- $0,940 < r_p < 0,970$ pour les agglomérés de minerais limonitiques (Mano River, Granada).

Le facteur permettant d'expliquer la position de l'abscisse du palier comprise entre les indices 1,5 et 2,5 sera étudié au paragraphe VI.3.

L'évolution des teneurs en magnétite, hématite, ferrites de chaux et gangue silicatée est donnée à la fig. VI.6.

D'une façon générale, on remarque que :

- la teneur en magnétite est comprise entre 60 et 80 % pour un indice de basicité inférieur à 1,0. Cette teneur décroît jusqu'à 20 % pour l'indice $i = 2,0$, puis reste pratiquement constante ;

- la teneur en hématite est inférieure à 20 % jusqu'à l'indice $i = 1,0$, croît jusqu'à l'indice $i = 2,0$, puis décroît. Le maximum atteint à l'indice $i = 2,0$ est compris entre 10 et 20 % pour les agglomérés de minerais limonitiques, entre 30 et 60 % pour les agglomérés des autres minerais ;

- les ferrites de chaux apparaissent à un indice de basicité compris entre 1,2 et 1,7. Leur teneur croît régulièrement en fonction de i pour atteindre un palier voisin de 50 % à l'indice $i = 3,0$;

- la teneur en gangue silicatée est pratiquement constante (10 à 15 %).

Nous avons vu (chapitre I) que des compositions minéralogiques différentes peuvent donner un même degré d'oxydation. Il est maintenant intéressant de comparer l'évolution du degré d'oxydation et l'évolution minéralogique quantitative en fonction de l'indice de basicité.

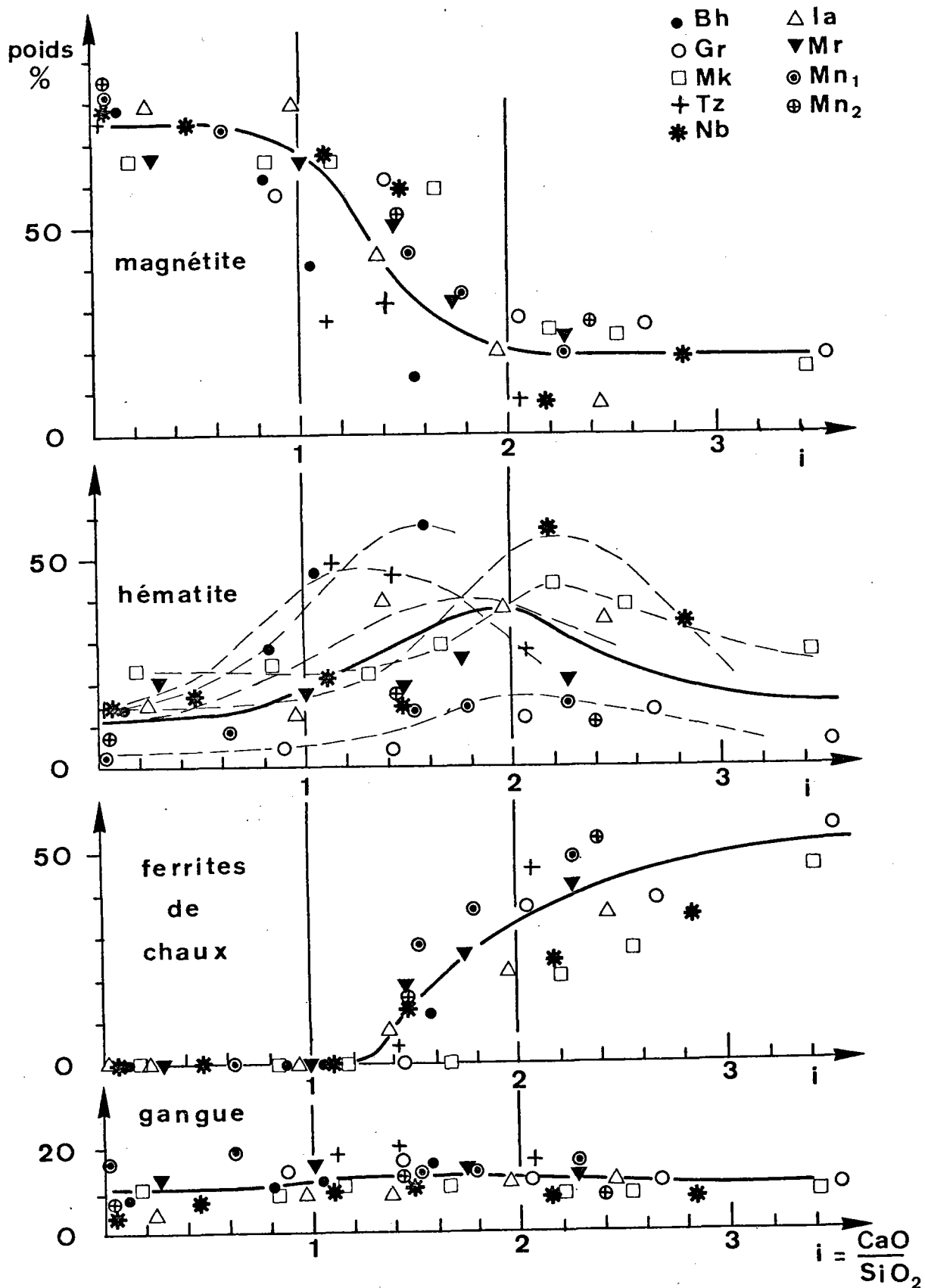
La fig. VI.7 donne cette comparaison dans le cas de l'aggloméré du minerai de Malmberget.

Nous remarquons que le palier atteint par le degré d'oxydation correspond au maximum de teneur en hématite. Il était nécessaire de vérifier cette relation sur l'ensemble des agglomérés.

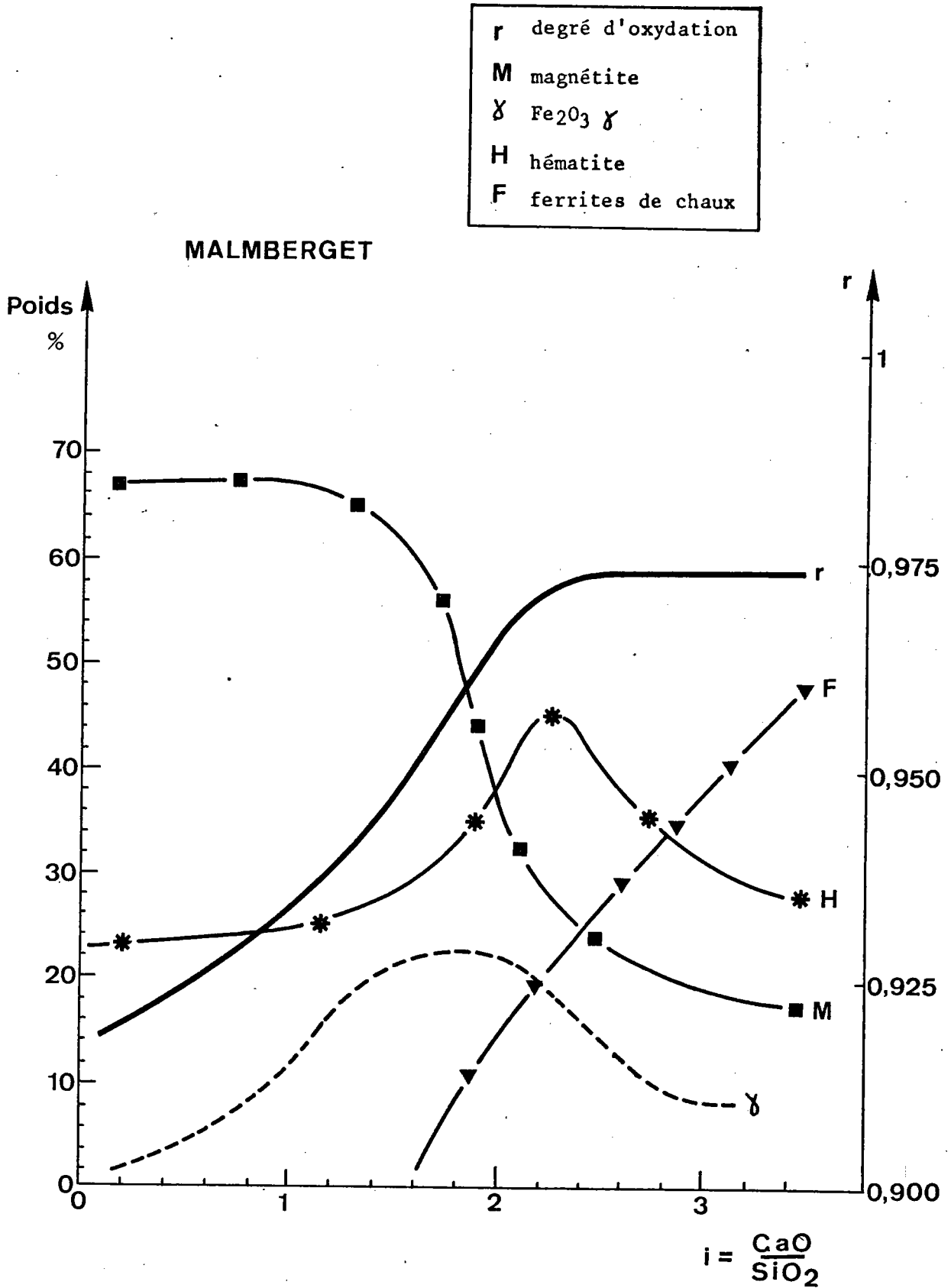
A cette fin :

1°) la fig. VI.8 donne l'évolution des teneurs en hématite des agglomérés en fonction de l'indice de basicité.

FIGURE VI.6 - EVOLUTION QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS MINERALOGIQUES PRINCIPAUX DES AGGLOMERES EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE

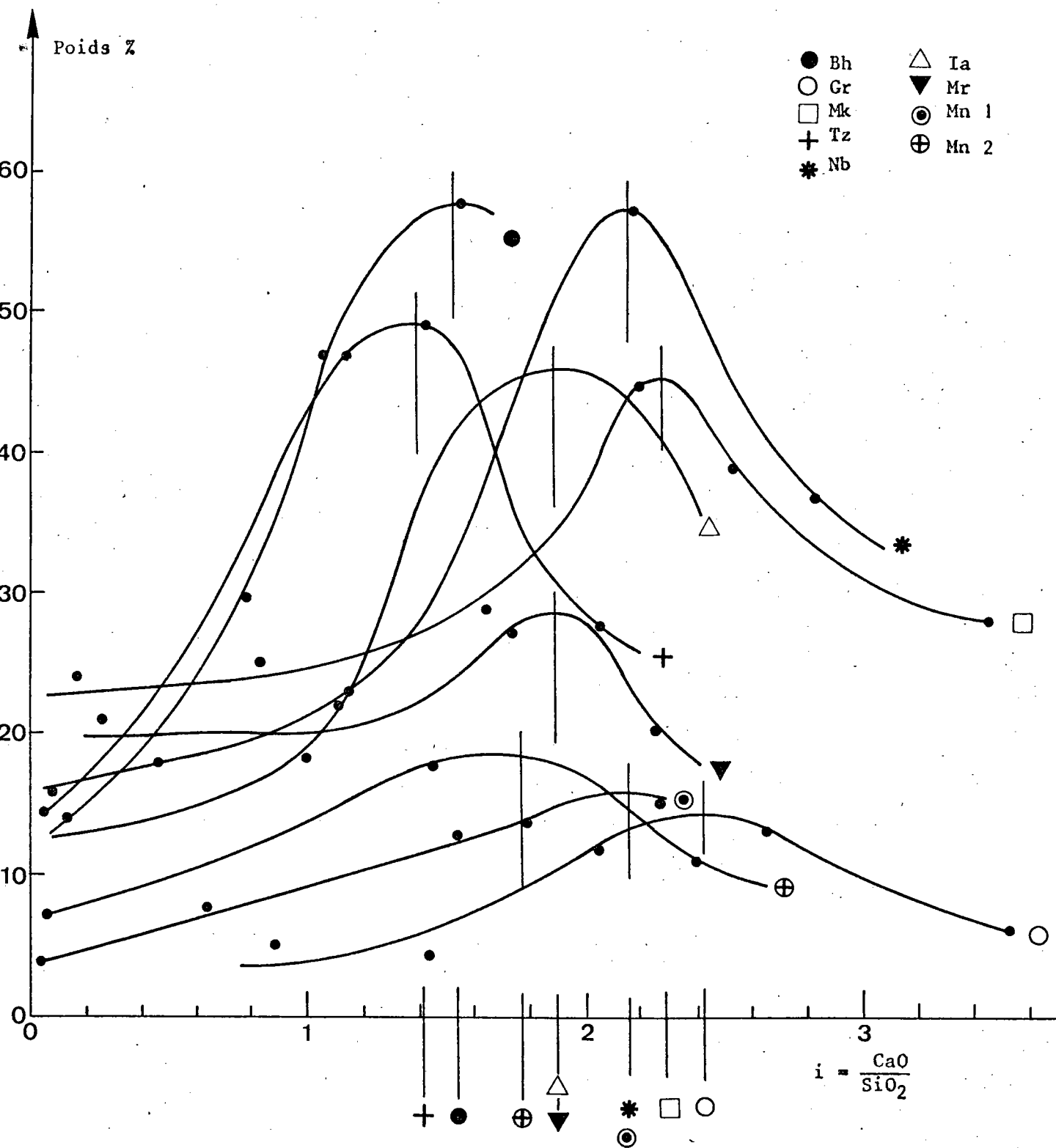


142
 FIGURE VI -7 - AGGLOMERES DE MINERAI DE MALMBERGET.
 EVOLUTION DES CONSTITUANTS MINERALOGIQUES ET DU DEGRE
 D'OXYDATION EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE



N.B. La teneur en Fe₂O₃ γ est exprimée par rapport à la magnétite.

FIGURE VI -8 - EVOLUTION DES TENEURS EN HEMATITE DETERMINEES A L'ANALYSEUR DE TEXTURE EN FONCTION DE L'INDICE DE BASICITE.



2°) Le tableau VI,1 reporte les projections graphiques du début du palier et du maximum de teneur en hémate sur l'axe des abscisses (i).

Agglomérés	●	□	*	○	▼	△	+	⊙	⊕
	Bh	Mk	Nb	Gr	Mr	Ia	Tz	Mn ₁	Mn ₂
Début du palier	1,5	2,2	2,1	2,8	1,9	2,1	1,4	1,8	1,8
Maximum de Fe ₂ O ₃ α	1,5	2,3	2,2	2,4	1,9	1,9	1,4	2,2	1,8

Bh = minerai de BOMI HILL
 Mk = minerai de MALMBERGET
 Nb = minerai de NIMBA
 Gr = minerai de GRANADA

Mr = minerai de MARCONA
 Ia = minerai d'ITABIRA
 Tz = minerai de TAZADIT
 Mn_{1,2} = minerai de MANO RIVER

TABEAU VI .1 PROJECTIONS GRAPHIQUES DU DEBUT DU PALIER DU DEGRE D'OXYDATION ET DU MAXIMUM DE TENEUR EN HEMATITE SUR L'AXE DES ABSCISSES i (indice de basicité).

Ces résultats montrent donc que, d'une façon générale, le palier du degré d'oxydation correspond au maximum de teneur en hémate.

L'apparition des ferrites de chaux précède le palier du degré d'oxydation. Nous avons vu au chapitre V que cette présence correspond au maximum de teneur en Fe₂O₃γ de la magnétite.

La corrélation observée au tableau VI.1 montre enfin que la dispersion des estimations de la teneur en hématite (fig. VI.6) est liée aux minerais agglomérés. Cela réduit l'effet de dispersion dû à l'échantillonnage ; en effet, s'il n'a pas été possible d'attribuer des variances aux estimations pondérales, on peut considérer que le degré d'oxydation calculé à partir des analyses chimiques est effectivement une caractéristique valable.

VI.3 - RELATION ENTRE L'INDICE DE BASICITE LIE AU MAXIMUM DE TENEUR EN $Fe_2O_3\alpha$ DES AGGLOMERES ET LA TENEUR EN SILICE DES MINERAIS AGGLOMERES

L'hématite est le minéral le plus réductible présent dans les agglomérés. C'est aussi un minéral qui diminue la résistance à chaud des agglomérés.

Nous avons vu précédemment que la teneur en $Fe_2O_3\alpha$ des agglomérés, en fonction de l'indice de basicité, passe par un maximum.

Il était donc intéressant de relier l'indice de basicité lié au maximum de teneur en hématite aux caractéristiques des minerais.

Le tableau VI.2 et la fig. VI.9 donnent l'évolution du rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$ lié au maximum de teneur en $Fe_2O_3\alpha$ des agglomérés en fonction de la teneur en silice et du type de minerai aggloméré.

Agglomérés	MK	MR	BH	NB	TZ	IA	GR	MN ₁	MN ₂
Teneur en $Fe_2O_3\alpha$	45	27	58	57	49	48	13	15	11
CaO/SiO ₂	2,20	1,74	1,55	2,18	1,41	1,95	2,67	2,27	2,40
SiO ₂ (aggloméré)	3,3	6,0	6,1	4,2	6,3	4,2	4,5	6,9	6,0
SiO ₂ (minerai)	3,2	5,9	5,9	4,0	6,5	3,9	3,8	6,8	6,0

TABLEAU VI.2 - RELATION ENTRE LE MAXIMUM DE TENEUR EN HEMATITE ET LA TENEUR EN SiO₂ DES AGGLOMERES

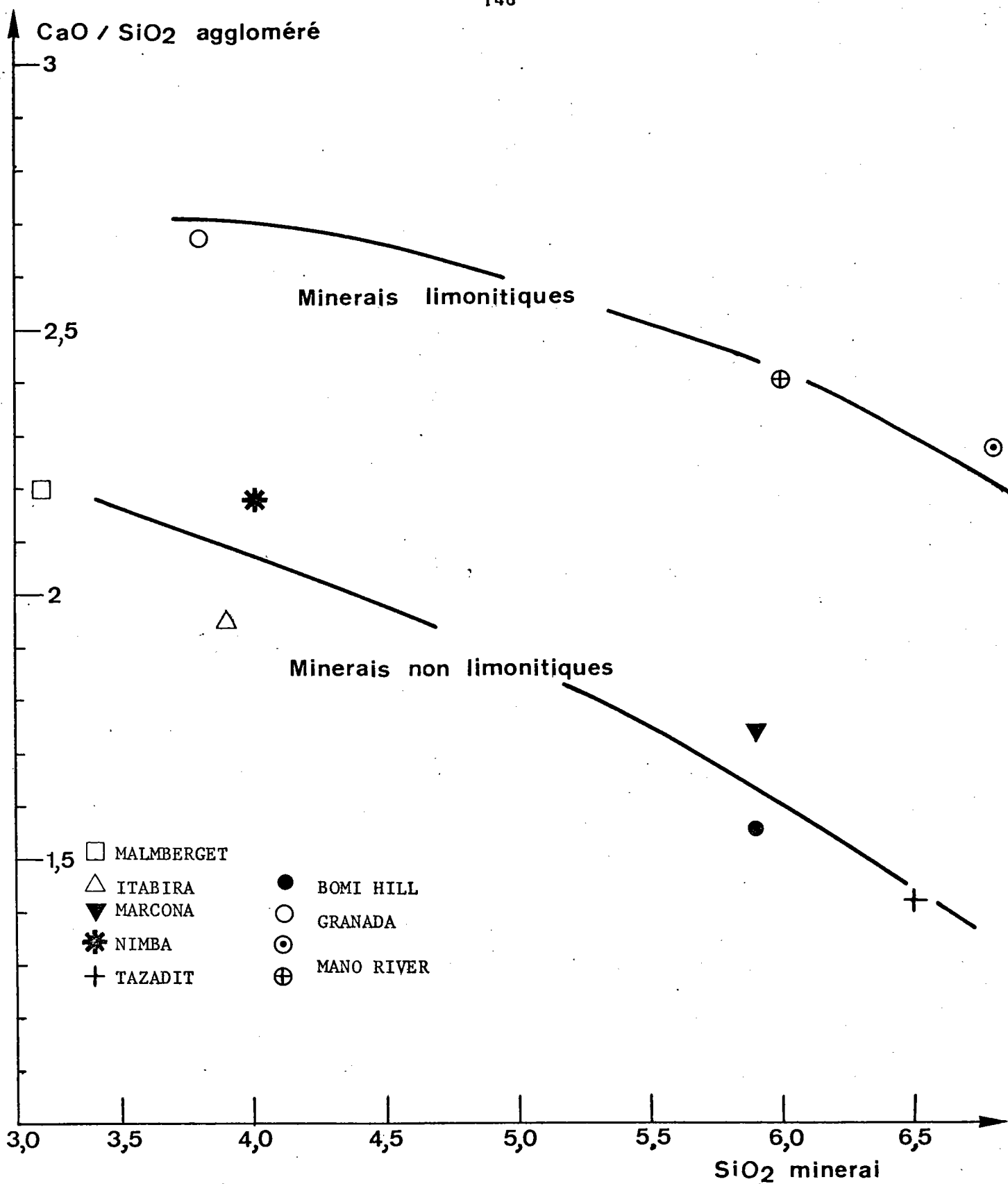


FIGURE VI .9

INDICE DE BASICITE DES AGGLOMERES AYANT LE MAXIMUM DE TENEUR EN Fe₂O₃ EN FONCTION DE LA TENEUR EN SiO₂ DU MINERAL.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats qui précèdent permet d'établir comme suit l'évolution quantitative des phases minéralogiques en fonction de l'indice de basicité :

- la teneur en gangue silicatée est pratiquement constante (10 à 15 %) ;

- la teneur en magnétite est comprise entre 60 et 80 % pour un indice de basicité inférieur à 1,0. Cette teneur décroît jusqu'à 20 % pour l'indice $i = 2,0$, puis reste pratiquement constante ;

- la teneur en hématite est inférieure à 20 % jusqu'à l'indice $i = 1,0$, croît jusqu'à l'indice $i = 2,0$ puis décroît. Le maximum atteint à l'indice $i = 2,0$ est compris entre 10 et 20 % pour les agglomérés de minerais limonitiques, entre 30 et 60 % pour les agglomérés des autres minerais ;

- les ferrites de chaux apparaissent à un indice de basicité compris entre 1,2 et 1,7. Leur teneur croît ensuite régulièrement en fonction de i pour atteindre un palier voisin de 50 % à l'indice $i = 3,0$.

