

Etude minéralogique et chimique du phosphate naturel d'Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisie)

Khaled BOUGHZALA^{1,3*}, Nabil FATTAH² Khaled BOUZOUITA⁴ et Habib BEN HASSINE⁴

¹Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Ksar Hellal, 5070 Tunisie

²Gafsa Phosphate Company, Research Center Metlaoui 2130, Tunisia

³Preparatory Institute for Engineering Studies, 5000 Monastir- Tunisia

⁴Carthage University, High School of Agriculture of Mograne, 1121 Mograne, Tunisia

*Correspondance, courriel : khaledboughzala@gmail.com

Résumé-

Abandonné dans les années quatre-vingt du 20^{ème} siècle, le gisement d'Oum El Khecheb, ancienne mine du champ de Mélaoui, fut «redécouvert» de nouveau et programmé pour l'exploitation, toujours par la Compagnie des Phosphates de Gafsa. C'est l'exploration souterraine de ce gisement qui a orienté vers cette initiative d'éventuelle future exploitation d'une zone facile à entreprendre. En prenant pour objet d'étude la série phosphatée du gisement d'Oum El Khecheb, nous avons cherché à identifier les différences et les similitudes de nature pétrographique, minéralogique ou géochimique existant entre les différentes couches et fractions.

L'étude minéralogique a sélectionné les couches CII, CV, CVI et CVIII comme étant les plus minéralisées et potentiellement les plus rentables.

Les différentes analyses effectuées sur le phosphate de cette tranchée ont montré que ce dernier présente un intérêt économique important en raison de sa forte teneur en P₂O₅ jusqu'à 29% dans certaines couches et un rendement chimique qui atteint 90 %, malgré les concentrations relativement élevées en MgO et Cd. La fraction marchande est composée de particules comprises entre 71 et 2000 µm ; la fluorapatite et la francolite y sont souvent accompagnées de carbonates, de certains silicates et de gypse. Pour les argiles, seule la palygorskite a été mise en évidence par DRX dans la fraction fine (< 71 µm).

Mots-clés: phosphate, traitement, DRX, Spectroscopies infrarouges, ATD et ATG.

Abstract-

Mineralogical and Chemistry study of natural phosphate of Oum El Khecheb (Gafsa, Tunisia)

In this work, we studied the Oum El Khecheb deposit, old mine in Mélaoui field. Abandoned in the eighties of the last century, these mines were "rediscovered" again and programmed for operation, always by the Gafsa Phosphate Society. It's the underground exploration field which has guided this initiative to possible future operations of areas easy to undertake. Taking an object of study series of Oum El Khecheb phosphate deposit, we sought to identify the petrographic, mineralogical and geochemical differences and similarities between different layers and fractions.

The mineralogical study selected layers CII, CV, CVI and CVIII as the most mineralized and potentially more profitable.

The analyzes, carried out on the phosphate of the trench, showed that the deposit has a significant economic interest because of its high content of P₂O₅ (about 25%) and its chemical yield which reaches 90%, despite the relatively high concentrations of MgO and Cd. Merchant fraction is composed of between 71 and 2000 microns particles; fluorapatite and francolite

are often accompanied by carbonates, certain silicates and gypsum. For clays, palygorskite has only been detected by XRD in the fine fraction (<71 microns).

Keywords: phosphate, treatment, XRD, Infrared spectroscopes, DTA and GTA.

1. INTRODUCTION

Le phosphate naturel désigne les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés. Plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand [1]. Les facteurs qui sont importants dans la conversion chimique des phosphates naturels en engrais (carbonates libres, fer (Fe), aluminium (Al), magnésium (Mg) et chlorure) ne le sont souvent pas quand la roche doit être employée en application directe [2].

Les gisements sédimentaires ont fourni entre 80 et 90% alors que les gisements ignés ont fourni le reste de la production mondiale de minerai [3]. Les phosphates naturels sont constitués d'une fluoroapatite carbonatée ayant une importante substitution du phosphate par le carbonate [4].

Les gisements phosphatés du bassin de Gafsa sont des gisements sédimentaires formés à l'époque éocène(tertiaire). Ce minerai ne contient pas de l'apatite cristalline mais il est composé essentiellement de minéraux phosphatés cryptocristallins [2]. La constitution minéralogique du phosphate du bassin de Gafsa est hétérogène avec des variations quantitatives selon les gisements et même les couches dans un même gisement [5].