Les estimations quantitatives des phases sont en accord avec l'évolution du degré d'oxydation qui croît en milieu acide pour atteindre un palier en milieu basique. A la pente croissante correspondent une baisse de la teneur en magnétite, une croissance de la teneur en $Fe_2O_3\gamma$ de cette phase et un accroissement de la teneur en hématite. Le palier atteint correspond au maximum de la teneur en hématite et à la présence de ferrites de chaux. Le degré d'oxydation demeure ensuite constant pour un rapport $\frac{2 Fe_2O_3.CaO}{Fe_2O_3\alpha}$ constant, la teneur en magnétite étant elle-même pratiquement constante.

L'indice de basicité lié au maximum de teneur en hématite décroît en fonction de la teneur en SiO_2 du minerai.

Pour une teneur en silice variant de 3,0 à 6,5 %, l'indice décroît de 2,7 à 2,3 pour les minerais limonitiques et de 2,2 à 1,4 pour les minerais non limonitiques.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail a été l'étude qualitative et quantitative des phases minéralogiques présentes dans les agglomérés obtenus avec des pourcentages en castine croissants à partir de divers minerais riches, l'indice de basicité $i = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ variant de 0,1 à 3,5. Ces minerais étaient des minerais à hématite, magnétite, martite, limonite et des minerais contenant en quantités variables ces différents constituants ; ils étaient caractérisés d'une façon générale par une faible teneur en gangue (3 à 7 % de silice).

La connaissance quantitative de la minéralogie des agglomérés a été permise par l'utilisation de l'analyseur de textures, appareil conçu et réalisé à l'IRSID, qui permet en particulier un comptage de phases distinguées par leur pouvoir réflecteur.

D'une façon générale, l'aggloméré est un solide d'aspect scorifié dont la porosité est comprise entre 30 et 50 % ; sa masse volumique réelle varie de 4,5 jusqu'à 5,0 g/cm³ en fonction de l'indice de basicité et de la teneur en SiO₂ du minerai aggloméré.

Les agglomérés sont essentiellement constitués d'hématite (Fe₂O₃α), d'une phase magnétique ayant une structure voisine de la magnétite (Fe₃O₄) et de ferrites de chaux, principalement le ferrite hémicalcique 2 Fe₂O₃.CaO.

L'évolution quantitative de ces phases en fonction de l'indice de basicité a pu être précisée comme suit :

- la teneur en phase magnétique est comprise entre 60 % et 80 % pour un indice de basicité inférieur à 1,0. Cette teneur décroît jusqu'à 20 % pour l'indice $i = 2,0$, puis reste pratiquement constante.

- la teneur en hématite est inférieure à 20 % jusqu'à l'indice $i = 1,0$, croît jusqu'à l'indice $i = 2,0$, puis décroît. Le maximum atteint à l'indice $i = 2,0$ est compris entre 10 et 20 % pour les agglomérés de minerais limonitiques, entre 30 et 60 % pour les agglomérés des autres minerais.

- les ferrites de chaux apparaissent à un indice de basicité compris entre 1,2 et 1,7. Leur teneur croît régulièrement en fonction de i pour atteindre un palier voisin de 50 % à l'indice $i = 3,0$.

Une attention particulière a été portée à l'étude de la phase magnétique. Cette phase est substituée par les ions Al³⁺ et Mn²⁺ lorsque les teneurs en alumine et manganèse sont supérieures à 2 et 3 %. En outre, on note une substitution par l'ion Ca²⁺ en fonction de l'indice de basicité.

Enfin, l'examen de l'aimantation à saturation des agglomérés et de leur teneur en fer ferreux amène à penser que la magnétite est oxydée, tout en conservant une susceptibilité voisine de celle de la magnétite stoechiométrique. L'hypothèse d'une solution solide magnétite-maghémite ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$) permet d'expliquer ce phénomène.

L'étude présente montre que la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, nulle en milieu acide, atteint un maximum au moment de l'apparition des ferrites de chaux (environ 30 % de la phase magnétique) puis décroît lorsque la basicité augmente au delà de ce seuil. La présence de maghémite est importante en raison de l'incidence que ce minéral peut avoir sur la réductibilité de la phase magnétique des agglomérés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BOUCRAUT (M.) - ROCHAS (R.)
 Mécanisme de l'agglomération sur grille
 Revue de l'Industrie Minérale - septembre 1968

- 2 - MEUNIER (J.)
 Gazéification et oxydation des combustibles
 Masson et Cie Editeurs - 1958

- 3 - WEGMAN (E.F.)
 Mécanisme de formation de l'aggloméré - Extrait de l'Agglomération
 Metallurgizdat, Moscou 1963
 IRSID - T. 2293 - Novembre 1963

- 4 - SMIT (J.) - WIJU (H.P.J.)
 Les ferrites - Les propriétés physiques des oxydes ferrimagnétiques
 en relation avec leurs applications techniques
 Bibliothèque Technique Philips - Dunod Editeur - 1961 - p. 146-169

- 5 - COLLONGUES (R.)
 Contribution à l'étude des propriétés et des modes de décomposition
 de la phase protoxyde de Fer. Etude de la solution solide Fe_3O_4 -
 $Fe_2O_3\gamma$
 Thèse Paris 1957
 Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air
 Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique
 p. 62 à 68

 Contribution à l'étude des transformations ordre-désordre dans le cas
 des oxydes de fer et des ferrites
 Thèse Paris 1960 par I. BEHAR
 Chartres Imprimerie Durand, p. 12 à 19

- 6 - BLEIFUSS (R.L.)
 The Swelling of Pellets during Reduction
 Reprinted from Progress Report n° 19 - Mines Experiment Station
 University of Minnesota - January 1, 1970, p. 40

- 7 - SERRA (J.)
 Buts et réalisation de l'analyseur de textures
 Extrait de la "Revue de l'Industrie Minérale" - Vol. 49 -
 Septembre 1967, n° 9

- 8 - HAAS (A.) - MATHERON (G.) - SERRA (J.)
Morphologie mathématique et granulométries en place
Annales des Mines - Décembre 1967 - XI - 741
- 9 - KOJIRO KOJIMA - KYOICHI NAGANO - TADAHIRO INAZUMI - KOICHI SHINADA
Transactions ISIJ, Vol. 9, 1969, p. 324
Synthesis of Calcium Ferrites and Their Properties
- 10 - Standard Methods for Identifying the Microstructures of Iron
Ore Sinters and Pellets
By the 54 th (Iron-making) Committee, Japan Society for the Promotion
of Science
Transactions ISIJ, Vol. 7, 1967, p. 126 à 133
- 11 - NURSE (R.W.) - MIDGLEY (H.G.)
Studies on the Melilite Solid Solutions
Journal of the Iron and Steel Institute - June 1953 - p. 121
- 12 - MAZANEK (E.) - JASIENSKA (S.)
Properties of self-fluxing sinters of basicity 1,0-3,5
Journal of The Iron and Steel Institute, November 1968, p.1104-1105
- 13 - RIGBY (G.R.)
The thin section mineralogy of ceramic materials
- 14 - Dr. RAMDOHR (P.)
The Ore Minerals and their intergrowths
Pergamon Press, 1969, p. 920
- 15 - EDSTRÖM - Mécanisme de réduction des oxydes de fer
Journal of the Iron and Steel Institute, November 1953, p. 299
- 16 - BEAULIEU (C.E.)
Contribution à l'étude du mécanisme de réduction de l'hématite
Département de Mines et Métallurgie, Faculté des Sciences
Université Laval, Québec, 10
- 17 - CLAUDINON (J.) - HEIZMANN (J.J.) - BARO (R.)
Mémoires Sc. Rev. Métallurgie, LXIV, n° 5, (1967), 423-427

18 - LECOMTE (P.)

L'agglomération et les caractéristiques des agglomérés
C.I.T. n° 3, 1972

19 - GUILLAUD (C.) - MICHEL (A.)

Propriétés magnétiques des magnétites substituées par les ions Al^{3+}
en relation avec leur structure
Le Journal de Physique et le Radium
Tome 12, 65, (1951)

PICKART (S.J.) - TURNOCK (A.C.)

Magnetic properties of solid solutions of Fe_3O_4 and $FeAl_2O_4$
Journal Phys. Chem. Solids
Pergamon Press 1959, vol. 10, pp. 229-241

ANNEXES

	<u>Pages</u>
I - MINERALOGIE DES MINERAIS FINS UTILISES EN AGGLOMERATION	154
II - PLANCHES MICROGRAPHIQUES	195
III - CALCULS DIVERS	217
IV - ECHANTILLONNAGE ET VARIANCES D'ESTIMATION	224

o00o

ANNEXE I

MINERALOGIE DES MINERAIS FINS

UTILISES EN AGGLOMERATION

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
I.1 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE MALMBERGET	159
I.2 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI DE MARCONA	159
I.2.1 - Observation d'une surface polie de minerai fin	159
I.2.2 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	159
I.2.3 - Résultats des séparations de phases effectuées sur l'échantillon prélevé en trémie	159
I.2.4 - Observation des produits de séparations de phases	163
I.2.5 - Bilan minéralogique	163
I.2.6 - Conclusion	165
I.3 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE BOMI HILL	166
I.3.1 - Observation	166
I.3.2 - Résultats de séparation magnétique	166
I.3.3 - Observation d'une surface polie effectuée sur des grains de la fraction magnétique	166
I.3.4 - Relation entre la teneur en phosphore et le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ des tranches granulométriques supérieures du minerai	168
I.3.5 - Détermination des cristallisations en baguettes	169
I.3.6 - Bilan minéralogique	169
I.3.7 - Conclusion	171
I.4 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE NIMBA	171
I.4.1 - Description	171
I.4.2 - Observation d'une surface polie	171
I.4.3 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	171
I.4.4 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense	171
I.4.5 - Observations binoculaires	175
I.4.6 - Analyse thermique différentielle de la tranche < 0,05 mm	175
I.4.7 - Bilan minéralogique	175
I.4.8 - Conclusion	177
I.5 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE TAZADIT	177
I.5.1 - Observation d'une surface polie	177
I.5.2 - Etude du minerai de granulométrie < 50 μ	177
I.5.3 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	178
I.5.4 - Résultats de séparation magnétique et gravimétrique	178
I.5.5 - Conclusion - Bilan minéralogique	182

	<u>Pages</u>
I.6 - MINERAI FIN D'ITABIRA	183
I.7 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE GRANADA	183
I.7.1 - Observation	183
I.7.2 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	184
I.7.3 - Résultats de séparation de phases effectuées sur l'échantillon prélevé en trémie	185
I.7.4 - Observation des fractions de densité supérieure et inférieure à 2,8	187
I.7.5 - Détermination de la phase carbonatée de densité > 2,8	187
I.7.6 - Conclusion - Bilan minéralogique	187
I.8 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE MANO RIVER	187
I.8.1 - Description	188
I.8.2 - Observation d'une surface polie	188
I.8.3 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique et gravimétrique	188
I.8.4 - Observations binoculaires	191
I.8.5 - Etude du minerai < 50 μ et de la phase goëthite-limonite	191
I.8.6 - Bilan minéralogique	192
I.8.7 - Conclusion	193
 TABLEAUX ET FIGURES	
Tableau AI.1 - Minerai de Marcona : Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	160
Tableau AI.2 - Minerai de Marcona : Résultats des séparations de phases	161
Figure AI.1 - Minerai de Marcona : Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense	162
Figure AI.2 - Minerai de Marcona : Corrélacion entre le Fe ²⁺ calculé à partir de l'indice Forrer des concentrés de séparation magnétique et le Fe ²⁺ total dosé	164
Figure AI.3 - Minerai de Marcona : Comparaison de la somme : fraction < 2,8 + SiO ₂ liée à la fraction > 2,8 avec la silice totale dosée	165
Tableau AI.4 - <u>Minerai fin de Bomí Hill</u> : Produits de séparation magnétique	167
Tableau AI.5 - Analyse chimique du concentré de séparation magnétique	167
Tableau AI.6 - Analyse chimique du rejet de séparation magnétique	167

Tableau AI.7 - Reconstitués - Comparaison avec le reconstitué du minerai échantillonné	167
Tableau AI.8 - Comparaison des rapports $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ de différents produits avec leur teneur en phosphore	168
Tableau AI.9 - Analyse chimique des produits de séparation en liqueur dense du rejet de séparation magnétique	169
Tableau AI.10 - <u>Minerai fin de Nimba</u> : Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	172
Tableau AI.11 - Résultats de séparation magnétique et de séparation en liqueur dense	173
Figure AI.3 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense	174
Tableau AI.12 - Comparaison du Fe^{2+} calculé à partir de l'indice Forrer du concentré de séparation magnétique avec le Fe^{2+} total dosé	176
Tableau AI.13 - Comparaison de la somme : fraction $< 2,8 + \text{SiO}_2$ liée à la fraction $> 2,8$ avec la silice totale dosée	176
Tableau AI.14 - <u>Minerai fin de Tazadit</u> : Comparaison de l'analyse chimique du minerai $< 50 \mu$ du lot échantillonné et du lot prélevé en trémie	177
Tableau AI.15 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	178
Tableau AI.16 - Résultats de séparation magnétique et gravimétrique	179
Tableau AI.17 - Teneur en fer de la fraction magnétique par tranches granulométriques	180
Figure AI.4 - Représentation graphique de la séparation magnétique suivie d'une séparation gravimétrique	180
Tableau AI.18 - Comparaison du Fe^{2+} calculé à partir de l'indice Forrer du concentré de séparation magnétique avec le Fe^{2+} du produit avant séparation magnétique	180
Tableau AI.19 - Comparaison de la somme : fraction $< 2,8 + \text{SiO}_2$ liée à la fraction $> 2,8$ avec le dosage en SiO_2 du produit avant séparation de phases	181
Tableau AI.20 - Bilan minéralogique calculé dans le cadre de deux hypothèses : 1°) L'alumine est entièrement contenue dans la kaolinite 2°) L'alumine est entièrement contenue dans la goéthite-limonite	182

Tableau AI.21 - <u>Minerai fin de Granada</u> : Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie	184
Tableau AI.22 - Résultats de séparation de phases effectuées sur l'échantillon prélevé en trémie	185
Figure AI.5 - Représentation graphique des résultats de séparation magnétique et gravimétrique	186
Tableau AI.23 - <u>Minerai fin de Mano River</u> : Résultats de la séparation magnétique suivie d'une séparation gravimétrique	189
Figure AI.6 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense	190
Tableau AI.24 - Teneur en fer de la fraction magnétique par tranches granulométriques	188
Tableau AI.25 - Analyses chimiques de la fraction < 50 μ et de la phase goethite-limonite	191
Tableau AI.26 - Comparaison de la somme : fraction < 2,8 + SiO ₂ liée à la fraction > 2,8 avec la silice totale dosée	192
Tableau AI.27 - Bilan minéralogique	194

I.1 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE MALMBERGET

Ce minerai montre, à l'observation microscopique en surface polie, essentiellement de la magnétite. Accidentellement, cette magnétite est très faiblement martitisée.

L'observation au binoculaire montre, outre les grains de minerai, du quartz et quelques silicates (micas, minéraux verts). Les grains de minerai sont quelquefois légèrement altérés en goethite-limonite.

Le paramètre cristallin de la magnétite est de 8,389 Å. Le paramètre de référence est de 8,386 Å. On peut donc considérer que cette magnétite n'est pratiquement pas substituée.

Le calcul minéralogique effectué en attribuant le Fe^{2+} à la magnétite et l'eau de constitution à la goethite donne :

- magnétite : 93 %
- Fe_2O_3 liée à la magnétite : 1 %
- goethite-limonite : 1 %
- quartz, silicates : 5 %

I.2 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI DE MARCONA

L'étude a été faite sur un lot différent de celui analysé au chap. III.

I.2.1 - Observation d'une surface polie de minerai fin

L'observation d'une surface polie de minerai montre la présence de magnétite faiblement martitisée, d'hématite souvent altérée en goethite-limonite, de quartz, pyrite, carbonates marmorisés et de silicates verts.

I.2.2 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie (voir tableau AI.1, page suivante)

I.2.3 - Résultats des séparations de phases effectuées sur l'échantillon prélevé en trémie

Les résultats sont donnés au tableau AI.2. Les I.F. et SiO_2 pondérés sont les valeurs exprimées par rapport à la tranche granulométrique.

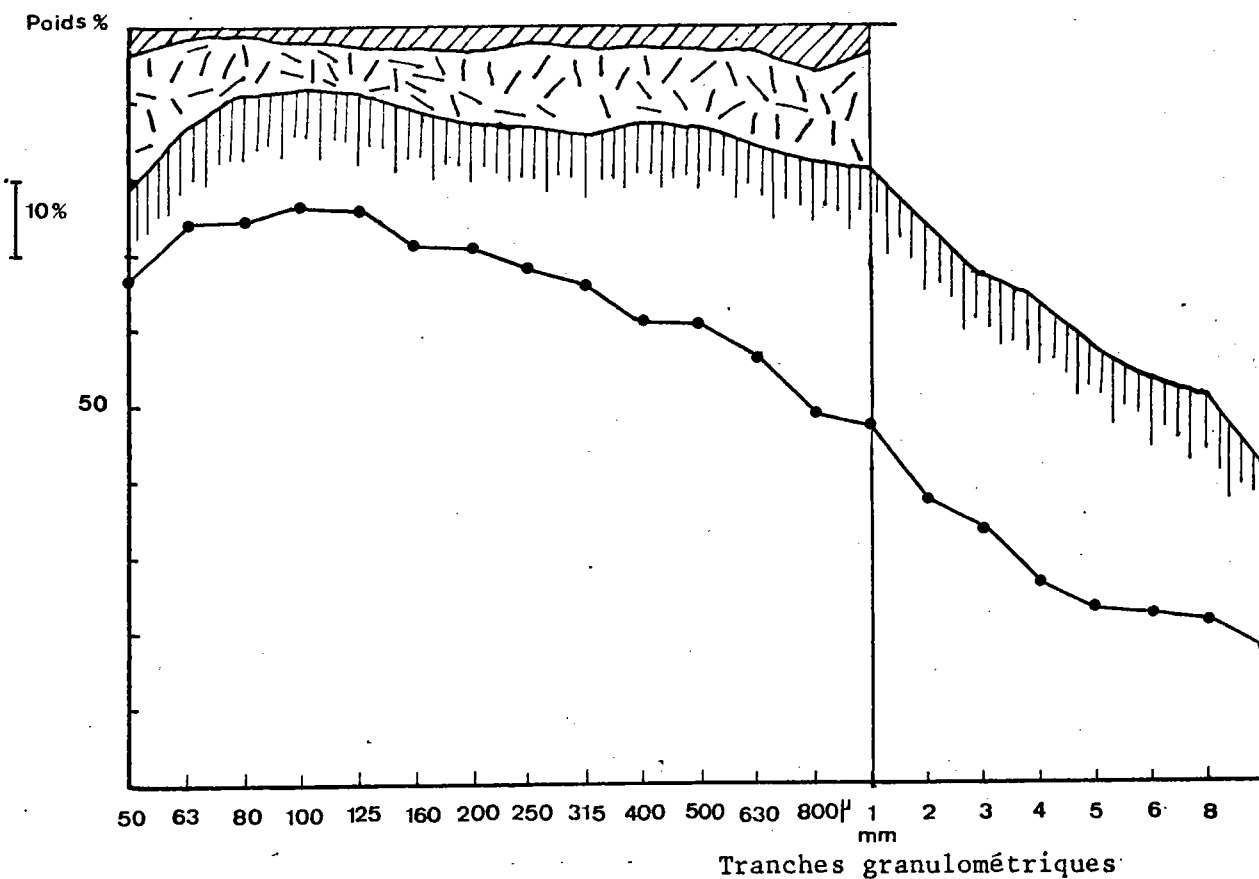
La représentation graphique des résultats est donnée à la fig. AI.1.

TABLEAU AI.1

Tranches granulométriques	Poids %	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P	Mn
> 8 mm	2,3	55,2	3,5	8,40	1,76	2,05	1,64	0,07	0,06	0,19
8 - 5	8,3	60,3	7,8	6,40	0,78	1,10	1,75	0,06	0,05	0,06
5 - 3	8,3	58,4	6,4	8,10	0,90	1,30	2,02	0,07	0,06	0,05
3 - 1	18,5	60,5	9,8	6,95	0,83	1,20	1,96	0,07	0,06	0,11
1 - 0,5	13,4	61,0	13,8	5,85	0,88	1,00	1,91	0,06	0,05	0,07
0,5 - 0,2	15,7	63,9	16,4	4,00	0,65	0,75	1,34	0,06	0,04	0,05
0,2 - 0,05	23,9	66,8	18,0	2,60	0,48	0,55	0,91	0,06	0,04	0,04
< 0,05	9,6	52,5	12,0	13,25	1,26	1,70	4,75	0,07	0,10	0,07
Reconstitué	100,0	61,5	13,0	5,99	0,79	1,01	1,85	0,06	0,05	0,07

TABLEAU AI.2

Tranches granulométriques	Poids %		CONCENTRE DE SEPARATION MAGNETIQUE				REJET DE SEPARATION MAGNETIQUE					Total		CHIMIE		
			Poids %	I.F.	I.F. pondéré	Fe ²⁺ calculé	Poids%	> 2,8		< 2,8		> 2,8 + < 2,8	1 + 2	Fe ²⁺	SiO ₂	
								Poids	SiO ₂ %							SiO ₂ %
> 10 mm	0,6	2,3	27,3	45,4	16,5	4,0	72,7			pondé- ré				100,0	3,5	8,40
10-8	1,7		41,4	43,1			58,6						100,0			
8-6	3,7	8,3	51,6	40,0	21,9	5,3	48,4						100,0	7,8	6,40	
6-5	4,6		53,5	43,0			46,5				100,0					
5-4	3,9	8,2	57,9	40,6	23,5	5,7	42,1						100,0	6,4	8,10	
4-3	4,3		63,4	41,8			36,6				100,0					
3-2	5,7	18,5	65,7	53,1	36,9	8,9	34,3						100,0	9,8	6,95	
2-1	12,8		74,3	51,1			25,7				100,0					
1-800	5,7	13,4	81,8	58,6	50,0	12,1	18,2	14,3	5,5	0,8	3,9	4,3	18,2	100,0	13,8	5,85
0,800-0,630	4,5		82,5	60,0			17,5	12,2	5,5		5,3		17,5	100,0		
0,630-0,500	3,2		84,3	66,4			15,7	12,0	6,3		3,7		100,0			
0,500-0,400	4,5	15,7	86,3	70,7	63,8	15,4	13,7	10,3	6,1	1,7	3,4	3,0	100,0	16,4	4,00	
0,400-0,315	3,7		86,9	71,3			13,1	10,1	5,5		3,0		100,0			
0,315-0,250	4,7		85,5	76,0			14,5	11,4	5,5		3,1		100,0			
0,250-0,200	2,8		86,9	78,7			13,1	10,6	4,7		2,5		100,0			
0,200-0,160	4,7	24,0	87,1	80,8	73,3	17,7	12,9	9,9	4,5	0,6	3,0	2,0	12,9	100,0	18,0	2,60
0,160-0,125	5,5		88,7	80,5			11,3	8,9	6,2		2,4		11,3	100,0		
0,125-0,100	5,4		90,2	84,2			9,8	8,1	6,4		1,7		9,8	100,0		
0,100-0,080	2,9		92,2	82,7			7,8	6,1	5,8		1,7		7,8	100,0		
0,080-0,063	3,6		90,3	82,8			9,7	8,3	8,1		1,4		9,7	100,0		
0,063-0,050	1,9		88,0	84,8			12,0	10,6	8,2		1,4		12,0	100,0		
< 0,050	9,6	9,6	79,9				20,1						100,0			
Reconstitué	100,0															







-  Concentré de séparation magnétique.
-  Fraction > 2,8 du rejet de séparation magnétique.
-  Fraction < 2,8 du rejet de séparation magnétique.
-  Indice Forrer.

FIGURE AI.1 - MINERAI FIN DE MARCONA. REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DEFINIE PAR SEPARATION MAGNETIQUE SUIVIE D'UNE SEPARATION EN LIQUEUR DENSE.

1.2.4 - Observation des produits de séparations de phases

L'observation binoculaire du concentré de séparation magnétique montre que les grains ferromagnétiques sont bien libérés au-dessous de 500 μ .

L'observation en surface polie a montré que ces grains sont des cristaux de magnétite faiblement martitisée.

Les fractions de densité $> 2,8$ du rejet de séparation magnétique contiennent de l'hématite plus ou moins altérée en goethite-limonite, des minéraux métamorphiques et de la pyrite.

Les fractions de densité $< 2,8$ sont constituées de quartz et de minéraux verts de type serpentine.

1.2.5 - Bilan minéralogique

Un bilan minéralogique précis donnant les proportions de martite, magnétite, hématite, goethite-limonite, quartz, silicates, carbonates, sulfures est pratiquement impossible à définir. En effet :

- le Fe_2O_3 est contenu à la fois dans la martite et l'hématite. L'observation a montré que la phase magnétique est constituée de magnétite faiblement martitisée ; ceci est confirmé par le faible écart phase magnétique-indice Forrer de la fig. AI.1, mais il est très vraisemblable que cet écart soit également dû à des mixtes martite-hématite et à de l'hématite entraînée lors de la séparation magnétique ;

- l'eau de constitution est liée à la phase goethite-limonite et aux silicates. Il est donc nécessaire de connaître le degré d'hydratation de la phase goethite-limonite et les variétés de silicates observés.

Cependant, un bilan minéralogique approché au niveau de l'estimation en oxydes, hydrates et sulfures de fer peut être établi. En effet :

- la corrélation (fig. AI.2) entre le Fe^{2+} calculé à partir de l'indice Forrer et le Fe^{2+} dosé montre que le fer ferreux est essentiellement attribuable au Fe_3O_4 .

Le fait que le Fe^{2+} calculé est systématiquement sous-estimé est dû, en grande partie, à la présence de pyrite FeS_2 .

- la quantité de goethite-limonite observée est relativement importante. On peut donc considérer que l'eau de constitution liée aux silicates est négligeable par rapport à l'eau liée à la phase goethite-limonite.

- le tableau AI.3 compare le total : fraction $< 2,8$ + SiO_2 liée à la fraction $> 2,8$ avec la silice totale dosée. La corrélation montre que la quantité de silicates est négligeable.

MARCONA

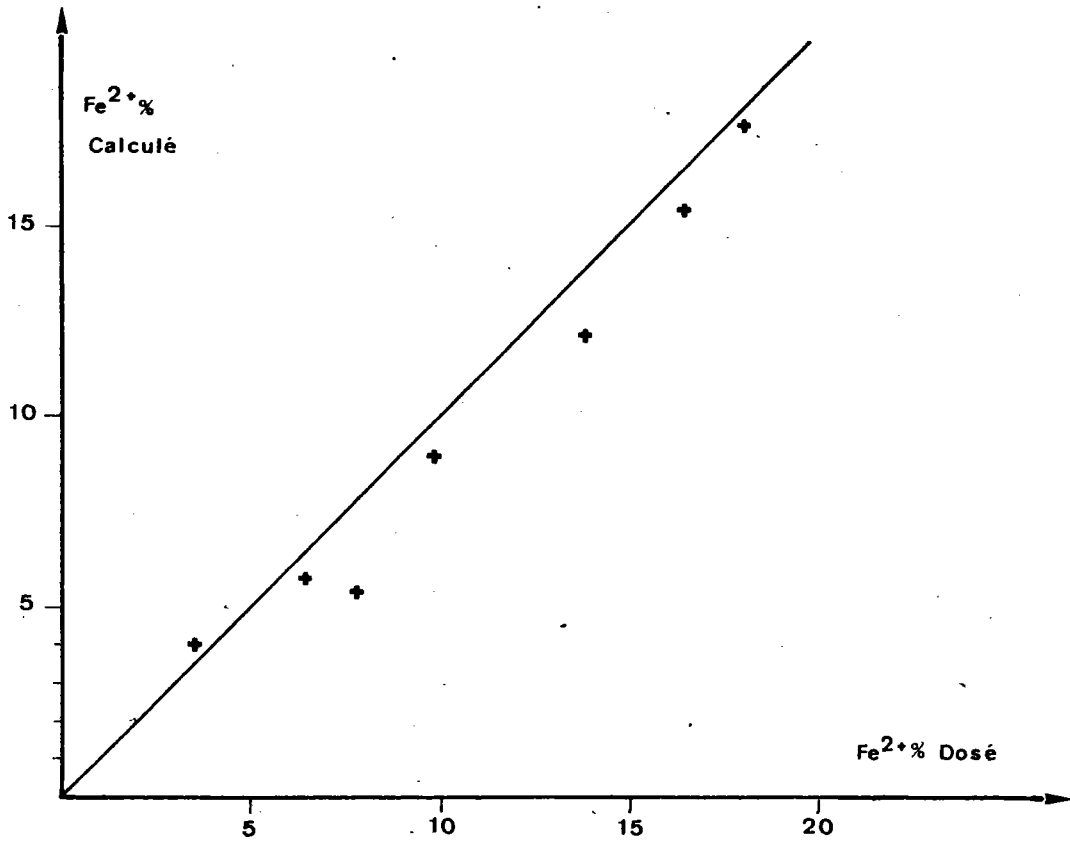


FIGURE AI.2 - CORRELATION ENTRE LE Fe²⁺ CALCULÉ A PARTIR DE L'INDICE FORRER DES CONCENTRES DE SEPARATION MAGNETIQUE ET LE Fe²⁺ TOTAL DOSE.

TABLEAU AI.3

	1-0,5 mm	0,5-0,2	0,2-0,05
Tranche < 2,8 + SiO ₂ liée à la tranche > 2,8	5,1	4,7	2,6
SiO ₂ dosée	5,9	4,0	2,6

Le bilan minéralogique approché peut donc être calculé comme suit à partir de l'analyse chimique du minerai échantillonné donnée au tableau. La composition attribuée à la phase goethite-limonite est Fe₂O₃-H₂O.

$$\text{FeS}_2 = 0,91 \times \frac{100}{53,5} \approx 1,9 \%$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{ lié au Fe}_3\text{O}_4 : 10,2 - (1,9 \times 0,46) \approx 9,3$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 9,3 \times 4,146 = 38,5 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1,14 \times 10,1 = 11,5 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,429 (61,9 - (38,5 \times 0,72 + 11,5 \times 0,62 + 1,9 \times 0,46)) = 37,5 \%$$

$$\text{Gangue (quartz, silicates, carbonates)} : 100 - (1,9 + 38,5 + 11,5 + 37,5) = 10,6 \%$$

I.2.6 - Conclusion

Le minerai fin de Marcona est constitué de magnétite faiblement martitisée, d'hématite altérée en goethite-limonite et d'une gangue complexe comprenant du quartz, de la pyrite, des silicates et carbonates.

Le bilan exprimé en oxydes, hydrates, sulfures de fer et gangue est :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 : 39 \% ; \text{Fe}_2\text{O}_3 : 38 \% ; \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 12 \% ; \text{FeS}_2 : 2 \% ; \text{gangue} : 9 \%$$

I.3 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE BOMI HILL

I.3.1 - Observation

L'observation à la loupe binoculaire montre des grains de minerai, des cristaux de quartz, des paillettes de mica muscovite et des cristallisations en baguettes translucides. Accidentellement, on remarque des minéraux verts phylliteux et de gros grains blanchâtres, vraisemblablement des carbonates, faisant effervescence à l'acide.

On observe peu de goethite-limonite.

I.3.2 - Résultats de séparation magnétique

Les séparations magnétiques ont été effectuées sur les tranches : > 5 mm, 5-3, 3-1, 1-0,5, 0,5-0,2, 0,2-0,05 et < 0,05 mm.

Le tableau AI.4 donne les résultats pondéraux de la séparation magnétique.

Les tableaux AI.5 et AI.6 donnent les analyses chimiques du concentré et du rejet ainsi que les rapports $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe}^{2+}}$.

Le tableau AI.7 compare l'analyse chimique du minerai reconstituée à partir du concentré et du rejet avec le reconstitué obtenu à partir du minerai échantillonné.

Les rapports $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe}^{2+}}$ du concentré comparés aux rapports $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe}^{2+}}$ du rejet montrent que le fer ferreux est essentiellement lié à la magnétite. Dans les concentrés, ces rapports sont supérieurs à 3 (rapport $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe}^{2+}}$ de la magnétite stoechiométrique) : ceci est vraisemblablement dû à la présence de mixtes $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ou de martite dans les concentrés.

I.3.3 - Observation d'une surface polie effectuée sur des grains de la fraction magnétique

L'observation microscopique des grains de la fraction magnétique montre la présence de magnétite, de magnétite martitisée et de quelques mixtes magnétite-quartz et martite-quartz.

Produits	Tranches granulométriques					
	5-3 mm	3 - 1	1 - 0,5	0,5 - 0,2	0,2 - 0,05	< 0,05
Concentré	40,5	87,9	72,5	79,1	73,3	94,3
Rejet	59,5	10,3	27,5	20,9	26,7	5,7
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

TABLEAU AI.5 - ANALYSE CHIMIQUE DU CONCENTRE

Tranches granulométriques	Poids % TV	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	CO ₂	H ₂ O	$\frac{Fe\ t}{Fe\ 2+}$
5 - 3 mm	0,4	40,5	4,5	7,7	18,45	1,85	2,30	2,28	2,12	3,1	9,0
3 - 1	2,7	52,0	11,4	8,0	7,65	0,90	2,10	1,20	2,04	2,0	4,6
1 - 0,5	7,5	65,1	15,5	4,4	0,66	0,50	1,01	1,62	0,30	1,9	4,2
0,5 - 0,2	33,5	67,2	13,1	3,5	0,12	0,50	0,64	0,07	0,13	0,9	5,1
0,2 - 0,05	27,4	67,5	10,7	2,4	0,20	0,50	0,40	0,06	0,15	1,1	6,3
< 0,05	5,6	69,4	20,0	1,0	0,30	0,50	0,25	0,04	0,21	0,9	3,5
Total	77,1	66,6	12,9	3,2	0,57	0,52	0,62	0,27	0,24	1,1	5,2

TABLEAU AI.6 - ANALYSE CHIMIQUE DU REJET

Tranches granulométriques	Poids % TV	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	CO ₂	H ₂ O	$\frac{Fe\ t}{Fe\ 2+}$
5 - 3 mm	0,6	49,6	1,0	6,9	10,20	0,90	2,10	1,53	1,86	2,0	49,6
3 - 1	0,3	55,1	1,7	8,3	3,65	2,45	0,90	0,51	3,62	3,2	32,4
1 - 0,5	2,8	63,8	1,6	4,6	0,15	1,10	0,20	0,07	0,35	1,6	39,8
0,5 - 0,2	8,9	61,8	1,2	8,4	0,22	0,80	0,30	0,07	0,17	1,5	51,5
0,2 - 0,05	10,0	57,0	1,1	13,0	0,39	1,05	0,65	0,07	0,31	2,0	51,8
< 0,05	0,3	57,6	1,5	8,4	1,00	1,40	1,50	0,12	1,22	2,4	38,4
Total	22,9	59,5	1,2	9,9	0,60	1,00	0,53	0,11	0,36	1,8	49,6

TABLEAU AI.7

Produits	Poids %	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	CO ₂	H ₂ O	$\frac{Fe\ t}{Fe\ 2+}$
Concentré	77,1	66,6	12,9	3,2	0,57	0,52	0,62	0,27	0,24	1,1	5,2
Rejet	22,9	59,5	1,2	9,9	0,60	1,00	0,53	0,11	0,36	1,8	49,6
Reconstitué	100,0	65,0	10,2	4,7	0,58	0,63	0,60	0,23	0,27	1,3	6,4
Reconstitué du minerai échantillonné	100,0	64,2	8,6	5,9	0,65	0,93	0,81	0,12	0,30	0,8	7,5

I.3.4 - Relation entre la teneur en phosphore et le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ des tranches granulométriques supérieures du minerai

Le tableau AI.8 donne les différents résultats concernant ce rapport ainsi que les teneurs en P particulièrement élevées dans les tranches 5-3 et 3-1 mm du minerai échantillonné.

TABLEAU AI.8

Produits	Tranches granulométriques	CaO	CO ₂	$\frac{\text{CaO}}{\text{CO}_2}$	P
Concentré de séparation magnétique	5-3 mm	18,45	2,12	8,7	non dosé
	3-1	7,65	2,04	3,8	
Rejet de séparation magnétique	5-3	10,20	1,86	5,5	
	3-1	3,65	3,62	1,0	
Minerai échantillonné	5-3	18,80	2,15	8,8	0,520
	3-1	8,65	2,01	4,3	0,272

Le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{CO}_2}$ de la calcite est de 1,27.

Les résultats qui précèdent permettent de penser que les grains blanchâtres observés à la loupe binoculaire contiennent également du phosphate de chaux.

La présence de phosphore a été mise en évidence par la formation de cristaux jaunes de phospho-molybdate d'ammonium obtenus en ajoutant du molybdate d'ammonium à une solution nitrique de quelques grains blanchâtres préalablement isolés.

I.3.5 - Détermination des cristallisations en baguettes

Des essais de séparation en liqueur dense effectués sur un rejet de séparation magnétique ont montré que ces cristallisations sont de densité supérieure à 2,8 et inférieure à 3,3.

Le tableau AI.9 donne les analyses chimiques des fractions densimétriques.

TABLEAU AI.9

Tranche densimétrique	Fe _{total}	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P
< 2,8	3,2	90,0	0,7	1,34	1,01	0,03	0,03
2,8 - 3,3	34,9	34,0	1,8	3,16	7,24	0,14	0,28

Une observation en lame mince a montré que ces cristallisations ont une biréfringence faible (1er ordre), un allongement positif et une extinction oblique.

La réfringence, déterminée sur frottis, est supérieure à 1,70.

La dureté est supérieure à 4 (échelle de Mohs). Le clivage est facile. L'ensemble de ces caractères permet de penser que l'on est en présence de cummingtonite. La formule de ce minéral est $(\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot\text{OH})_2 \text{Mg}_7$.

I.3.6 - Bilan minéralogique

Un bilan minéralogique précis ne peut être établi. En effet :

- l'eau de constitution dosée provient de la goethite-limonite observée, de la muscovite ($2 \text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) et des ions OH^- contenus dans la cummingtonite ;

- la comparaison des teneurs en Al_2O_3 des tranches densimétriques < 2,8 et 2,8-3,3 montre que l'alumine dosée ne peut être entièrement attribuée à la muscovite de densité < 3,3.

Cependant, la teneur en eau étant faible et compte tenu de l'absence de silicates de fer, un bilan approché peut être établi à partir de l'analyse chimique reconstituée donnée au tableau AI.10.

Hypothèse 1 : Le minerai ne contient pas de goethite-limonite :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8,6 \times 4,146 = 35,5 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,429 (64,2 - (35,5 \times 0,72)) = 55,0 \%$$

$$\text{Gangue (quartz, silicates divers)} = 100,0 - (55,0 + 35,5) = 9,5 \%$$

$$\text{Masse volumique théorique du minerai : } \rho = 4,78$$

Hypothèse 2 : L'eau dosée est liée à la goethite-limonite :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8,6 \times 4,146 = 35,5$$

$$\text{Fe lié à la magnétite : Fe} = 35,5 \times 0,72 = 25,6$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,8 \times 10 = 8,0 \%$$

$$\text{Fe lié à la goethite : Fe} = 8,0 \times 0,63 = 5,0$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,429 (64,2 - 25,6 - 5,0) = 48,0$$

$$\text{Gangue} = 100,0 - (35,5 + 8,0 + 48,0) = 8,5$$

$$\text{Masse volumique théorique du minerai : } \rho = 4,66$$

Les masses volumiques ont été calculées en attribuant aux constituants les densités suivantes :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \quad \rho = 5,2$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \rho = 5,2$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad \rho = 3,6$$

$$\text{Gangue} \quad \rho = 2,7$$

La masse volumique réelle mesurée est de $4,72 \text{ g/cm}^3$

L'ensemble de ces résultats montre que :

- la teneur en Fe_3O_4 est d'environ 35 %
- la teneur en gangue est d'environ 9 %
- la teneur en Fe_2O_3 est comprise entre 56 et 48 %
- la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est comprise entre 0 et 8 %

Arbitrairement, nous considèrerons ainsi les résultats :

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 35 \% ; \text{Fe}_2\text{O}_3 = 40 \% ; \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 5 \% ; \text{gangue} = 10 \%$$

I.3.7 - Conclusion

Le minerai fin de Bomi Hill contient de la magnétite, martite, hématite et une faible quantité de goethite-limonite. La gangue contient du quartz, des silicates divers et des carbonates phosphatés. Les oxydes de fer constituent 85 % du minerai (Fe_3O_4 : 35 % ; Fe_2O_3 : 50 %) ; la goethite-limonite environ 5 % et la gangue 10 %.

I.4 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE NIMBA

L'étude a été faite sur un lot différent de celui analysé au chap. III.

I.4.1 - Description

Le minerai fin est de teinte rouge. Les grains de minerai se présentent sous forme de plaquettes poreuses et d'agglomérats de paillettes d'oligiste. Les plaquettes sont souvent recouvertes d'une croûte de couleur rouille à brun, quelquefois jaunâtre. On observe également des grains de quartz libérés.

I.4.2 - Observation d'une surface polie

L'observation d'une surface polie des grains de minerai montre la présence de magnétite fortement martitisée et de quartz. La martitisation est telle que l'on peut considérer les grains d'oxyde de fer comme des grains de martite. On note également la présence de goethite-limonite altérant la martite.