La plupart des gisements sédimentaires contiennent des variétés de fluoroapatite carbonatée qui sont regroupées sous le nom collectif de francolite [6]. Des travaux récents ont été réalisés sur les francolites pour déterminer les compositions chimiques de chaque région du monde. Ces résultats prouvent que les teneurs en calcium (Ca), sodium (Na), magnésium (Mg), phosphore (P), anhydride carbonique (CO_2) et fluor (F) peuvent décrire de manière adéquate la plupart des francolites [7, 8]. Le carbonate substitue le phosphate dans l'apatite avec un taux maximal de substitution variant de 6 à 7% de CO_2 en poids. L'incorporation de CO_2 dans la structure de la francolite s'accompagne d'une teneur accrue en fluor. Les phosphates naturels d'un même gisement sédimentaire peuvent contenir des apatites ayant des propriétés très différentes en raison des conditions géologiques et des altérations [9, 10]. Certains auteurs admettent même une autre écriture dans laquelle l'ion Ca peut être substitué par Mg, Na et même dans certains cas plus rares, par Cd [11].

Par les substitutions multiples qui affectent le réseau cristallin des minéraux phosphatés, le phosphate tunisien est reconnu comme le minerai le plus soluble du monde avant même celui de la Caroline du Nord car la molécule est très fragilisée par les différentes substitutions [12]. La granulométrie du minerai en place, c'est-à-dire la dimension de ses constituants, s'échelonne de quelques microns (argiles) à plusieurs dizaines de centimètres (silex). Une étude granulométrique a montré que la tranche entre (0,07 et 2 mm) est très riche en phosphate. En moyenne, la teneur de la fraction la plus concentrée est de 29 % de P_2O_5 , mais elle peut varier très largement de 20 à 35 %. Au-dessous de 20 %, le minerai n'est, en principe, pas exploité. En général, les minerais de phosphates sont enrichis, c'est-à-dire qu'on leur fait subir un traitement par lequel leur concentration totale en anhydride phosphorique P_2O_5 augmente. Ce traitement a aussi pour but d'accroître le rapport de la concentration en anhydride phosphorique P_2O_5 à la chaux CaO. Plus ce rapport est élevé, plus il est facile de solubiliser, par un traitement de solubilisation à l'acide, l'anhydride phosphorique P_2O_5 [13]. Il a aussi pour but de diminuer la concentration de certaines impuretés qui pourraient gêner les futures utilisations, par exemple, le quartz à cause des problèmes d'abrasion qu'il entraîne, les composés riches en aluminium et en fer qui sont causes des propriétés insolubilisantes de l'anhydride phosphorique (P_2O_5), ce qui peut créer des problèmes lors des traitements et de

filtration effectués lors de la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais. Le magnésium, quant à lui, entraîne, lors de certains traitements chimiques, une augmentation de la viscosité des milieux réactionnels et pose alors des problèmes de reprecipitation. Les minerais extraits subissent diverses méthodes d'enrichissement [14].

Dans ce contexte de choix des gisements les plus rentables en phosphates, l'actuelle étude se propose de diagnostiquer, par le moyen des analyses, les couches d'une ancienne tranchée d'extraction de phosphates située à Oum El Khecheb, dans le bassin minier de Gafsa. Ce diagnostic analytique a pour objectifs d'identifier les compositions chimiques et minéralogiques des constituants des différentes couches de cette tranchée et de dégager les facteurs favorables et défavorables de l'extraction phosphatée, sous l'impact des autres constituants accompagnant les minéraux phosphatés, dans chaque couche.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Localisation du gisement phosphaté d'Oum El Khecheb

Le gisement phosphaté d'Oum El Khecheb est l'une des grandes structures minières de la région de Méthlaoui. Situé à 3 km au nord-est de la ville, à la limite des deux jebels Alima et Stah, ce gisement est observable le long de la route Gafsa-Méthlaoui. L'accès à cette structure se fait par la piste qui longe le tapis roulant acheminant le phosphate des îlots d'Oum El Khecheb vers M'dhilla.