I.4.3 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie

L'analyse chimique de l'échantillon, sur lequel les séparations de phase ont été effectuées, est donnée au tableau AI.10.

I.4.4 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense

Les résultats expérimentaux sont donnés au tableau AI.11.

La figure AI.3 donne la représentation graphique des résultats en fonction des tranches granulométriques.

TABLEAU AI.10

Tranches granulométriques	Poids %	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P	Mn
8 - 5 mm	1,4	67,0	1,2	1,25	≤ 0,20	0,90	0,20	0,02	0,08	0,03
5 - 3	4,0	67,0	1,0	2,20	0,35	0,90	0,20	0,02	0,08	0,19
3 - 1	11,0	67,0	1,4	1,60	0,25	0,85	≤ 0,10	0,03	0,06	0,12
1 - 0,5	8,5	67,8	1,3	1,55	≤ 0,20	0,55	0,20	0,02	0,05	0,08
0,5 - 0,2	17,9	68,0	1,2	1,35	≤ 0,20	0,55	0,20	≤ 0,01	0,04	0,03
0,2 - 0,05	40,1	66,9	0,9	3,35	≤ 0,20	0,35	0,20	≤ 0,01	0,04	0,01
< 0,05	17,1	63,0	0,8	5,15	≤ 0,20	1,50	≤ 0,10	0,08	0,08	0,07
Reconstitué	100,0	66,5	1,0	2,88	≤ 0,20	0,68	≤ 0,10	≤ 0,02	0,05	0,05

TABLEAU AL.11

Tranches granulométriques	Poids %		CONCENTRE DE SEPARATION MAGNETIQUE				REJET DE SEPARATION MAGNETIQUE						Total		CHIMIE	
			1 Poids %	I.F.	I.F. % pondéré	Fe2+ calculé	2 Poids %	> 2,8		< 2,8		> 2,8 + < 2,8	1 + 2	Fe ²⁺	SiO ₂	
								Poids	SiO ₂ %	Poids %	Pondéré					Pondéré
8 - 6 mm	0,3	1,4	42,7	17,2	6,0	1,4	57,3			Pondéré		Pondéré		100,0	1,2	1,3
6 - 5	1,1		64,4	8,8			35,6						100,0			
5 - 4	1,6	4,0	54,2	9,0	4,7	1,1	45,8						100,0	1,0	2,2	
4 - 3	2,4		51,6	8,8			48,4					100,0				
3 - 2	4,7	11,0	60,0	8,1	5,8	1,4	40,0						100,0	1,4	1,6	
2 - 1	6,3		60,7	10,7			39,3					100,0				
1 - 0,800	2,7	8,5	70,3	8,2	5,8	1,4	29,7	29,1	1,1	0,3	0,6	0,6	29,7	100,0	1,3	1,6
0,800 - 0,630	3,3		70,1	9,2			29,9	29,3	0,9		0,6		29,9	100,0		
0,630 - 0,500	2,5		70,6	7,2			29,4	28,7	1,0		0,7		29,4	100,0		
0,500 - 0,400	3,0	17,9	58,9	9,0	4,9	1,2	41,1	40,5	0,7	0,2	0,6	1,6	41,1	100,0	1,2	1,4
0,400 - 0,315	3,7		48,7	9,2			51,3	50,1	0,6		1,2		51,3	100,0		
0,315 - 0,250	6,1		60,4	8,2			39,6	36,6	0,6		3,0		39,6	100,0		
0,250 - 0,200	5,1		71,0	6,8			29,0	28,3	0,6		0,7		29,0	100,0		
0,200 - 0,160	6,7	40,1	85,5	6,6	4,6	1,1	14,5	13,7	0,9	0,3	0,8	2,0	14,5	100,0	0,9	3,4
0,160 - 0,125	8,1		81,0	6,3			19,0	18,1	0,7		0,9		19,0	100,0		
0,125 - 0,100	10,2		70,5	6,3			29,5	27,7	0,7		1,8		29,5	100,0		
0,100 - 0,080	5,2		65,0	6,6			35,0	32,2	0,7		2,8		35,0	100,0		
0,080 - 0,063	6,6		71,9	5,8			28,1	25,0	1,2		3,1		28,1	100,0		
0,063 - 0,050	3,3		39,8	7,9			60,2	55,8	2,4		4,4		60,2	100,0		
< 0,050	17,1	17,1	24,8	8,2	2,0	0,5	75,2	72,3		2,9		75,2	100,0	0,8	5,2	
Reconstitué	100,0	100,0				1,1									1,2	2,9

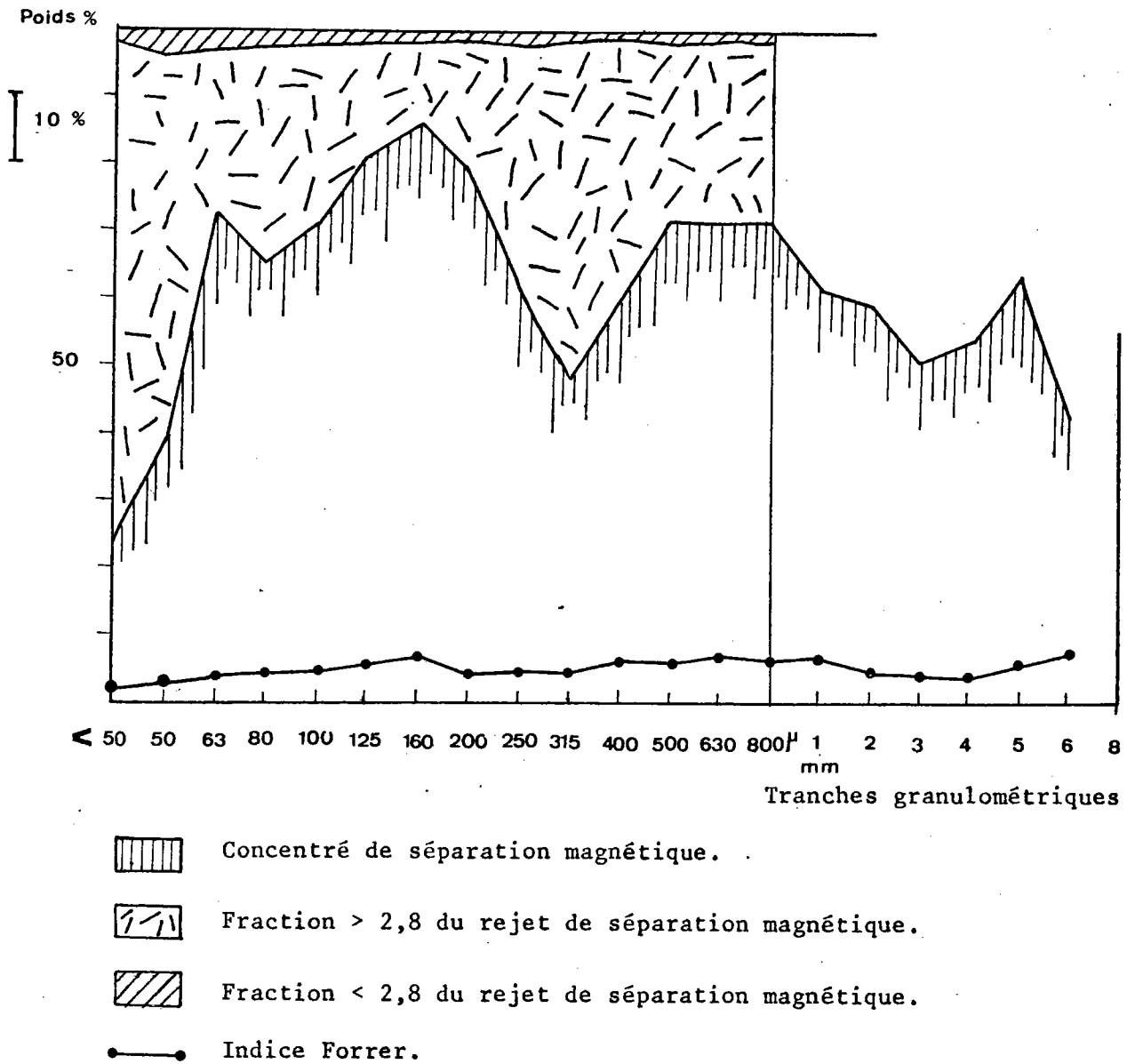


FIGURE AI.3 - MINERAI FIN DE NIMBA. REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA
 COMPOSITION MINERALOGIQUE DEFINIE PAR SEPARATION MAGNETIQUE
 SUIVIE D'UNE SEPARATION EN LIQUEUR DENSE.

Les écarts entre le concentré de séparation magnétique et l'indice Forrer sont importants. Ces écarts traduisent la martitisation observée en surface polie.

I.4.5 - Observations binoculaires

Les grains ferromagnétiques sont bien libérés au-dessous de 1 mm. Les cristaux de quartz libres apparaissent au-dessous de 800 μ .

Les tranches inférieures à 500 μ de la fraction de densité $> 2,8$ du rejet de séparation magnétique contiennent des paillettes d'hématite à éclat métallique, bien individualisées.

Les fractions de densité $< 2,8$ sont constituées essentiellement de quartz ; accidentellement, on observe des silicates verts.

I.4.6 - Analyse thermique différentielle de la tranche $< 0,05$ mm

Une analyse thermique différentielle effectuée sur la tranche $< 0,05$ mm contenant 2,9 % d'eau de constitution a montré une déviation endothermique à 380°C due à la décomposition de la goethite-limonite.

I.4.7 - Bilan minéralogique

Les résultats du tableau AI.11 montrent :

- une bonne concordance entre le Fe^{2+} calculé à partir de l'indice Forrer du concentré de séparation magnétique et le Fe^{2+} total dosé (tableau AI.12) ;

- une bonne concordance entre le total poids de la fraction $< 2,8 + SiO_2$ lié à la fraction $> 2,8$ et la silice totale dosée dans les tranches granulométriques dont les minéraux sont bien libérés (tableau AI.13).

Les écarts sont très vraisemblablement dus à du quartz lié à la fraction magnétique.

En attribuant l'eau de constitution à la goethite $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, le bilan en hydrates, oxydes et gangue s'établit comme suit, à partir de l'analyse chimique du minerai échantillonné :

$$Fe_3O_4 = 1,79 \times 4,146 = 7,4 \%$$

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O = 1,7 \times 10,1 = 17 \%$$

$$Fe_2O_3 = 1,429 (64,7 - (7,4 \times 0,72 + 17 \times 0,62)) = 69,7 \%$$

$$Gangue = 100 - (7,4 + 17,0 + 69,7) = 5,9 \%$$

TABLEAU AI.12

	.8-5 mm	5-3	3-1	1-0,5	0,5-0,2	0,2-0,05	<0,05
Fe ²⁺ calculé	1,4	1,1	1,4	1,4	1,2	1,1	0,5
Fe ²⁺ dosé	1,2	1,0	1,4	1,3	1,2	0,9	0,8

TABLEAU AI.13

	1-0,5 mm	0,5 - 0,2	0,2 - 0,05
Fraction < 2,8 + SiO ₂ liée à la frac- tion > 2,8	0,9	1,8	2,3
SiO ₂ dosée	1,6	1,4	3,4

I.4.8 - Conclusion

Le minerai fin de Nimba est constitué de magnétite fortement martitisée, d'hématite, de goethite-limonite et de quartz. Le bilan minéralogique approché est :

Fe ₂ O ₃ lié à l'hématite et à la martite	: 70 %
Fe ₃ O ₄ lié à la martite	: 7 %
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	: 17 %
Gangue (quartz + silicates verts)	: 6 %

I.5 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE TAZADIT

I.5.1 - Observation d'une surface polie

L'observation d'une surface polie des grains de minerai montre la présence d'hématite (Fe₂O₃), de magnétite martitisée (Fe₃O₄, Fe₂O₃) et de quartz (SiO₂). Les cristaux d'hématite et de magnétite martitisée sont quelquefois altérés en goethite-limonite (Fe₂O₃, n H₂O).

I.5.2 - Etude du minerai de granulométrie inférieure à 50 μ

Le minerai inférieur à 50 μ est particulièrement riche en silice, alumine et eau de constitution.

Le tableau AI.14 donne l'analyse chimique des fines < 50 μ.

TABLEAU AI.14

Produit	Fe	Fe ²⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O
< 50 μ du lot échantillonné	56,0	0,4	12,1	6,5	0,14	1,8
< 50 μ du lot prélevé en trémie	57,7	0,5	10,9	5,1	0,24	non dosé

Un cliché de diffraction de rayons X effectué sur les fines du lot prélevé en trémie a montré la présence d'hématite Fe_2O_3 , de goethite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de kaolinite $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

I.5.3 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie
(Tableau AI.15).

TABLEAU AI.15

Tranches granulométriques	Poids %	Fe total	Fe ²⁺	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
8 - 5 mm	4,6	66,3	1,2	3,38	0,40	1,62	0,27
5 - 3	11,8	65,5	1,2	3,04	0,30	1,44	0,12
3 - 1	20,5	66,6	0,8	3,30	0,20	1,46	0,08
1 - 0,5	7,7	65,0	1,3	4,08	0,20	1,32	0,10
0,5 - 0,2	8,8	64,8	2,0	5,28	0,20	1,00	0,11
0,2 - 0,05	30,5	62,8	1,0	9,45	0,20	0,62	0,05
< 0,05	16,1	57,7	0,5	10,90	0,24	5,10	0,16
Reconstitué	100,0	63,6	1,0	6,61	0,23	1,74	0,10
Minerai échantillonné		63,6	0,7	6,49	0,13	2,15	0,04

I.5.4 - Résultats de séparation magnétique et gravimétrique

Les résultats de séparation magnétique et gravimétrique sont donnés au tableau AI.16 et illustrés par la fig. AI.4.

L'écart entre le concentré de séparation magnétique et l'indice Forrer (fig. AI.4) traduit la présence de magnétite martitisée observée en surface polie. Les fortes teneurs en fer du concentré montrent, en effet, que cet écart ne peut être attribué à la présence de mixtes quartz-magnétite. Le tableau AI.17 donne les teneurs en fer du concentré magnétique.

TABLEAU AI.16

Tranches granulométriques	Poids %		Poids %	Indice Forrer	Fe ²⁺ calculé	> 2,8		< 2,8		Fe ²⁺	SiO ₂		
						Poids %	SiO ₂ %	Poids %					
10 - 8 mm	0,1												
8 - 6	0,9	4,6	21,5	18						1,2	3,4		
6 - 5	3,7		6,7	0,18									
5 - 4	5,7	11,8	16,0	14,5	1,7	0,4				1,2	3,0		
4 - 3	6,1		12,0	9,9									
3 - 2	10,0	20,5	14,0	8,2	1,2	0,3				0,8	3,3		
2 - 1	10,5		11,5	10,4									
1 - 0,800	2,9	7,7	28,5	8,9	3,1	0,7				1,3	4,1		
0,800 - 0,630	3,0		30,5	13,0									
0,630 - 0,500	1,8		34,0	14,7									
0,500 - 0,400	1,3	8,8	30,0	17,2	8,1	2,0	67,3	1,9	1,2	4,2	2,0	5,3	
0,400 - 0,315	1,9		34,5	18,6			62,2	3,1					3,3
0,315 - 0,250	3,0		37,0	27,2			58,8	2,0					4,2
0,250 - 0,200	2,6		36,5	23,0			58,0	1,8					5,5
0,200 - 0,160	4,5	30,5	31,0	17,0	3,9	0,9	62,2	1,7	1,3	9,9	1,0	9,5	
0,160 - 0,125	4,6		24,0	17,6			67,8	1,2					8,2
0,125 - 0,100	8,8		13,0	20,1			73,8	1,3					13,2
0,100 - 0,080	4,6		19,0	14,6			71,1	1,6					9,9
0,080 - 0,063	6,1		12,0	14,8			78,9	3,2					9,1
0,063 - 0,050	1,9		22,0	7,0			69,9	1,4					8,1
< 0,050	16,1	16,1	57,5	4,7	2,7	0,6	36,9			5,6	100,0	0,5	11,0
Total	100,0	100,0								100,0		0,7	6,5

Fraction magnétique	8-6	6-5	5-4	4-3	3-2	2-1	1-800 μ	800-630	630-500	500-400	400-315	315-200	200-250	250-160	160-125	125-100	100-80	80 - 63	63 - 50	< 50
Fer total	60,40	64,40	61,3	63,40	63,40	64,40	66,0	66,20	66,8	66,6	67,2	67,4	67,4	67,6	66,8	66,0	65,0	64,2	63,4	66,2

TABLEAU AI.17

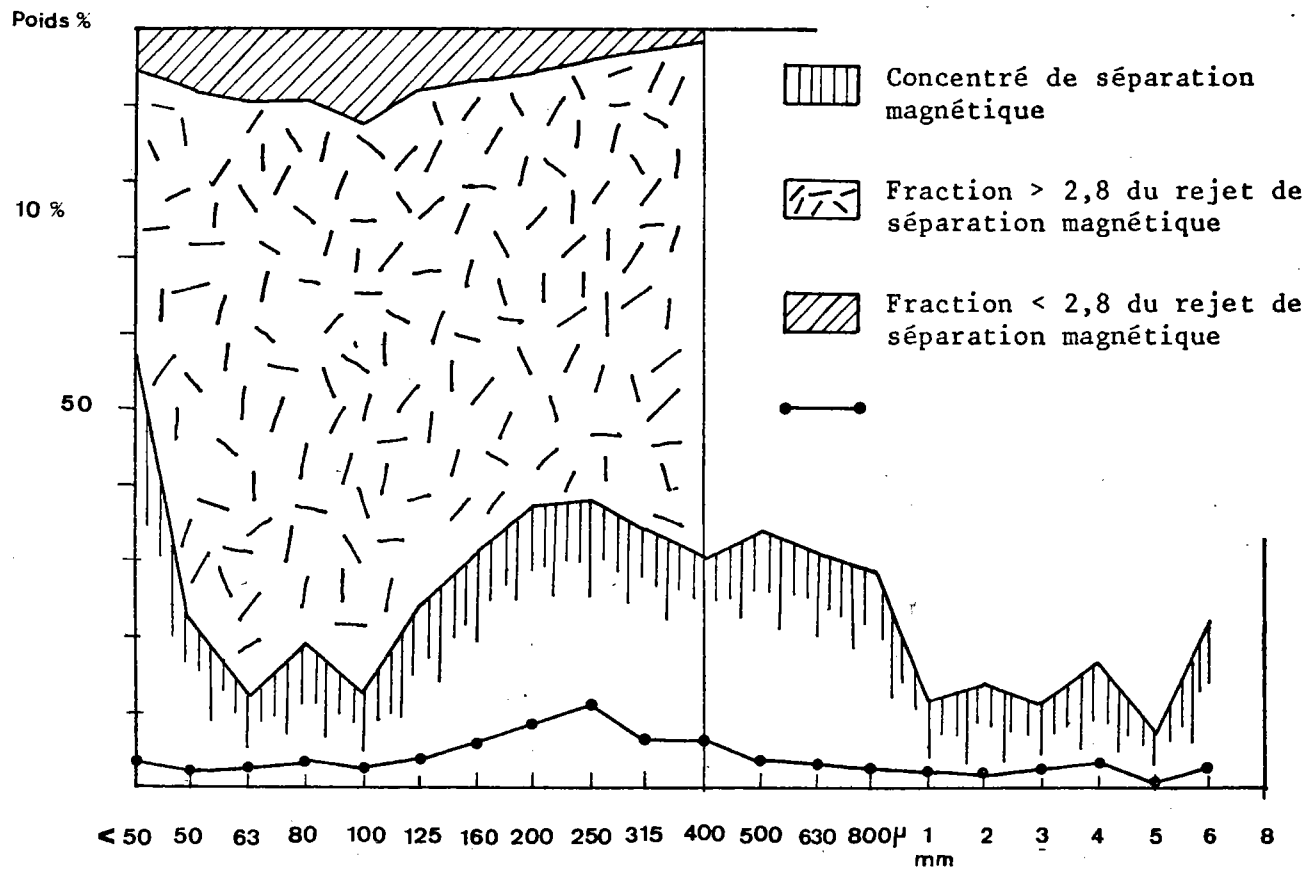


FIGURE AI.4

TABLEAU AI.18

Tranches granulométriques	5-3 mm	3-1	1-0,500	0,500-0,200	0,200-0,050
Fe ²⁺ calculé	0,4	0,3	0,7	2,0	0,9
Fe ²⁺ dosé	1,2	0,8	1,3	2,0	1,0

Ces résultats montrent en outre :

- une concordance entre le Fe^{2+} calculé à partir de l'indice Forrer du concentré de séparation magnétique et le Fe^{2+} dosé du produit avant séparation magnétique (tableau AI.18) ;

- une concordance entre le total fraction $< 2,8 + \text{SiO}_2$ lié à la fraction $> 2,8$ et le dosage en SiO_2 du produit avant séparation magnétique et gravimétrique (tableau AI.19).

TABLEAU AI.19

Tranches granulométriques	0,500 - 0,200	0,200 - 0,050
Fraction $< 2,8$		
SiO_2 lié à la fraction $> 2,8$		
Total	5,5	11,2
SiO_2 dosé	5,3	9,5

Le quartz ayant une masse volumique réelle de $2,7 \text{ g/cm}^3$, il ressort de ces résultats que pour la tranche 0,500-0,050 mm :

- le SiO_2 dosé est présent sous forme de quartz ;
- le Fe^{2+} est lié à la magnétite observée en surface polie.

Ces résultats excluent la présence de silicates de fer, ce qui a été confirmé par l'observation des produits de séparation magnétique et gravimétrique.

I.5.5 - Conclusion - Bilan minéralogique

L'ensemble des résultats qui précèdent montre la difficulté d'établir un bilan minéralogique précis à partir de l'analyse chimique. En effet :

- le Fe_2O_3 est lié à l'hématite, la magnétite martitisée et la goethite-limonite ;
- l'eau de constitution est liée à la goethite-limonite et à la kaolinite ;
- l'alumine est liée à la kaolinite et, vraisemblablement, à la goethite-limonite ;
- la silice est liée au quartz et à la kaolinite.

Cependant, un bilan minéralogique approché peut être établi en considérant les deux cas extrêmes :

- 1ère hypothèse : l'alumine est entièrement contenue dans la kaolinite ;
- 2ème hypothèse : l'alumine est entièrement contenue dans la goethite-limonite sous forme d'alumino-goethite $(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'aluminium pouvant constituer 10 % de l'alumino-goethite, nous supposons que ce degré de substitution maximum est atteint, à savoir $x = 0,5$.

Le tableau AI.20 donne les bilans calculés à partir de l'analyse chimique reconstituée du lot échantillonné.

Nous pouvons ainsi considérer le bilan minéralogique approché :

Magnétite	: 3 %
Hématite	: 80 %
Goethite-limonite	: 10 %
Gangue (quartz et kaolinite)	: 7 %

TABLEAU AI.20

	Fe_3O_4	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	SiO_2	Total
1ère hypothèse	3	4	9	0	80	4	100
2e hypothèse	3	0	0	8	82	7	100

I.6 - MINERAI FIN D'ITABIRA

L'observation du minerai fin d'Itabira en surface polie montre des sections de paillettes d'oligiste et une gangue siliceuse.

L'observation à la loupe binoculaire de l'inférieur à 50 μ montre la présence de mica muscovite.

Les grains de minerai sont légèrement altérés en goethite-limonite.

Le calcul minéralogique approché en attribuant à la phase goethite-limonite la composition de la goethite donne :

Fe ₂ O ₃ (oligiste)	: 85 %
Fe ₃ O ₄	: 2 %
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	: 8 %
Quartz-silicates	: 5 %

I.7 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE GRANADA

I.7.1 - Observation

Le minerai est rouge vif. Les tranches granulométriques supérieures sont constituées de grains d'hématite massifs et compacts recouverts d'une poussière rouge d'hématite-goethite.

On observe :

- de l'hématite rouge, microporeuse, enrobant des paillettes d'oligiste spéculaire. De la calcite microcristalline accompagne souvent l'oligiste ;

- des amas de cristaux rhomboédriques de couleur mate. Ces amas correspondent à de l'hématite ayant pseudomorphisé des carbonates. (Le minerai de Granada appartient à un gisement de substitution contenu dans des calcaires).

I.7.2 - Analyse chimique de l'échantillon prélevé en trémie
(tableau AI.21)

TABLEAU AI.21

Tranches granulométriques	Poids %	Fe total	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P	Mn
8 - 5	2,9	59,3	2,8	2,90	0,85	0,52	0,04	0,02	1,94
5 - 3	8,6	58,0	3,0	3,60	0,85	0,48	0,04	0,02	1,91
3 - 1	24,9	58,2	2,8	3,60	0,77	0,48	0,03	0,02	1,91
1 - 0,5	9,6	56,9	2,7	4,70	0,70	0,46	0,03	0,02	1,90
0,5 - 0,2	12,9	55,8	3,5	5,20	0,60	0,47	0,04	0,02	1,90
0,2 - 0,05	12,9	54,0	6,6	5,55	1,25	0,66	0,06	0,03	1,69
< 0,05	28,2	56,7	4,4	2,20	2,12	0,65	0,08	0,02	1,70
Reconstitué	100,0	56,8	3,8	3,75	1,19	0,56	0,05	0,02	1,82
Minerai échantillonné		57,3	3,8	3,72	1,17	0,55	0,05	0,03	1,84

Ce minerai diffère des autres minerais par des teneurs en CaO, CO₂, Mn relativement élevées. La teneur en eau de constitution (2,8 %) est également non négligeable.

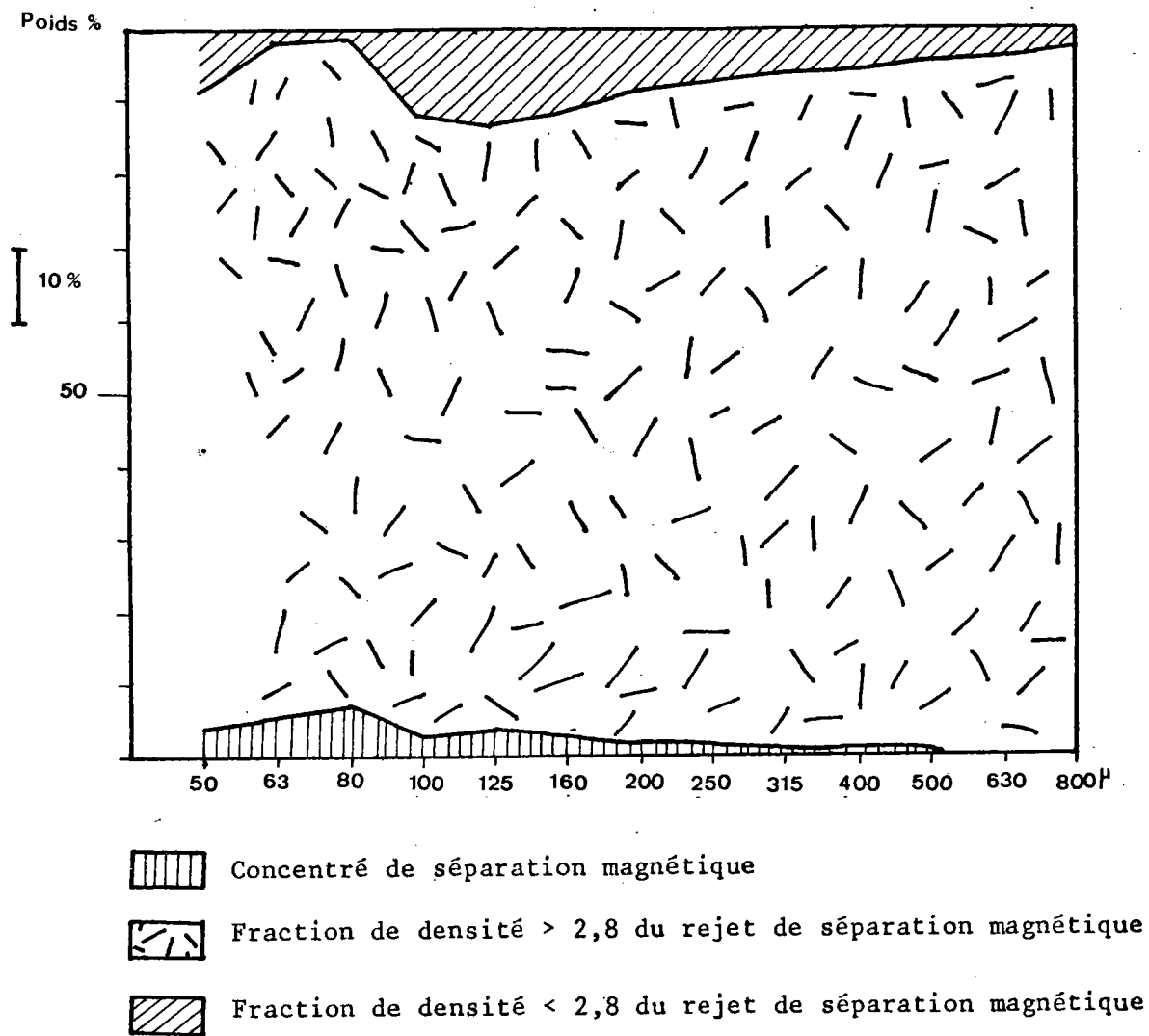


FIGURE AI.5

I.7.4 - Observation des fractions de densité supérieure et inférieure à 2,8

Les fractions de densité < 2,8 contiennent du quartz, de la calcite ($\rho = 2,71$) et des paillettes de mica muscovite. Le quartz est pratiquement pur ; accidentellement, il contient des micro-inclusions d'oxydes. Les fractions de densité > 2,8 contiennent de l'hématite-goethite et des carbonates.

I.7.5 - Détermination de la phase carbonatée de densité > 2,8

Un cliché de diffraction de RX effectué sur une fraction de densité > 2,8 révèle la présence, en dehors de l'hématite, de $\text{CO}_3(\text{Ca}, \text{Mn})$ suivant les diagrammes de référence de V.I. MIKHEIEV.

Le carbonate présent serait donc de la dialogite ($\text{CO}_3 \text{Mn}$, de densité 3,4 à 3,6) avec substitution partielle de Mn par Ca.

I.7.6 - Conclusion - Bilan minéralogique

En faisant l'hypothèse que l'alumine est contenue dans la muscovite ($2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et que la phase goethite-limonite a la composition stoechiométrique $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le bilan minéralogique approché peut être calculé comme suit, à partir de l'analyse chimique du minerai échantillonné :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,8 \times 10,1 = 28 \%$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 0,2 \times 4,146 = 1 \%$$

$$\text{Hématite} = 1,429 (57,3 - (28 \times 0,62 + 1 \times 0,72)) = 56 \%$$

$$\text{Gangue (quartz, calcite, dialogite calcique, muscovite)} = 100 - (28 + 1 + 56) = 15 \%$$

I.8 - ETUDE MINERALOGIQUE DU MINERAI FIN DE MANO RIVER

Deux lots de minerais fins de Mano River ont été étudiés en agglomération. Les fines des deux lots présentent le même faciès. Les séparations de phases ont été effectuées sur le premier lot.

I.8.1 - Description

Les fins sont jaune-ocre d'aspect terreux. Cet aspect est dû à une pellicule de limonite recouvrant le minerai. La limonite cimente les grains fins de minerai ; sur des grains de minerai plus grossiers, la limonite est en "place" altérant le minerai.

I.8.2 - Observation d'une surface polie

L'observation en surface polie des grains de minerai montre la présence de magnétite, d'hématite et de quartz. L'hématite est très souvent entourée d'une auréole de goethite. L'altération en goethite-limonite n'affecte pratiquement pas les cristaux de magnétite.

I.8.3 - Représentation graphique de la composition minéralogique définie par séparation magnétique suivie d'une séparation en liqueur dense

Les résultats expérimentaux sont donnés au tableau AI.23.

La fig. AI.6 donne la représentation graphique des résultats en fonction des tranches granulométriques.

La fig. AI.6 montre qu'il y a peu de différence entre la quantité de magnétite déterminée à l'aide de l'indice Forrer et le poids de la phase magnétique. Cette concordance indique que la magnétite est bien libérée.

Ceci est confirmé par les fortes teneurs en fer de la fraction magnétique, en particulier les teneurs des fractions < 500 μ qui sont intermédiaires entre les teneurs en Fe de l'hématite et de la magnétite stoechiométriques.

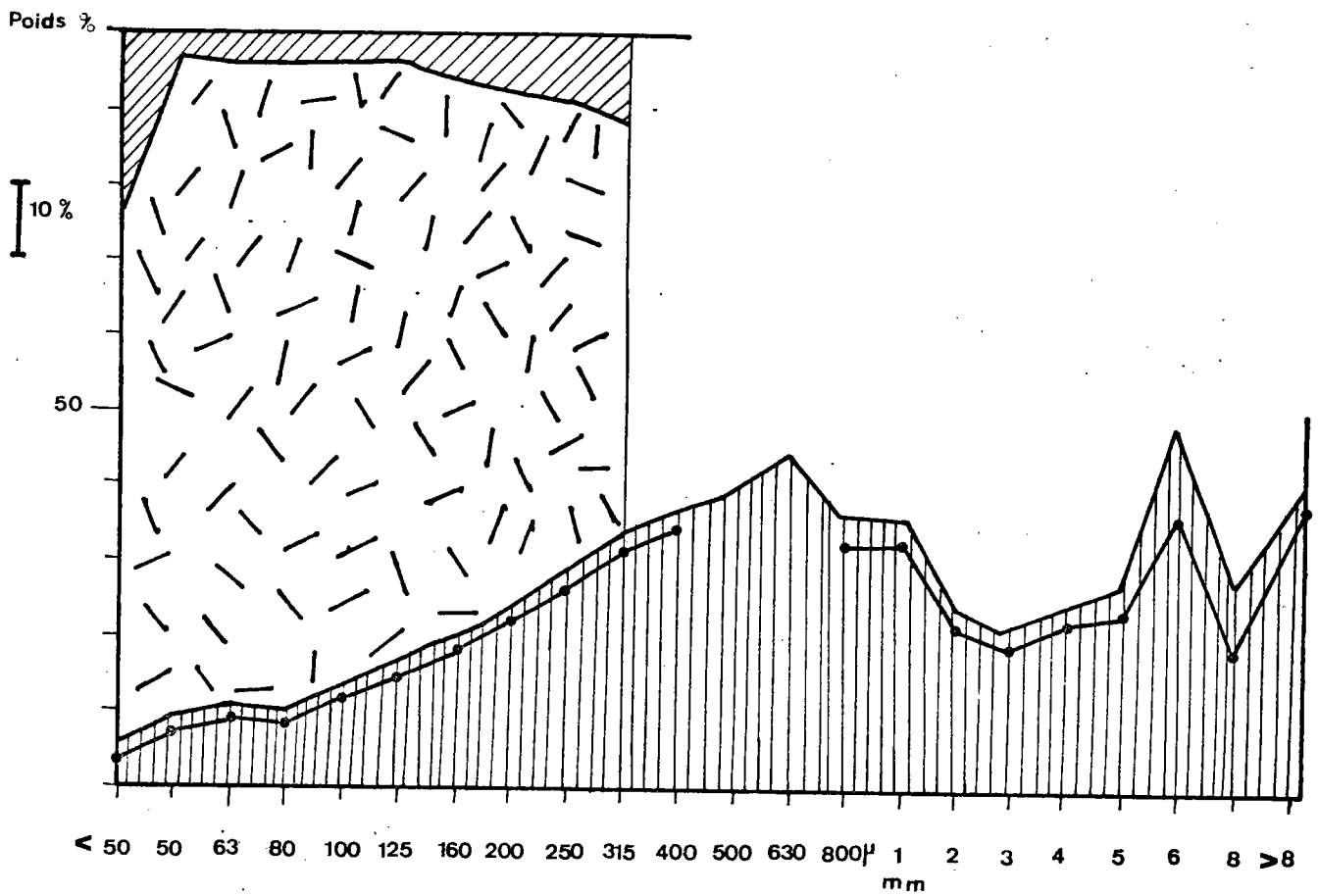
Le tableau AI.24 donne les teneurs en fer de la fraction magnétique des différentes tranches granulométriques.

TABEAU AI.24

Fraction magnétique	> 10 mm	10 - 8	8 - 6	6 - 5	5 - 4	4 - 3	3 - 2	2 - 1	1 - 300 μ	800 - 630	630 - 500	500 - 400	400 - 315	315 - 250	250 - 200	200 - 160	160 - 125	125 - 100	100 - 80	80 - 63	63 - 50	< 50
Fe total	68,4	67,1	63,7	64,9	64,7	66,0	68,1	69,7	69,6			70,7	70,7	70,6	70,8	70,9	70,8	71,1	70,9	71,0	70,1	66,25

TABLEAU AI.23

Tranches granulométriques	Poids %		CONCENTRE DE SEPARATION MAGNETIQUE				REJET DE SEPARATION MAGNETIQUE					TOTAL		
			1 Poids %	I.F.	I.F. pondéré	Fe2+ calculé	2 Poids%	> 2,8		< 2,8		> 2,8 +<2,8	1 + 2	
								Poids	SiO2 %					
> 10 mm	0,5	1,2	41,4	96,0	25,0	6,1	58,6		pondé- ré				100,0	
10 - 8	0,7		26,4	69,9			73,6							
8 - 6	4,7	9,0	48,8	74,0	30,5	7,4	51,2						"	
6 - 5	4,3		28,3	85,4			71,7							
5 - 4	3,7	7,7	24,6	84,0	20,2	4,9	75,4						"	
4 - 3	4,0		23,2	84,9			76,8							
3 - 2	8,3	22,1	23,6	90,4	27,9	6,7	76,4						"	
2 - 1	13,8		35,4	90,2			64,6							
1 - 0,800	5,3	15,2	35,6	88,7			64,4						"	
0,800 - 0,630	6,0		43,2			56,8								
0,630 - 0,500	3,9		39,1			60,9								
0,500 - 0,400	4,2	16,8	36,2	95,5	28,3	6,8	63,8		0,9		9,7		"	
0,400 - 0,315	4,2		32,5	93,5			67,5	56,2		1,8		11,3		
0,315 - 0,250	5,1		28,1	92,3			71,9	62,2		1,4		9,7		
0,250 - 0,200	3,3		23,1	91,5			76,9	69,4		1,2		7,5		
0,200 - 0,160	3,3	15,9	19,0	90,9	12,4	3,0	81,0	74,3	0,8	1,0	4,7	6,7	81,0	"
0,160 - 0,125	4,2		16,0	92,3			84,0	79,4	1,1			4,6	84,0	"
0,125 - 0,100	3,8		11,5	90,5			88,5	84,5	1,6			4,0	88,5	"
0,100 - 0,080	2,1		9,4	90,0			90,6	87,0	1,3			3,6	90,6	"
0,080 - 0,063	2,0		9,4	91,1			90,6	86,4	1,7			4,2	90,6	"
0,063 - 0,050	0,5		8,3	88,4			91,7	88,3	1,1			3,4	91,7	"
< 0,050	12,1	12,1	3,7	69,3	2,6	0,6	96,3	72,3				96,3	"	
Reconstitué	100,0	100,0												







-  Concentré de séparation magnétique
-  Fraction > 2,8 du rejet de séparation magnétique
-  Fraction < 2,8 du rejet de séparation magnétique
-  Indice Forrer

FIGURE AI.6 - MINERAI FIN DE MANO RIVER (1er lot).
 REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE
 DEFINIE PAR SEPARATION MAGNETIQUE SUIVIE D'UNE SEPARATION
 EN LIQUEUR DENSE

En outre, il existe une bonne corrélation entre le fer ferreux calculé à partir de l'indice Forrer et le fer ferreux dosé.

I.8.4 - Observations binoculaires

a) Observation des fractions magnétiques

Dans la tranche granulométrique 6-8 mm, les masses magnétiques sont formées de cristaux de magnétite maclés ou accolés les uns aux autres quelquefois soudés par de la silice rarement par de l'hématite.

Dans les autres tranches granulométriques, les cristaux de magnétite sont bien individualisés.

b) Observation des fractions non magnétiques de densité > 2,8

Cette fraction a toujours le même faciès. Elle est constituée de grains de minerai de couleurs diverses (jaune, brun-rouge, noirâtre), d'aspect spongieux ou concrétionné.

L'observation d'une lame mince effectuée sur l'une des fractions a montré que les grains sont constitués d'hématite et de goethite-limonite.

c) Observation des fractions non magnétiques de densité < 2,8

Ces fractions sont constituées de grains de quartz ; accidentellement, on observe quelques grains de minerai dus à une séparation imparfaite. Le quartz, souvent de teinte jaune-rosé, est transparent à translucide.

I.8.5 - Etude du minerai < 50 μ et de la phase goethite-limonite

La phase goethite-limonite a été obtenue en grattant les grains de minerai altérés.

Le tableau AI.25 donne les analyses chimiques de la fraction < 50 μ et de la phase goethite-limonite.

TABLEAU AI.25

Produits	Fe _{total}	Fe ²⁺	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Fines < 50 μ	54,3	1,7	6,7	6,06	7,3
Phase isolée	49,9	< 1,05	4,50	9,95	12,3

Les clichés de diffraction effectués ont montré que :

- les fins < 50 μ sont constitués de quartz, hématite, magnétite et goethite ;

- la phase isolée est constituée de goethite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hématite et quartz.

L'absence de silicates d'alumine permet d'attribuer l'alumine présente à la phase goethite-limonite.

La phase goethite-limonite aurait donc la composition suivante :
 Fe_2O_3 : 76,4 % - H_2O : 13,1 % - Al_2O_3 : 10,5 %
 soit une teneur en Fe de 53,5 %.

I.8.6 - Bilan minéralogique

Un bilan minéralogique peut être établi à partir des conclusions suivantes :

- Les concordances entre la séparation magnétique, l'indice Forrer, le fer ferreux dosé et calculé permettent d'utiliser le dosage en Fe^{2+} pour le calcul de la magnétite ;

- Dans les tranches granulométriques pour lesquelles le quartz est bien libéré, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau AI.26). L'observation a montré que la fraction < 2,8 est constituée de quartz, ainsi nous attribuerons la silice dosée chimiquement à du quartz ;

TABLEAU AI.26

Tranche granulométrique	1 SiO_2 liée à la fraction > 2,8	2 Poids de la fraction < 2,8	1 + 2	SiO_2 dosé
0,500 mm - 0,200	0,9	9,7	10,6	9,9
0,200 - 0,050	1,0	4,7	5,7	4,0

- L'absence de silicate d'alumine dans la phase goethite-limonite permet le calcul de cette phase à partir de Al_2O_3 ou H_2O .