Le relief de la région est imprimé par trois facteurs importants à savoir le climat, la lithologie et les structures. Le gisement d'Oum El Khecheb fait partie du flanc sud de l'anticlinal du Jebel Stah qui se trouve à l'extrémité orientale de la chaîne de Méthlaoui. Cette chaîne qui s'étend depuis Jebel Bou Ramli, au NW de Gafsa, jusqu'au Foug El Khanga, au Sud de Tameghza., est formée par Jebels Bliji et Alima, orientés selon une direction WSW-ENE, et Jebel Stah qui s'allonge selon une direction SW-NE et qui bute contre la méga structure transverse de Jebels Ben Younes, Bouramliet El Ghorra. Cette chaîne présente comme un anticlinorium assez étendu à cœur crétacé dont l'axe plonge vers la terminaison périclinale S-W du Jebel Stah. La fermeture ouest d'Oum El Khecheb fournit des affleurements plus ou moins larges qui peuvent faire l'objet d'une exploitation à ciel ouvert. Ces affleurements représentent l'extension vers l'Ouest de la zone en cours d'exploitation.

2.2 Echantillons prélevés

Sur une coupe stratigraphique d'une tranchée abandonnée à Oum El Khecheb, la manifestation phosphatée a donné lieu à neuf couches minéralisées, numérotées, de I à IX de haut en bas, dans l'ordre du plus récent au plus ancien, intercalées de couches marneuses et/ou carbonatées stériles qu'on appelle "les intercalaires". Elles forment des empilements dans les marnes de l'éocène. Dans ce qui suit, on présente une description des caractéristiques pétrographiques [15].

- La couche la plus ancienne (la plus basale) est la Couche IX. A travers tout le bassin cette couche est partout présente. Sa puissance varie de quelques centimètres à 1.50 mètres. Sa teneur en P_2O_5 et son rendement en poids sont faibles, sur produit marchand.
- La Couche VIII, puissante de 1 à 1,50 m, repose sur un banc de lumachelle à huîtres baptisé "Coquillier de Base", horizon stratigraphique repère, partout omniprésent, à travers le bassin.
- La Couche VII, puissante de 1,20 à 1,50 m est argileuse et faiblement minéralisée. A travers le bassin, elle se présente assez souvent scindée en 2 sous-couches (VIIa et VIIb) par un niveau marneux de 30 à 40 cm.

- La Couche VI, puissante de 1,20 m admettant, à 30 cm du toit, un petit lit d'argiles de 20 à 25 cm d'épaisseur.
 - La Couche V, puissante de 1,20 m, est relativement assez dure et est, relativement bien minéralisée.
 - la Couche IV, puissante de 40 à 60 cm, est une couche de phosphate carbonaté et argileux, dure à mi-dure. A travers le bassin, elle se présente, assez souvent, scindée en 2 sous-couches (IVa et IVb) par un niveau marneux, à boulets calcaires, de 20 à 30 cm.
 - la Couche III, puissante de 30 à 40 cm, est une couche de phosphate argileux, très tendre et faiblement minéralisée.
 - la Couche II, puissante de 2,20 à 2,60 m, est une couche de phosphate tendre à mi-tendre, offrant une bonne teneur en P_2O_5 et un bon rendement en poids, sur produit marchand.
 - la Couche I, puissante de 4 à 5 m, est une couche de phosphate tendre à mi-tendre, offrant une bonne teneur en P_2O_5 et un bon rendement en poids, sur produit marchand.
- Et, enfin, la série conglomératique, puissante d'environ 7 à 9 mètres.
Le prélèvement des échantillons a été effectué en 2013 directement du gisement.

3. 3 Traitement du phosphate

Le procédé de transformation des minerais de phosphate a été effectué pour enrichir le minerai par élimination partielle de certaines impuretés. Ce traitement est constitué par plusieurs étapes qui sont les suivantes :