Calcul du bilan minéralogique à partir de l'analyse chimique reconstituée :

Magnétite Fe_3O_4 : $M = 5,8 \times 4,146 = 24 \%$

Fer lié à la goethite-limonite et à l'hématite : $Fe = 59,2 - (24 \times 0,72) = 41,9\%$

Goethite-limonite calculée à partir de H_2O : $G = \frac{100}{13,1} \times 4,8 = 36,6 \%$

Goethite-limonite calculée à partir de Al_2O_3 : $G = \frac{100}{10,5} \times 3,2 = 30,5 \%$

Cette discordance est due au fait que :

1°) la phase isolée n'est pas pure, le cliché de diffraction a montré la présence d'hématite ;

2°) la teneur en Al_2O_3 et le degré d'hydratation de cette phase sont très certainement variables dans un même minerai. Dans ce cas, l'échantillon gratté ne serait pas représentatif. Arbitrairement, nous considérerons que la teneur en goethite-limonite est d'environ 35 %.

La teneur en fer liée à la goethite est :
 $Fe = 35 \times 0,535 = 18,7$

La teneur en hématite du minerai est :
 $H = 1,429 (41,9 - 18,7) = 33 \%$

La teneur en SiO_2 du minerai est :
 $Q = 100 - (24 + 35 + 33) = 8 \%$

Le dosage en SiO_2 du minerai est de 6,8 %.

Le calcul effectué, d'une façon similaire, à partir de l'analyse chimique du 2ème lot donne :

Magnétite : 10 % - Hématite : 32 % - Goethite-limonite : 52 % - Quartz : 6 %

1.8.7 - Conclusion

Les fines de minerai de Mano River sont constituées de grains de goethite-limonite, hématite, magnétite et quartz.

Les grains de magnétite sont bien libérés et peu altérés.

Les cristaux d'hématite sont altérés en goethite-limonite.

Le quartz est libéré au-dessous de 400 μ .

Le bilan minéralogique a pu être établi comme suit (tableau AI.27).

TABLEAU AI.27

Constituants	1er lot	2e lot
Goethite-limonite	35 %	52 %
Hématite	33 %	32 %
Magnétite	24 %	10 %
Quartz	8 %	6 %

o0o

ANNEXE II

PLANCHES MICROGRAPHIQUES

PLANCHE I

Macrophotographies de morceaux d'agglomérés

N° 1a - Morceau d'aggloméré acide

La scorification est nette. La structure de l'ensemble est homogène.

N° 1b - Morceau d'aggloméré hyperbasique

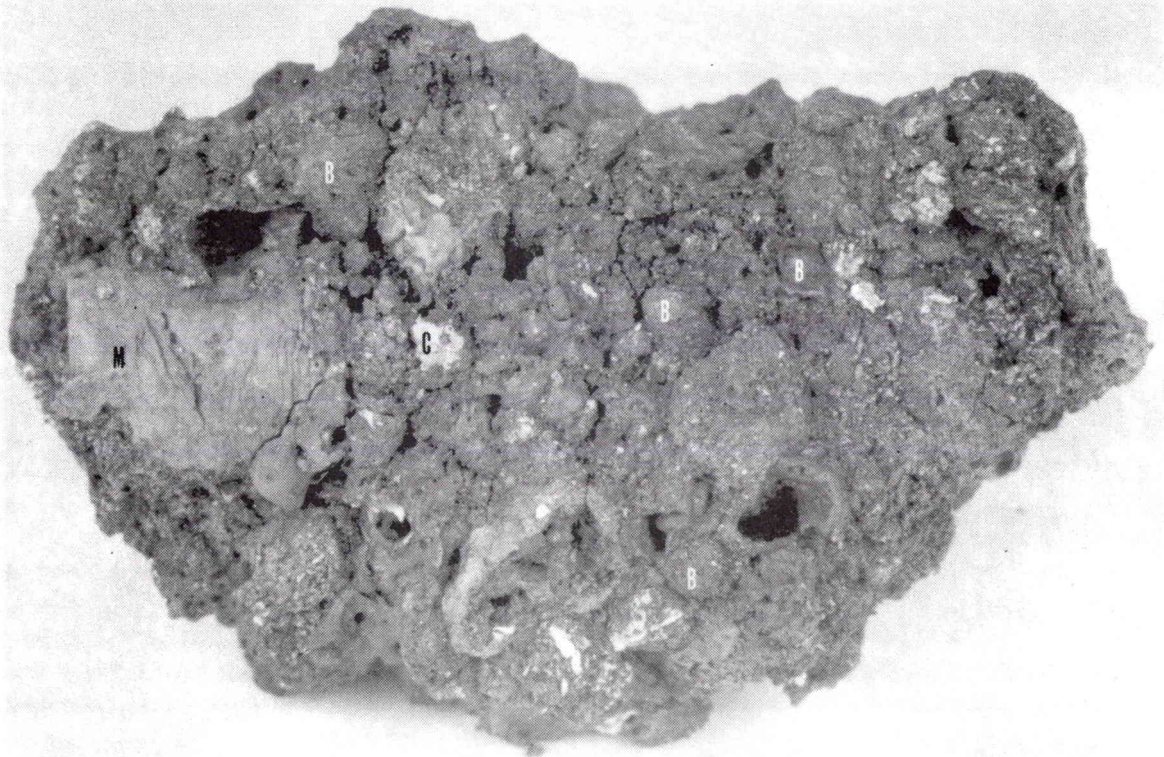
La scorification est incomplète. La structure de l'ensemble est hétérogène. On reconnaît :

- des grains de minerai non assimilés (M)
- des grains de chaux (C) provenant de la décarbonatation de la castine
- des microboulettes (B) formées au cours du malaxage de la charge.



n° 1a

1.5 cm



n° 1b

1.5 cm

PLANCHE 2

Aspect d'une section polie d'aggloméré

à des grossissements croissants

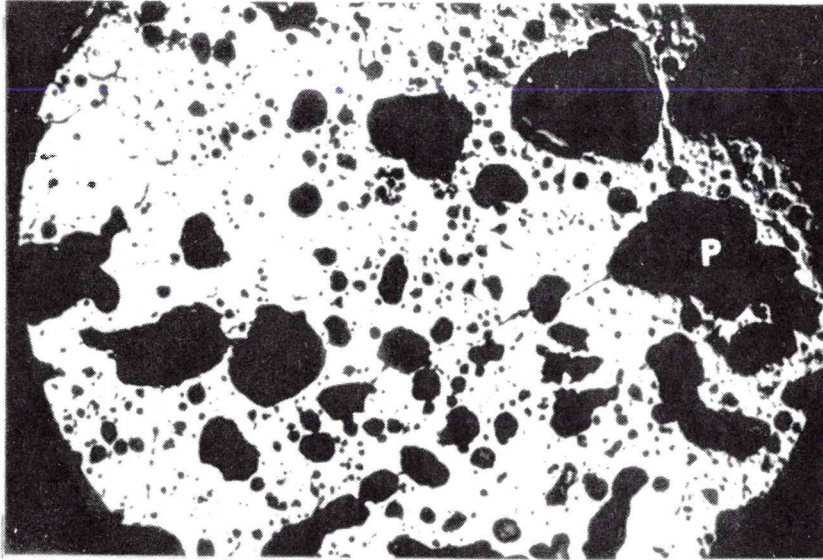
S : phase solide

P : pores

M : magnétite

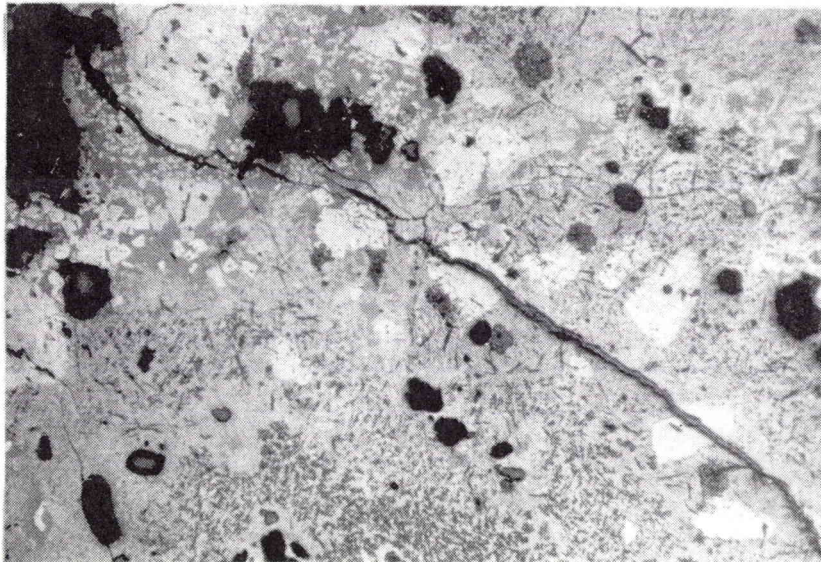
H : hématite

F : ferrites de chaux



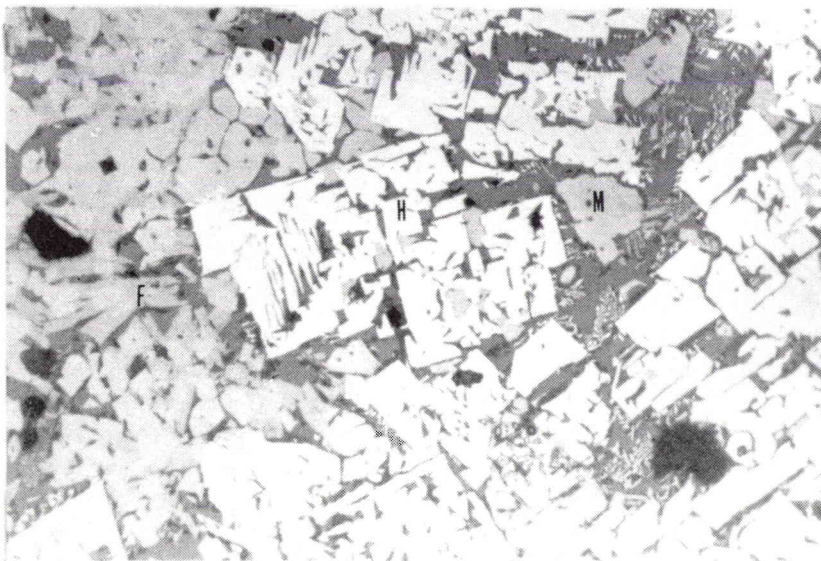
2 mm

n° 2



500 μ

n° 3



150 μ

n° 4

PLANCHE 3

Faciès de la magnétite présente dans les agglomérés



Photo n° 5

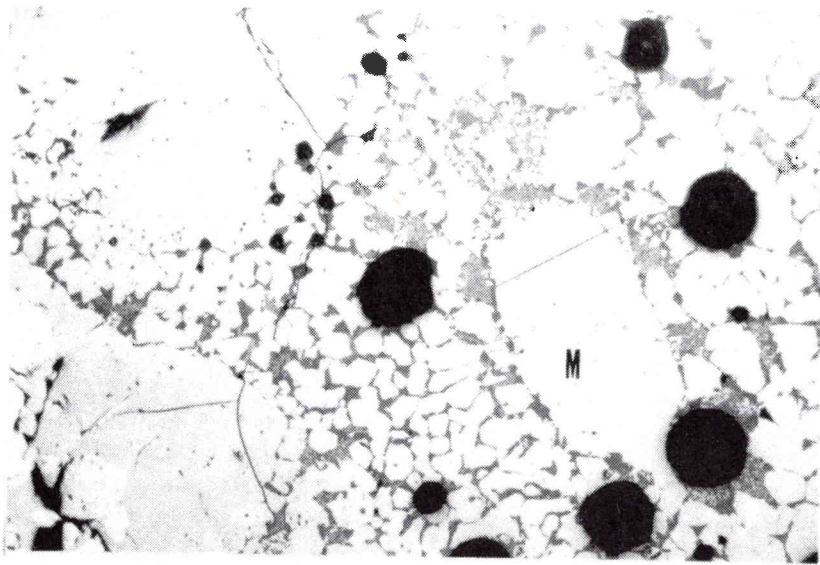
Grains de magnétite appartenant au minerai aggloméré. Les grains de magnétite provenant du minerai conservent rarement leur forme primitive : les gros grains subissent une recristallisation périphérique, les petits grains recristallisent complètement.

Photo n° 6

Figure de croissance d'un cristal de magnétite. Ceci implique qu'il y a eu, au préalable, dissolution des oxydes de fer par la gangue acide à haute température.

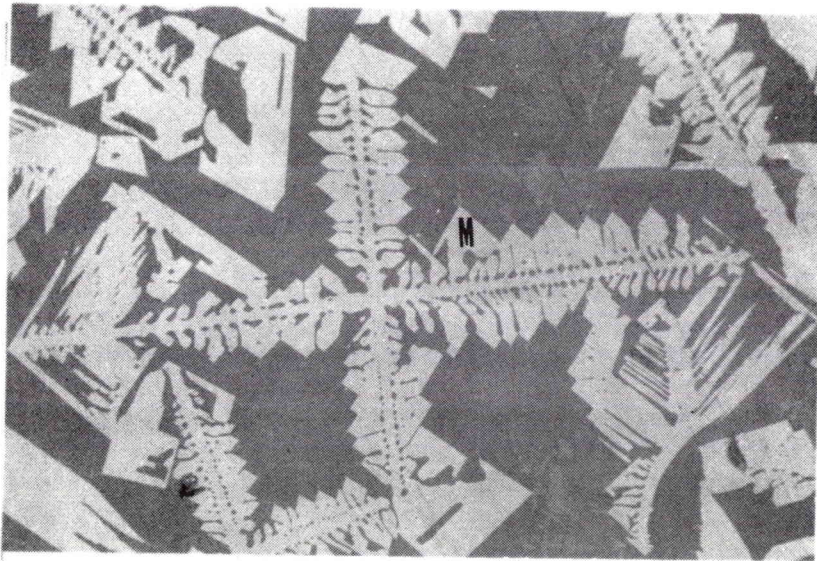
Photo n° 7

Figure de frittage de la magnétite.



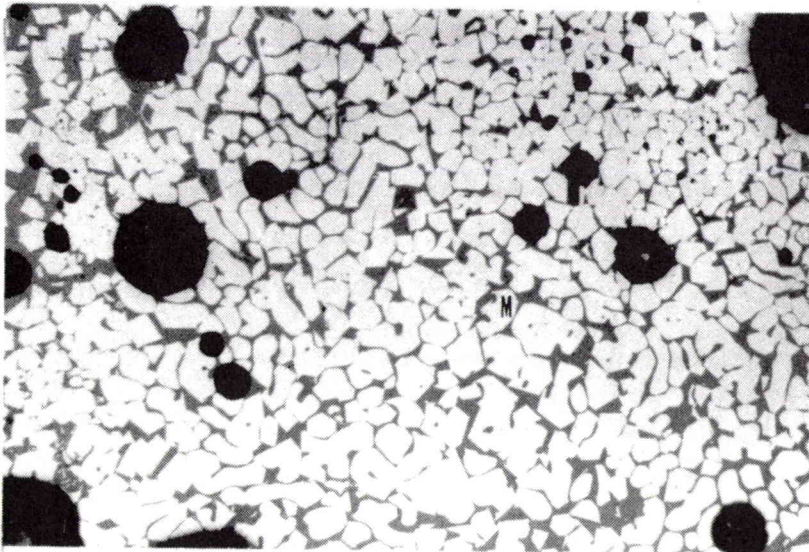
150 μ

n°5



150 μ

n°6



150 μ

n°7

PLANCHE 4

Faciès de la magnétite présente dans les agglomérés (suite)

Photo n° 8

Figure de dissolution de la magnétite M.

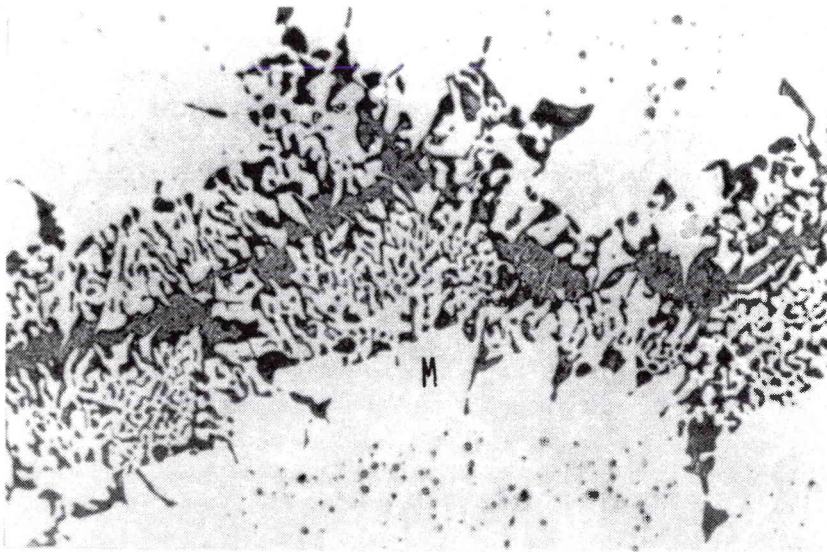
Photo n° 9

Figure de "martitisation" de la magnétite (M). L'oxyde ferrique $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ (H) est orienté suivant les plans de cristallisation 111 de la magnétite. Au contact de la gangue, on observe des cristallisations d'hématite.

Photo n° 10

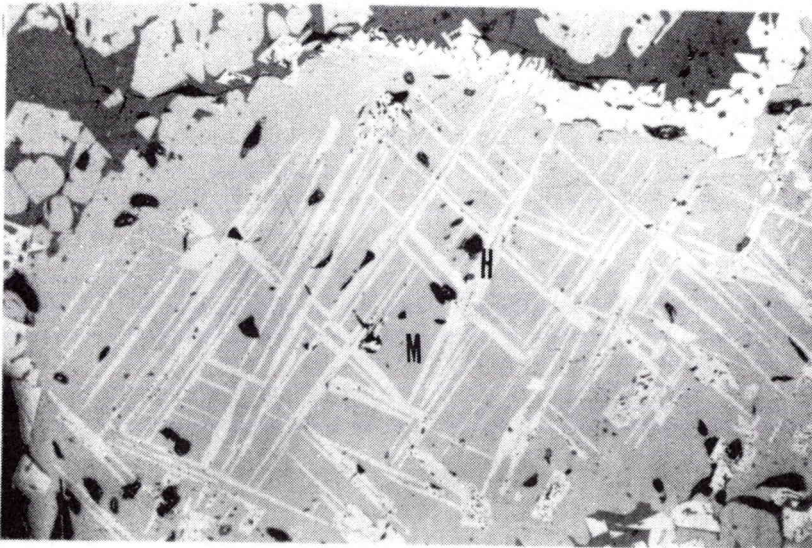
Oxydation périphérique des grains de magnétite.

Pl. 4



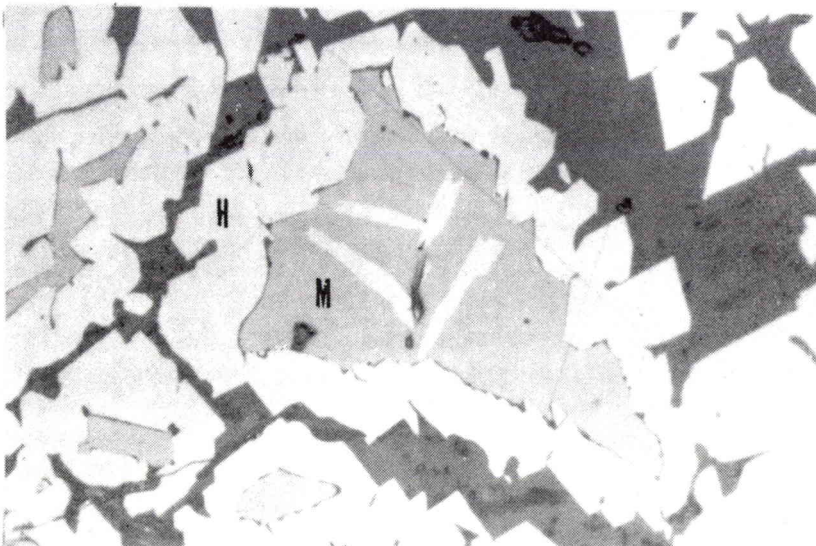
150 μ

n° 8



150 μ

n° 9



150 μ

n° 10

PLANCHE 5

Faciès de l'hématite présente dans les agglomérés

Photo n° 11

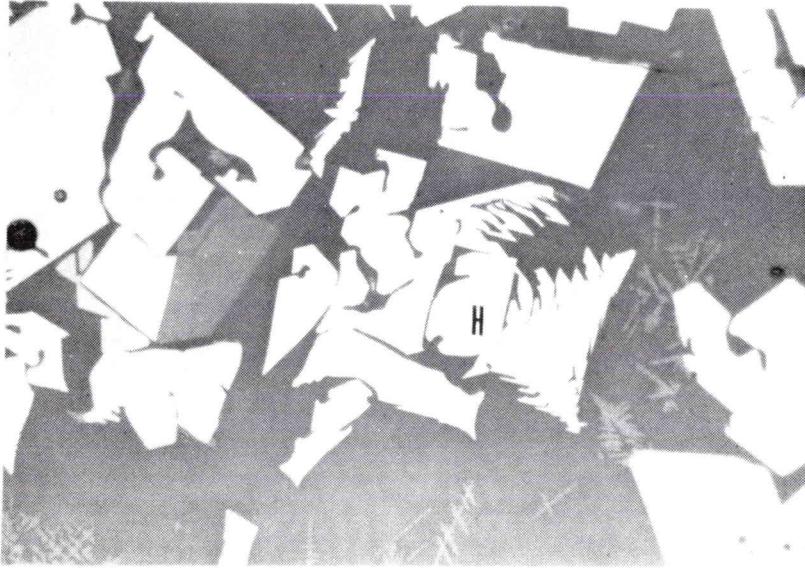
Cristallisation automorphes d'hématite H.