- La préparation mécanique consiste à concasser le minerai mécaniquement jusqu'à une granulométrie inférieure à 10mm. Il s'agit d'introduire la totalité de l'échantillon tel que parvenu du terrain, dans une sorte de petite goulotte alimentant un concasseur à mâchoires d'ouverture réglable (10mm, dans notre cas). Les traitements du phosphate par lavage ont été effectués en 6 étapes : la première phase est la phase de débouillage qui consiste à débarrasser le minerai noble des impuretés qui l'accompagnent. L'opération débouillage tente, en fait, de déliter essentiellement les composants argileux de l'exogangue et de libérer les grains phosphatés des autres constituants qui les entourent dans une virole cylindrique placée horizontalement sur des tambours. Le mouvement rotatif de la virole dure 20 mn à une vitesse de rotation de 70 tours par minute. On obtient alors des grains phosphatés libres en grande majorité, des argiles délitées et autres constituants mixtes et/ou libres.
- Au terme du temps de débouillage alloué, on procède à la coupure haute qui consiste à verser tout le contenu de la virole (la pulpe) sur un tamis d'ouverture 2mm, et de tamiser, à l'eau, cette pulpe jusqu'à ce que tous les éléments de dimensions inférieures à 2mm passent à travers le tamis dans une bassine placée en bas. Le refus du tamis est récupéré et placé dans un récipient.
- Aussi on procède à une coupure basse qui consiste à tamiser, aussi soigneusement que possible, le contenu de la bassine (les passants à 2 mm) à l'aide d'un tamis d'ouverture 71 μ m. Cette opération est comparativement plus longue que la première pour débarrasser le minerai des fractions fines dont essentiellement les argiles.

Le refus du tamis 71 μ m forme la tranche granulométrique (2000 μ m, +71 μ m) qu'on récupère et qu'on met dans un récipient à part. Les passants à 71 μ m sont de même récupérés et placés dans un autre récipient.

Donc, au total, nous obtenons trois tranches granulométriques: les supérieures à 2 mm (+2000 μ m) : ce sont des fractions rejetées, la tranche (2000 μ m, +71) μ m : ce sont des fractions marchandes et la tranche des inférieures à 71 μ m : ce sont des fractions rejetées.

- Généralement, pour plus de propreté de l'échantillon, on procède à ce qu'on appelle l'attrition dont le but est d'obtenir une meilleure libération des grains de phosphate et l'élimination des fines laissées par le débouillage. L'attrition est optimisée en fixant une

vitesse de rotation de la machine attritionneuse de 1200 tours par minute et une concentration en solide de la pulpe de 60% pendant un temps jugé nécessaire égal à 5 minutes. La pulpe est, de nouveau, tamisée à 71 µm, pour éliminer les fractions fines libérées par attrition. Au terme de ce travail de débouillage et de tamisage, on place les trois récipients dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. Après 12 heures d'étuvage à 100°C, chaque tranche granulométrique est pesée, soigneusement homogénéisée et divisée en lots équivalents et représentatifs pour servir aux différentes analyses requises.

Le calcul des rendements en poids s'effectue par division de la masse de chaque tranche granulométrique par la masse totale des trois tranches récupérées.

- Après, un broyage très fin à sec a été effectué dans le but d'avoir un échantillon de dimensions très réduites se prêtant aux différentes analyses chimiques requises.

2. 4 Caractérisation des poudres

Les surfaces des différentes couches des minerais phosphatés ainsi que le mélange de ces couches, ont été examinés à l'aide d'une loupe binoculaire de type Zeiss de grossissement x 20, d'Oculaire WF x 10 et le zoom d'objectif x 2. L'examen par DRX des échantillons a été effectué au moyen d'un diffractomètre sur poudre PAnalytical X'Pert Pro, en utilisant la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les données ont été collectées dans l'intervalle 2θ 5-90 avec un pas de 0,02° et un temps de comptage égal à 1 s. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer 1283 à transformée de Fourier. Les échantillons dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec ont été mis en forme par pressage uniaxial. Les échantillons ont été observés et caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30 équipé d'un détecteur électronique à dispersion en énergie (EDS). Les échantillons ont été aussi analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (Perkin-Elmer 3110) pour déterminer les compositions chimiques des échantillons. L'appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique est de type Setaram DTA-TG 92. La montée en température a été effectuée avec une vitesse de 10 °C/min.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Analyses granulométriques

L'étude granulométrique du phosphate d'Oum El Khecheb, a permis de déterminer quatre classes granulométriques. Il s'agit des phosphates: globaux, fins (rejets fins), moyennement grossiers (marchands) et grossiers (rejets gros). Les différents résultats sont donnés dans le tableau 1

1) Les fractions des phosphates fins (particules <71 µm) ont des proportions qui varient entre 14,66 % dans la couche I et 21,4 % au sein des couches (III + IV).

2) Les phosphates marchands ou les phosphates moyennement grossiers de taille comprise entre 71 µm et 2 mm représentent la fraction la plus importante. L'analyse granulométrique effectuée sur les différentes couches des phosphates a révélé une prédominance marquée, atteignant plus que 73 % pour les couches I, II, VI et environ 65 % dans les couches V, VIIb et VIII. La couche (III + IV) est la plus pauvre avec une teneur égale à 55,3 %.

3) Les phosphates les plus grossiers de taille granulométrique supérieure à 2 mm constituent la proportion la plus faible, soit inférieure à 10 % pour les couches I et VI et entre 10 et 15 % pour le reste des couches. Toutefois, la couche (III + IV) affiche une proportion de 23,79 %.

4) Les phosphates globaux reconstitués correspondent aux mélanges des trois fractions précédentes.

5) On note également que la teneur de la fraction marchande du mélange des couches phosphatées est égale à 72,02 %, alors que les teneurs des fractions fine et grossière sont respectivement égales à 17,05 et 10,93 %.

Tableau 1 : Granulométrie des phosphates d'Oum El Khecheb

Couches	Maille (µm)	Masse (g)	Rp (%)
Couche I	Global	-	-
	F > 2 mm	62.7	6.27
	71 µm < F < 2 mm	790.7	79.07
	F < 71 µm	146.6	14.66
	Global Reconstitué	1000	100
Couche II	Global	-	-
	F > 2 mm	103.8	10.38
	71 µm < F < 2 mm	745.3	74.53
	F < 71 µm	150.9	15.09
	Global Reconstitué	1000	100
Couche III+IV	Global	-	-
	F > 2 mm	232.9	23.29
	71 µm < F < 2 mm	553.1	55.31
	F < 71 µm	214	21.4
	Global Reconstitué	1000	100
Couche V	Global	-	-
	F > 2 mm	145.1	14.51
	71 µm < F < 2 mm	653.8	65.38
	F < 71 µm	201.1	20.11
	Global Reconstitué	1000	100
Couche VI	Global	-	-
	F > 2 mm	87.2	8.72
	71 µm < F < 2 mm	732.5	73.25
	F < 71 µm	180.3	18.03
	Global Reconstitué	1000	100
Couche VIIb	Global	-	-
	F > 2 mm	137.8	13.78
	71 µm < F < 2 mm	660.7	66.07
	F < 71 µm	201.5	20.15
	Global Reconstitué	1000	100
Couche VIII	Global	-	-
	F > 2 mm	154.7	15.47
	71 µm < F < 2 mm	648.0	64.80
	F < 71 µm	197.3	19.73
	Global Reconstitué	1000	100
Mélange des couches	Global	-	-
	F > 2 mm	109.3	10.93
	71 µm < F < 2 mm	720.2	72.02
	F < 71 µm	170.5	17.05

	Global Reconstitué	1000	100
--	--------------------	------	-----

Avec : Rp. rendementpoids

Ces différents résultats montrent une corrélation nette entre les pourcentages des différentes fractions. Les couches les plus riches en fractions marchandes sont les plus pauvres en fraction grossière et inversement.

Les grandes variations des puissances des couches phosphatées tout le long des affleurements phosphatés peuvent engendrer des variations dans le contenu minéralogique des différentes couches du minerai. Les résultats minéralogiques de cet ouvrage ne seront alors que des résultats ponctuels.

3.2 Analyse chimique

Différentes analyses chimiques ont été réalisées sur les échantillons prélevés dans les couches phosphatées. Ces analyses chimiques effectuées sur trois éléments majeurs des paragenèses phosphatées (P, Ca, Mg,) et le cadmium, élément en trace, sont illustrés dans le tableau 2. Ces résultats permettent de comparer les quantités d'un même élément dans des pellets, dans leur matrice et dans certains sédiments intercalaires. Quatre fractions de chaque couche ont été analysées: les échantillons globaux, les fractions fines, marchandes et grossières. Les résultats obtenus conduisent aux constats suivants:

1) Pour les sept fractions marchandes, on observe une faible variation de compositions chimiques lorsqu'on passe d'un échantillon à un autre. Cette variation devient moins faible pour les échantillons globaux et grossiers, alors que l'écart est important pour les fractions fines.