Photo n° 12

Dendrites d'hématite.

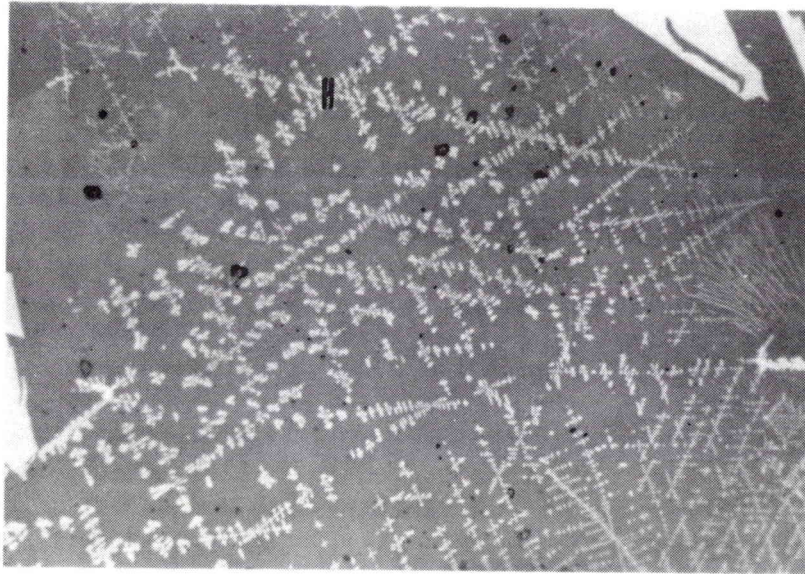
Photo n° 13

Filonnets d'oxyde ferrique H affectant la magnétite M (martitisation). Il est intéressant de noter que, dans le cas présent, les filonnets sont dissous par la gangue silicatée. Précédemment (photo n° 9), nous avons vu que, au contraire, les filonnets cristallisaient au contact de la gangue.



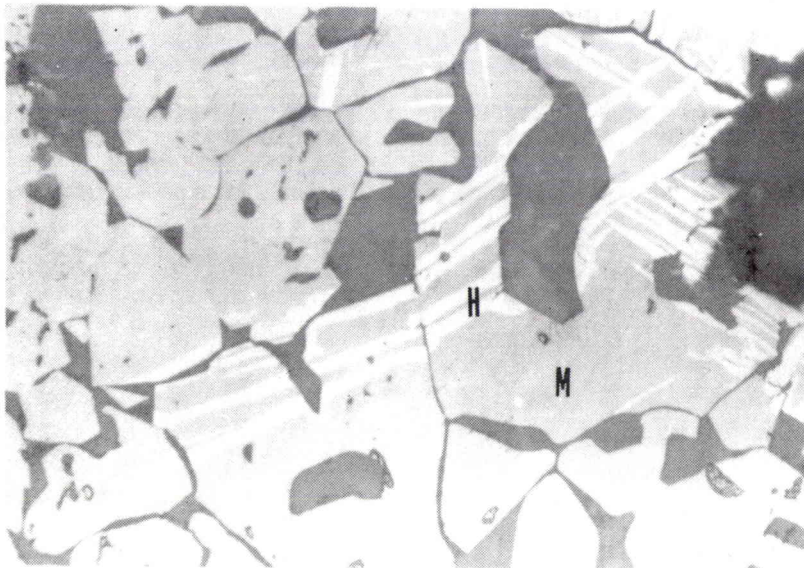
150 μ

n° 11



150 μ

n° 12



150 μ

n° 13

PLANCHE 6

Faciès des ferrites de chaux présents dans les agglomérés

Photo n° 14

Ferrites en aiguilles (F)

H : hématite

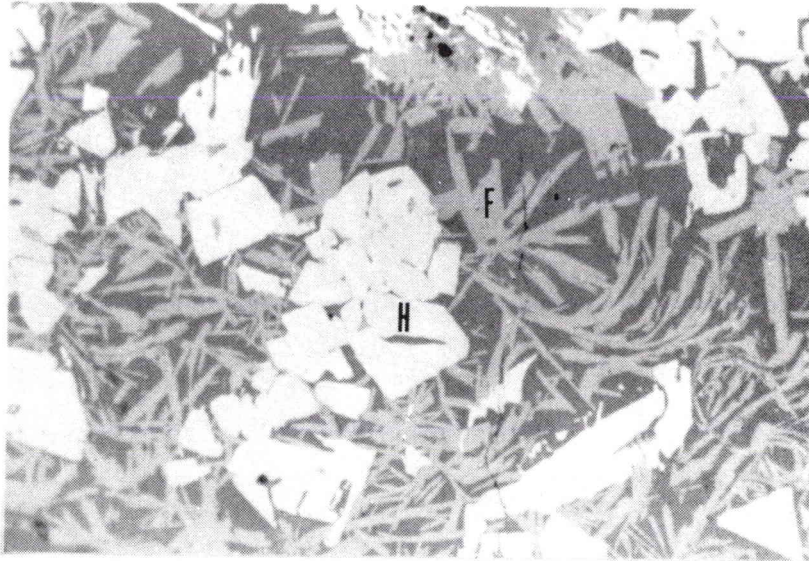
Photo n° 15

Ferrites en tablettes (F)

M : magnétite

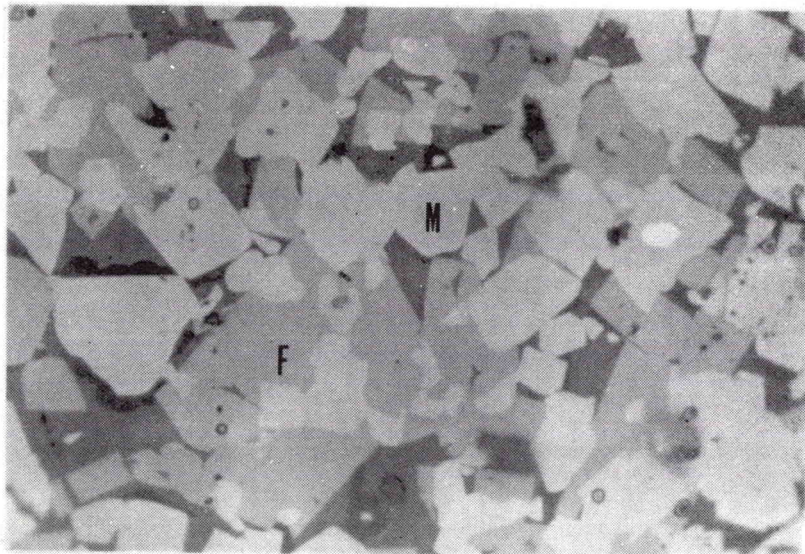
Photo n° 16

Agglomérats de ferrites en aiguilles (F)



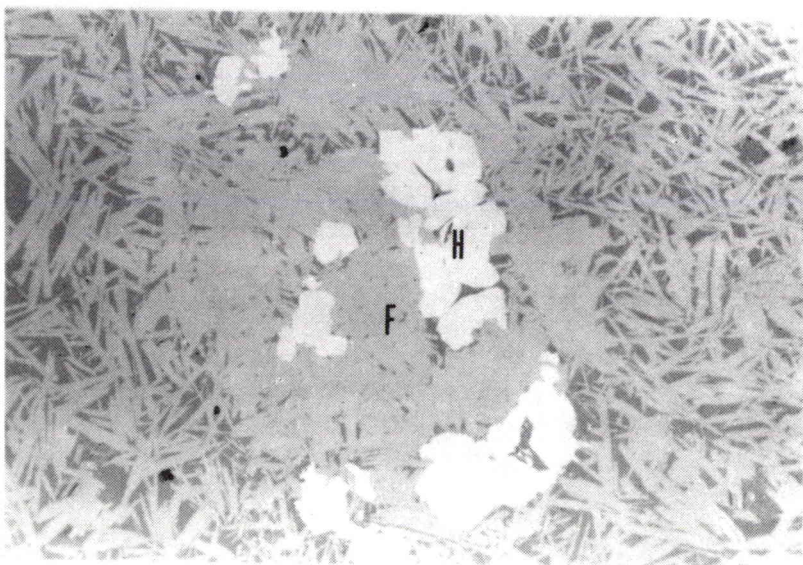
150 μ

n°14



150 μ

n°15



150 μ

n°16

PLANCHE 7

Cristallisations observées dans la gangue silicatée

Photo n° 17Fayalite $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

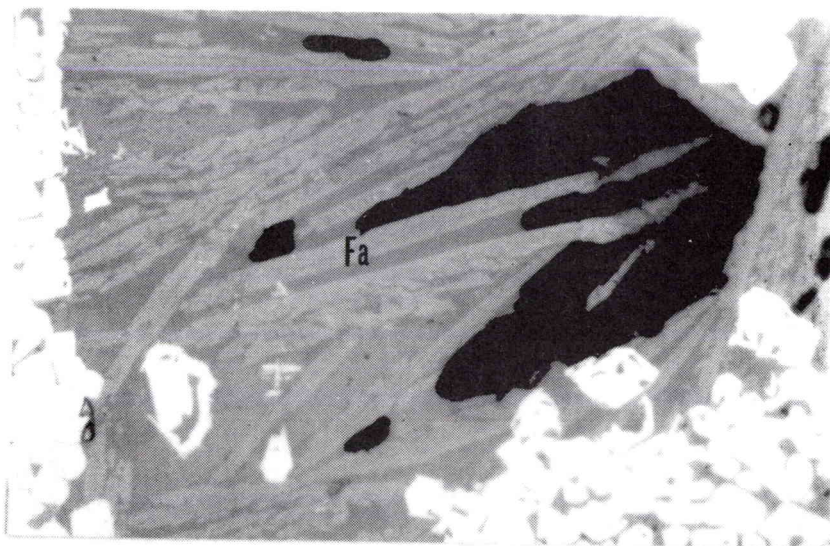
Fa : cristaux de fayalite

Photo n° 18Gehlénite ferrifère $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2 \text{SiO}_7$

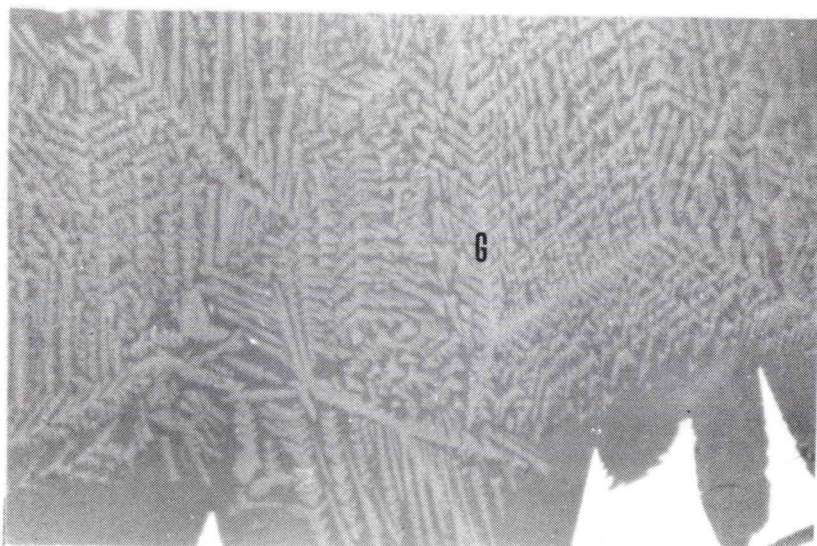
G : cristallisation de gehlénite

Photo n° 19Silicate de chaux $\gamma \text{ 2 CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (?)

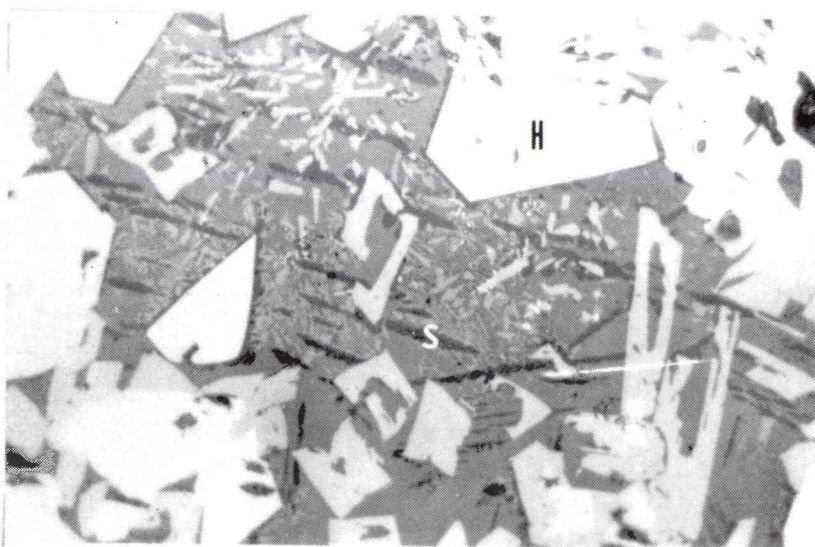
Ce silicate (S) apparaît sous forme d'aiguilles de très faible pouvoir réflecteur.



n° 17



n° 18



n° 19

ANNEXE III

CALCULS DIVERS

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
III.1 - DETERMINATION QUANTITATIVE PAR CALCUL DE LA MAGNETITE SUBSTITUEE PAR LES IONS Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} DES AGGLOMERES	219
III.2 - DETERMINATION QUANTITATIVE PAR CALCUL DE LA MAGNETITE SUBSTITUEE PAR LES IONS Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ET PAR LA MAGHEMITE $Fe_2O_3\gamma$	220
III.3 - CALCULS DES RAPPORTS $\frac{I.F.}{Fe^{2+} \times 4,146}$ et $\frac{I.F.}{M}$ DU SPINELLE $Fe_2^{3+} (Fe_{1-x-y}^{2+}, Ca_y, \frac{2}{3} Fe_x^{3+}) O_4$ EN FONCTION DE x ET y	221

III.1 - DETERMINATION QUANTITATIVE PAR CALCUL DE LA MAGNETITE SUBSTITUEE
PAR LES IONS Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} DES AGGLOMERES

Le calcul est effectué en considérant que la magnétite substituée est une solution solide de magnétite Fe_3O_4 , d'hercynite $FeO \cdot Al_2O_3$, de magnésioferrite $MgO \cdot Fe_2O_3$ et de jacobsite $MnO \cdot Fe_2O_3$.

Dans ces différents constituants, les teneurs en Al_2O_3 , MgO , Mn , Fe^{2+} sont (tableau AIII.1) :

Constituants	Al_2O_3	MgO	Mn	Fe^{2+}
Magnétite				24,12 %
Hercynite	58,66 %			
Magnésioferrite		20,16 %		
Jacobsite			23,82 %	

TABLEAU AIII.1

$$M \% = Fe^{2+} \% \times \frac{100,00}{24,12} = Fe^{2+} \% \times 4,146$$

$$H \% = Al_2O_3 \% \times \frac{100,00}{58,66} = Al_2O_3 \% \times 1,705$$

$$M_f \% = MgO \% \times \frac{100,00}{20,16} = MgO \% \times 4,975$$

$$J \% = Mn \% \times \frac{100,00}{23,82} = Mn \% \times 4,198$$

En pratique, le calcul est effectué comme suit :

Soit Fe_t^{2+} , Al_2O_3 , MgO , Mn les teneurs en fer ferreux, alumine, magnésie et manganèse de l'aggloméré.

Soit M , H , M_f et J les poids de magnétite, hercynite, magnésioferrite et jacobsite.

$$H = Al_2O_3 \times 1,705$$

$$\text{Fer ferreux lié à l'hercynite : } Fe_h^{2+} = H \times 0,3213$$

$$M = (Fe_t^{2+} - Fe_h^{2+}) \times 4,146$$

$$M_f = MgO \times 4,975$$

$$J = Mn \times 4,198$$

La teneur en magnétite substituée est : $P \% = H + M + M_f + J$

III.2 - DETERMINATION QUANTITATIVE PAR CALCUL DE LA MAGNETITE SUBSTITUEE PAR LES IONS Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ET PAR LA MAGHEMITE $Fe_2O_3\gamma$

Les poids de H , M , M_f et J sont calculés comme précédemment. Le poids de $Fe_2O_3\gamma$ est calculé à partir de l'indice Forrer mesuré et de l'indice Forrer calculé lié aux poids de magnétite, magnésioferrite et jacobsite.

$$I.F.m = M$$

$$I.F.mf = M_f \times 0,87$$

$$I.F.j = J \times 0,29$$

cf chapitre V

$$I.F.\gamma = I.F.mesuré - (I.F.m + I.F.mf + I.F.j)$$

$$Fe_2O_3\gamma = I.F.\gamma \times 1,103 \quad (\text{cf chapitre V})$$

La teneur en magnétite substituée est : $P \% = H + M + M_f + J + Fe_2O_3\gamma$

N.B. : Pour une aimantation à saturation de la maghémite de $69,5 \text{ gauss.cm}^3/\text{g}$, nous avons $Fe_2O_3\gamma = I.F.\gamma \times 1,322$.

III.3 - CALCUL DES RAPPORTS $\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$ ET $\frac{\text{I.F.}}{\text{M}}$ DU SPINELLE
 $\text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}, \text{Ca}_y, \frac{2}{3} \text{Fe}_x^{3+}) \text{O}_4$ EN FONCTION DE x ET y

III.3.1 - $x = 0$ Spinelle : $\text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}_{1-y}^{2+}, \text{Ca}_y) \text{O}_4$

Courbes 1, 1' de la Fig. V.16

Les résultats sont donnés au tableau AIII.2.

y	M	n _B	σ	I.F.	Fe ²⁺	$\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$	$\frac{\text{I.F.}}{\text{A.T.}}$	Mole %	
								Fe ₃ O ₄	CaO.Fe ₂ O ₃
0,0	231,5	4,0	92,0	100,0	24,2	1,0	1,00	100	0
0,2	228,4	3,2	74,6	81,1	19,6	1,0	0,81	80	20
0,4	225,2	2,4	56,7	61,6	14,9	1,0	0,62	60	40
0,6	222,1	1,6	38,3	41,6	10,1	1,0	0,42	40	60
0,8	218,9	0,8	19,4	21,1	5,1	1,0	0,21	20	80
1,0	215,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,00	0	100

TABLEAU AIII.2

$$\sigma = \frac{n_B \times 5.322,5}{M}$$

cf. chapitre V page 28

$$\text{I.F.} = \frac{n_B \times 5.785,5}{M}$$

III.3.2 - $y = 0$ Spinelle : $\text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}_{1-x}^{2+}, 2/3 \text{Fe}_x^{3+}) \text{O}_4$

Courbes 2, 2' de la Fig. V.16

Les résultats sont donnés au tableau AIII.3

x	M	n_B	σ	I.F.	Fe^{2+}	$\frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$	$\frac{\text{I.F.}}{\text{A.T.}}$	Mole %	
								Fe_3O_4	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$
0	231,5	4,00	96,5	100,0	24,2	1,0	1,00	100	0
0,1	229,6	3,93	91,1	99,0	21,9	1,1	0,99	87,4	12,6
0,2	227,7	3,87	90,4	98,3	19,6	1,2	0,98	74,8	25,2
0,3	225,9	3,80	89,5	97,3	17,3	1,4	0,97	63,6	36,4
0,4	224,1	3,73	88,6	96,3	14,9	1,6	0,96	53,1	46,9
0,5	222,2	3,67	87,9	95,5	12,5	1,8	0,95	42,7	57,3
0,6	220,4	3,60	86,9	94,5	10,1	2,2	0,94	33,3	66,7
0,7	218,5	3,53	86,0	93,4	7,7	3,0	0,93	24,4	75,6
0,8	216,7	3,47	85,2	92,6	5,1	4,4	0,91	15,7	84,3
0,9	214,8	3,40	84,2	91,5	2,6	8,5	0,91	7,6	92,4
1,0	212,9	3,33	83,2	90,5	0		0,90	0	100

TABLEAU AIII.3

pour $x = 1$ le spinelle contient $\frac{4}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$

III.3.3 - Spinnelle : $\text{Fe}_2^{3+} (\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}, \text{Ca}_y, 2/3 \text{Fe}_x^{3+}) \text{O}_4$

Courbes 3, 3' - 4, 4'... de la Fig. V.16

Les résultats sont donnés au tableau AIII.4

y	x	M	n _B	σ	Fe ²⁺	I.F.	①	②	Mole %			CaO %
									Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ γ	F	
0,1	0	230,0	3,6	83,3	21,8	90,5	1,00	0,91	90,0	0,0	10,0	2,4
	0,2	226,2	3,5	81,6	17,3	88,7	1,24	0,89	65,5	25,2	9,3	2,5
	0,4	222,5	3,3	79,6	12,5	86,5	1,67	0,87	44,2	47,0	8,8	
	0,6	218,8	3,2	77,8	7,7	84,6	2,65	0,85	25,0	66,7	8,3	
0,2	0	228,4	3,2	74,6	19,6	81,1	1,00	0,81	80,0	0,0	20,0	4,9
	0,2	224,7	3,1	73,4	14,9	79,8	1,29	0,80	56,0	25,0	19,0	5,0
	0,4	220,9	2,9	69,8	10,1	75,9	1,81	0,76	35,4	46,9	17,7	5,0
	0,6	217,2	2,8	68,9	5,1	74,8	3,54	0,75	16,7	66,6	16,7	5,2
0,3	0	226,8	2,8	65,7	17,2	71,4	1,00	0,71	70,0	0,0	30,0	7,4
	0,2	223,1	2,7	61,5	12,5	66,8	1,29	0,67	46,8	25,2	28,0	7,5
	0,4	219,4	2,5	61,4	7,6	66,7	2,12	0,67	26,5	47,0	26,5	7,7
0,4	0	225,2	2,4	56,7	14,9	61,6	1,00	0,62	60,0	0,0	40,0	9,9
	0,2	221,5	2,3	54,5	10,1	59,3	1,42	0,59	37,4	25,2	37,4	10,1

TABLEAU AIII.4

$$\textcircled{1} = \frac{\text{I.F.}}{\text{Fe}^{2+} \times 4,146}$$

$$\textcircled{2} = \frac{\text{I.F.}}{\text{A.T.}}$$

$$F = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$$

$$\text{pour } x = \frac{1}{3} \quad y = \frac{2}{3} \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$$

ANNEXE IV

ECHANTILLONNAGE ET VARIANCES D'ESTIMATION

SOMMAIRE

Pages

IV.1 - INTRODUCTION

IV.2 - ECHANTILLONNAGE

IV.3 - PROBLEME LIE A LA DETERMINATION DES VARIANCES D'ESTIMATION

IV.3.1 - Enoncé du problème

IV.3.2 - Essai de détermination des variances

IV.4 - CORRELATIONS

IV.5 - CONCLUSION

TABLEAUX ET FIGURES

Fig. AIV.1 - Variances d'estimation liées au constituant C d'une tranche granulométrique i :

$$\sigma_{o(i)}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$$

Fig. AIV.2 - Fonction de covariance $C_M(h)$ du constituant M

Tableau AIV.1 - Variances σ_1^2 de la magnétite et de l'hématite obtenues sur 1 cm² d'une surface polie de minerai de Malmberget

Tableau AIV.2 - Variances σ_2^2 obtenues à partir de 5 champs de 1 cm²

Fig. AIV.3 - Schéma d'une section polie d'aggloméré de minerai d'Itabira

Tableaux AIV.3 et 4 - Variances σ_2^2 obtenues sur la section prédédente

Tableau AIV.5 - Variances σ_3^2 obtenues à partir de quatre échantillons différents d'une même tranche granulométrique d'un aggloméré de minerai de Mano River

Tableau AIV.6 - Tableau récapitulatif des variances :

$$\sigma_o^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$$

IV.1 - INTRODUCTION

Les résultats de l'analyse minéralogique quantitative donnés au chapitre IV ont été utilisés en partie au chapitre V. Le principe d'utilisation de l'analyseur de textures avait été précisé au chapitre II. Le chapitre VI a eu pour but de définir l'évolution minéralogique quantitative en fonction de l'indice de basicité.

Il convient donc de s'interroger sur le crédit à accorder à ces estimations quantitatives.

Le problème peut être résolu de 2 manières :

- en déterminant les variances d'estimation des proportions volumiques ;
- en établissant des corrélations entre ces estimations et les éléments d'analyse représentatifs non utilisés pour la détermination des estimations.

Dans cette annexe, nous examinerons successivement :

- le mode d'échantillonnage utilisé (IV.2) ;
- le problème lié à la détermination des variances d'estimation (IV.3) ;
- les corrélations entre les estimations pondérales et les éléments d'analyse représentatifs (IV.4).

IV.2 - MODE D'ECHANTILLONNAGE UTILISE

Les échantillons étudiés à l'analyseur de textures suivant le mode opératoire défini au chapitre II ont été prélevés au hasard dans chacune des tranches dans le rapport suivant : 1 échantillon pour un poids de la tranche de 10 %. Chaque échantillon a été scié en 2 moitiés ; une moitié étant utilisée pour la confection de la surface polie sur laquelle 1 cm², pris au hasard, sera balayé ; l'autre moitié ayant été broyée pour la détermination de la masse volumique réelle.

L'étude de 1 cm² étant sensée représenter 1 cm³ d'aggloméré, nous caractérisons finalement 40 x 10³ cm³ d'aggloméré (volume de la cuve expérimentale) par les résultats obtenus à partir de l'étude de 10 cm³.

IV.3 - PROBLEME LIÉ A LA DETERMINATION DES VARIANCES D'ESTIMATION

Pour simplifier, nous ne considèrerons, dans ce qui suit, que les variances d'estimation des proportions volumiques.

Rappelons que la proportion pondérale C % d'un constituant C est :

$$C \% = \rho_C \sum_i \frac{C_i}{(1 - p_i) \times \rho_i} \times x_i$$

C_i = proportion volumique du constituant dans la tranche i

p_i = porosité

x_i = poids de la tranche

ρ_C = masse volumique réelle du constituant

ρ_i = masse volumique réelle de la tranche

La variances d'estimation liée à C % dépend essentiellement des variances d'estimation volumique liées à C_i et p_i .

En effet, nous pouvons considérer que :

- l'incidence due à l'incertitude liée à ρ_C est négligeable. Les raisons qui ont guidé le choix des masses volumiques réelles des constituants ont été précisées au chapitre V.

- l'évolution des masses volumiques réelles des agglomérés en fonction de la nature du minerai et de l'indice de basicité (Fig. V.2) montre que les valeurs mesurées ρ_i semblent représentatives.

- la précision des pesées x_i est suffisante.

IV.3.1 - Enoncé du problème

La variance d'estimation $\sigma_{o(i)}^2$ du constituant C dans la tranche granulométrique i est la somme de 3 variances (fig. AIV.1).

- σ_1^2 - variance d'estimation du constituant à l'intérieur de la surface élémentaire balayée : cette variance est liée aux conditions opératoires du comptage (pas, interligne).
- σ_2^2 - variance d'estimation du constituant dans l'échantillon prélevé : cette variance est liée à la représentativité de la surface balayée par rapport à toutes les sections possibles de l'échantillon.
- σ_3^2 - variance liée à l'estimation du constituant dans l'échantillon prélevé par rapport à l'estimation du même constituant dans un échantillon voisin : cette variance est liée à la représentativité de l'échantillon prélevé dans la tranche i .

$$\text{En conclusion : } \sigma_{C(i)}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$$

Soit C la teneur réelle du constituant dans l'aggloméré et C_0 l'estimation de cette teneur effectuée à l'aide de l'analyseur de textures.

En faisant l'hypothèse d'une répartition gaussienne et avec un niveau de confiance de 65 %, nous avons :

$$C_0 - \sigma_0 < C < C_0 + \sigma_0$$

En supposant qu'il n'y a pas interdépendance entre les tranches granulométriques : $\sigma_0 = \sqrt{\sum_i \sigma_{C(i)}^2 \cdot \alpha_i^2}$

α_i étant le poids % de la tranche i .

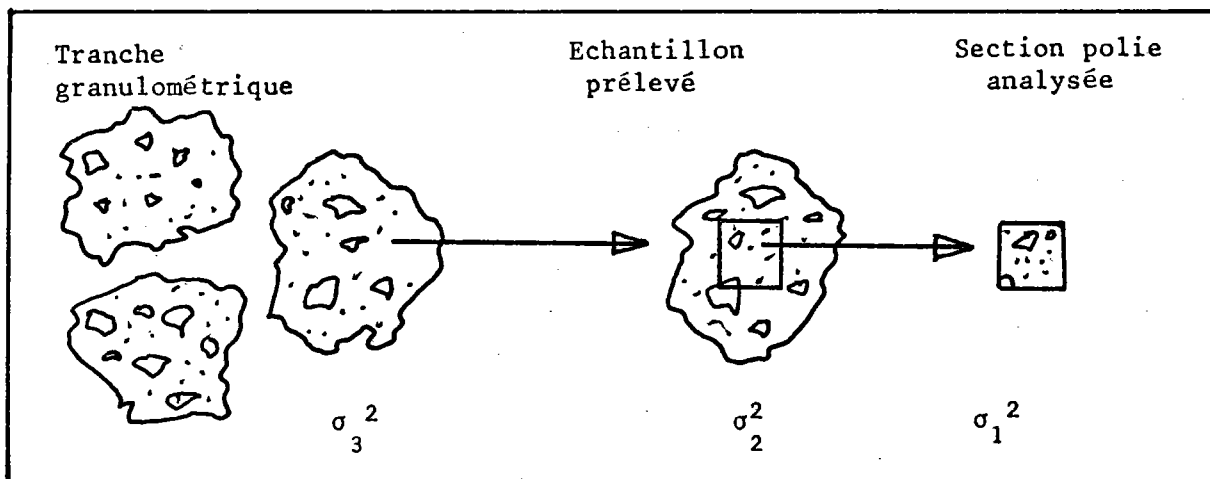


FIGURE AIV.1 VARIANCES D'ESTIMATION LIEES AU CONSTITUANT C D'UNE TRANCHE GRANULOMETRIQUE i .

IV.3.2 - Essai de détermination des variances

IV.3.2.1 - Variance σ_1^2

L'étude de cette variance a été faite sur une section polie d'aggloméré de minerai de MalMBERGET (0 % de castine) de granulométrie > 30 mm.

G. MATHERON a montré (8) que la variance d'estimation σ_1^2 est proportionnelle à la portée a et inversement proportionnelle à la longueur totale analysée l :

$$\sigma_1^2 = \frac{a}{l} M (1 - M)$$

M est l'estimation du constituant.

La portée a , distance à partir de laquelle le milieu peut être considéré comme statistiquement homogène, est obtenue expérimentalement à partir du covariogramme du constituant :

$$a = \frac{2}{M(1 - M)} \int_0^{\infty} (C_M(h) - M^2) dh \quad (8)$$

$C_{M(h)}$ est la fonction de covariance du constituant M

h est la distance séparant deux prises d'information (pas d'analyse)

La fig. AIV.2 représente la fonction de covariance $C_{M(h)}$.

Cette fonction est la probabilité pour que les deux extrémités d'un vecteur de longueur nh soient contenues dans le constituant M . La technologie de l'analyseur de textures permet de construire cette fonction.

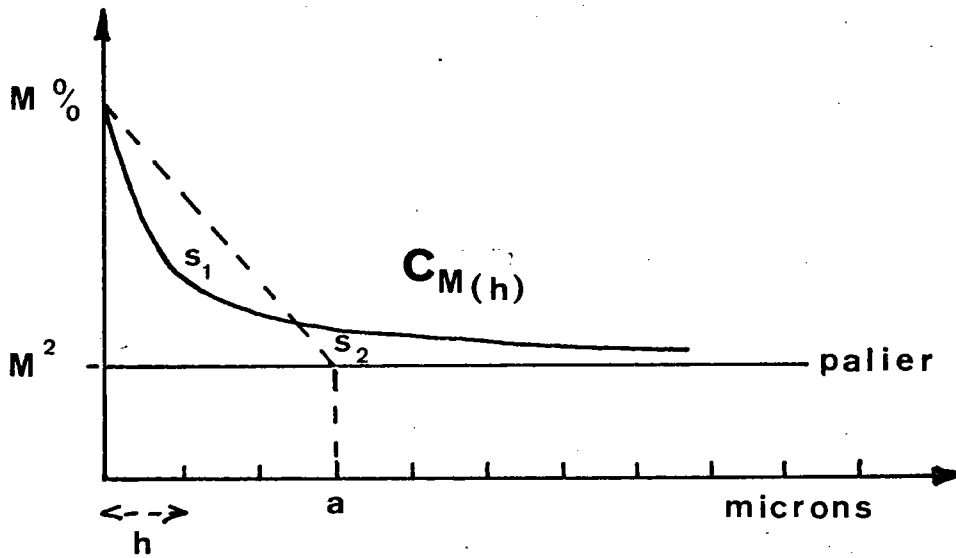
Pour $h = 0$ nous avons $C_{M(h)} = M$ % estimation du constituant

Pour $h = \infty$ nous avons $C_{M(h)} = M^2$

a peut être déterminé par calcul (détermination de la surface comprise entre $C_{M(h)}$ et le palier M^2 ou graphiquement en faisant $S_1 = S_2$ (fig. AIV.2).

Les résultats de l'étude effectuée sur 1 cm² d'une section polie d'un aggloméré de minerai de MalMBERGET ont été les suivants en ce qui concerne l'estimation volumique de l'hématite et de la magnétite (tableau AIV.1).

FIGURE AIV.2 FONCTION DE COVARIANCE $C_M(h)$ DU CONSTITUANT M



M % estimation du constituant M

h pas d'analyse

a portée

TABLEAU AIV.1

Constituants	Magnétite	Hématite
Estimation M %	67,0	14,5
Portées calculées	340 μ	96 μ
Variances σ^2_1	0,81	1,21
Ecart-type σ_1	0,9	1,1

IV.3.2.2 - Variance σ^2_2

L'observation microscopique a montré que l'aggloméré peut contenir des morceaux de minerai "non digérés". Dans ce cas, l'hétérogénéité de l'aggloméré, à l'échelle du cm^2 , dépend de la granulométrie du minerai aggloméré.

Nous allons donc considérer 2 cas extrêmes (cf courbes granulométriques des minerais, p.) :

- a - un aggloméré de minerai fin et bien calibré (MalMBERGET)
- b - un aggloméré de minerai grossier et mal calibré (Itabira)

a) Aggloméré de minerai de MalMBERGET

L'étude a été effectuée sur la section polie utilisée précédemment pour la détermination de σ^2_1 .

Les résultats obtenus par le balayage de 5 champs de 1 cm^2 pris au hasard sont donnés au tableau AIV.2.

b) Aggloméré de minerai d'Itabira

La fig. AIV.3 schématise l'hétérogénéité de la section. Les estimations en hématite et magnétite des champs 1, 2, 3, 4, 5 et 6 et des ensembles I, II et III sont données aux tableaux AIV.3 et AIV.4.

TABLEAU AIV.2

Champ n°	1	2	3	4	5
Hématite	16,0	15,2	17,6	15,0	13,5
Magnétite	67,4	67,8	62,9	65,6	67,9
Gangue	16,6	17,0	19,5	19,4	18,6
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Constituant	Moyenne		Variance σ^2	Ecart-type σ	
Hématite	15,5		1,8	1,3	
Magnétite	66,3		3,6	1,9	
Gangue	18,2		1,9	1,2	

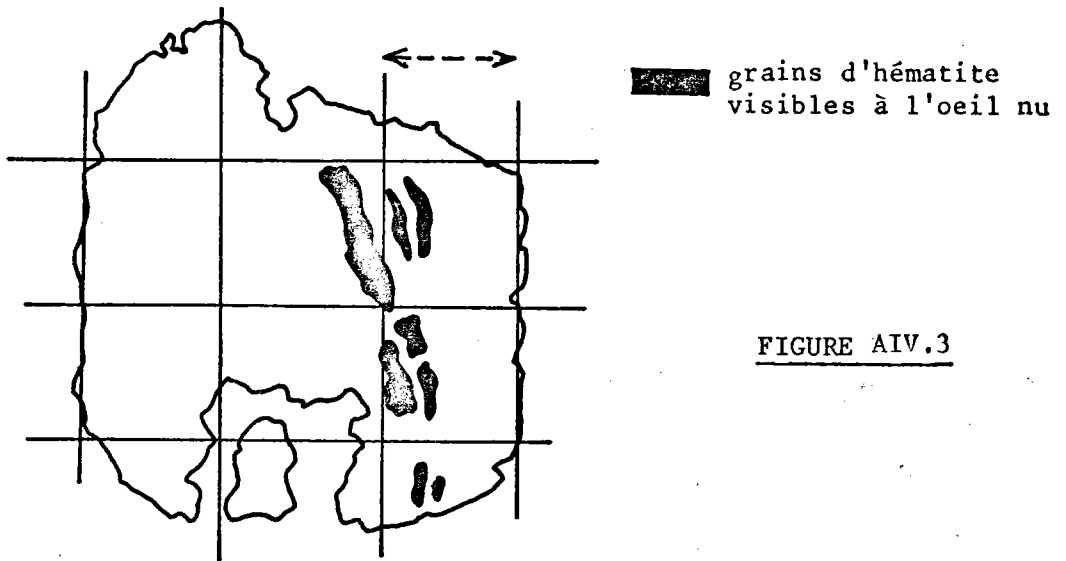


FIGURE AIV.3

- Analyse des champs 1, 2, 3... :

TABLEAU AIV.3

Champs	1	2	3	4	5	6
H	9,30	21,60	2,12	0,45	0,12	11,64
M	51,79	44,90	50,82	47,61	49,58	49,69

Moyennes H = 7,5 M = 49,1
 σ 7,0 2,2

- Analyse des ensembles I = 1 + 4, II = 2 + 5, III = 3 + 6, chacun de ces ensembles ayant été décomposés en 21 champs élémentaires de 1 cm² par décalage de l'interligne :

TABLEAU AIV.4

Ensembles	I	II	III
H	1,29 ± 0,56	9,42 ± 6,80	11,31 ± 1,62
M	53,58 ± 2,45	48,32 ± 1,60	49,10 ± 2,13

Les résultats sur l'ensemble de la surface ainsi décomposée en 63 champs élémentaires sont :

$$H = 7,34 \pm 2,99$$

$$M = 50,33 \pm 2,06$$

Les estimations globales obtenues à partir des différentes tranches granulométriques sont :

$$H = 9 \%$$

$$M = 44 \%$$

Nous constatons que l'écart type d'estimation dans le cas d'un aggloméré de minerai contenant de gros grains d'hématite peut être important, surtout en ce qui concerne l'hématite :

$$\sigma_H \approx \frac{3}{7} = 43 \%$$

$$\sigma_M \approx \frac{2}{50} = 4 \%$$

La granulométrie du minerai d'Itabira contient 20 % de grains > 5 mm. Le pourcentage de grains > 5 mm des autres minerais est compris entre 0 et 5 %.

IV.3.2.3 - Variance σ_3^2

L'étude de 4 champs de 1 cm² pris au hasard sur 4 échantillons différents d'une même tranche granulométrique d'un aggloméré de minerai de Mano River a donné les résultats suivants (tableau AIV.5).

IV.3.2.4 - Conclusion

Nous avons vu (IV.3.1) que la variance d'estimation σ_o^2 est :

$$\sigma_o^2 = \sum_i \sigma_{C(i)}^2 \cdot \alpha_i^2$$

avec : $\sigma_{C(i)}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$

TABLEAU AIV.5

Echantillon n°	1	2	3	4
Hématite	2,8	2,1	1,3	1,4
Magnétite	74,1	71,8	73,6	69,4
Gangue	23,1	26,1	25,1	29,2
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0
Constituant	Moyenne	Variance σ_3^2	Ecart-type σ_3	
Hématite	1,9	0,37	0,60	
Magnétite	72,2	3,4	1,8	
Gangue	25,9	4,9	2,2	

Les résultats qui précèdent peuvent être utilisés à l'aide de deux hypothèses :

1°) La variance d'estimation $\sigma_{C(i)}^2$ est identique dans chacune des tranches granulométriques.

$$\text{Il vient : } \sigma_0^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$$

2°) Les variances d'estimation de l'hématite et de la magnétite sont identiques dans les agglomérés de minerais de Maloberget et de Mano River.

Le tableau AIV.6 donne les résultats ainsi obtenus.

TABLEAU AIV.6

Constituant	σ_1^2	σ_2^2	σ_3^2	σ_0^2	σ
Hématite	1,2	1,8	0,4	3,4	1,8
Magnétite	0,8	3,6	3,4	7,8	2,8

Les estimations volumiques en hématite et magnétite de l'aggloméré de Maloberget (0 %) étant respectivement de 23 et 65 %, l'ordre de grandeur des erreurs d'estimation serait :

- pour l'hématite : $\frac{dh}{h} = \frac{1,8}{23} \approx 8 \%$

- pour la magnétite : $\frac{dm}{m} = \frac{2,8}{65} \approx 4 \%$

IV.4 - CORRELATIONS

Les difficultés liées à la détermination des variances d'estimation nous obligent à utiliser les corrélations avec des éléments d'analyse représentatifs pour juger la validité des résultats obtenus.

Les éléments représentatifs sont les résultats des analyses chimiques ainsi que les Indices Forrer.

La corrélation entre l'Indice Forrer et l'estimation de la teneur en magnétite a fait l'objet de la fig. V.9. La corrélation (fig. V.6) entre les teneurs en ferrites de chaux et la teneur en CaO des agglomérés est en accord avec la présence essentielle du ferrite $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ déterminé par diffraction X.

La corrélation entre le poids de gangue estimé et la somme des oxydes susceptibles de la composer a été donnée à la fig. V.7.

Enfin, nous avons vu que la dispersion des teneurs en hématite en fonction de l'indice de basicité (fig. VI.6) est en accord avec l'évolution du degré d'oxydation.

IV.5 - CONCLUSION

La complexité de la détermination des variances d'estimation relatives au mode d'échantillonnage utilisé ne nous a pas permis de calculer les écarts types liés aux teneurs pondérales.

Seules, les corrélations avec des éléments d'analyse représentatifs permettent de juger la validité des résultats.