2) Les teneurs en P_2O_5 sont élevées dans les fractions marchandes ($27,87\% \leq P_2O_5 \leq 29,47\%$), moyennes, dans les fractions grossières ($17,97\% \leq P_2O_5 \leq 23,31\%$) et faibles dans les fractions fines ($11,67\% \leq P_2O_5 \leq 18,44\%$), à l'exception de la couche III+IV qui affiche une valeur de 7,24%.

3) Les teneurs en CaO sont élevées dans les fractions marchandes ($46,08\% \leq CaO \leq 49,75\%$), et les fractions grossières ($38,64\% \leq CaO \leq 46,38\%$) et faibles dans les fractions fines ($11,67\% \leq CaO \leq 33,58\%$), à l'exception de la couche III+IV dont la valeur en CaO est égale à 16,17%.

4) Les valeurs du rapport CaO/P_2O_5 , voisines de 1,68 dans les fractions marchandes (1,31 pour la fluorapatite), reflètent l'existence du remplacement des groupements phosphates par des ions CO_3^{2-} dans le réseau cristallin de l'apatite [16].

5) La magnésie MgO possède des concentrations qui varient entre 0,69 et 1,54 % dans les fractions marchandes, 0,52 à 0,93 % dans les fractions grossières et 1,16 à 2,65 % dans les fractions fines.

6) Une comparaison des concentrations des métaux en traces (Cd) montre que ces concentrations sont assez élevées, avec une teneur moyenne égale à 45 ppm pour les fractions marchandes et globales. La concentration dans les fractions fines et grossières est de 51 ppm.

7) Pour les fractions « globaux », on remarque que les teneurs des différents éléments varient entre les concentrations des différentes fractions : fines, marchandes et grossières.

Couche	Puissance (m)	Brut P₂O₅	P₂O₅ %	CaO %	MgO %	Cd ppm	CaO / P₂O₅
---------------	--------------------------	--	-------------------------------------	------------------	------------------	-------------------	---

Tableau 2 : Résultats des analyses chimiques des phosphates d'Oum El Khecheb

Couche I	4	25,62	-	-	-	-	-
Global	-	-	26,62	44,62	0,62	50	1,67
F > 2 mm	-	-	23,31	44,76	0,54	59	1,92
71 µm < F < 2 mm	-	-	27,87	46,48	0,55	45	1,66
F < 71 µm	-	-	18,44	33,58	1,16	62	1,82
Couche II	2,2	26,31	-	-	-	-	-
Global	-	-	26,31	46,38	0,76	52	1,76
F > 2 mm	-	-	20,98	46,80	0,74	79	2,23
71 µm < F < 2 mm	-	-	28,98	48,87	0,54	50	1,68
F < 71 µm	-	-	17,88	32,12	1,67	56	1,79
Couche III+IV	1,2	21,64	-	-	-	-	-
Global	-	-	21,64	38,64	0,95	26	1,78
F > 2 mm	-	-	19,37	37,62	0,93	22	1,94
71 µm < F < 2 mm	-	-	28,49	48,12	0,59	31	1,68
F < 71 µm	-	-	7,24	16,17	2,44	18	2,22
Couche V	1,5	24,06	-	-	-	-	-
Global	-	-	24,16	43,41	0,79	29	1,79
F > 2 mm	-	-	18,65	41,39	0,92	36	2,21
71 µm < F < 2 mm	-	-	28,93	48,22	0,64	29	1,66
F < 71 µm	-	-	15,23	26,98	1,70	25	1,77
Couche VI	1,8	24,92	-	-	-	-	-
Global	-	-	24,96	44,96	0,86	42	1,80
F > 2 mm	-	-	19,55	42,99	0,52	44	2,19
71 µm < F < 2 mm	-	-	29,47	49,75	0,56	44	1,68
F < 71 µm	-	-	12,04	23,78	2,65	31	1,97
Couche VIIb	0,5	24,5	-	-	-	-	-
Global	-	-	24,50	44,24	1,12	57	1,80
F > 2 mm	-	-	21,93	43,73	0,73	55	1,99
71 µm < F < 2 mm	-	-	28,53	48,76	0,69	50	1,7
F < 71 µm	-	-	12,89	30,55	1,58	67	2,37
Couche VIII	1,95	23,69	-	-	-	-	-
Global	-	-	22,69	44,07	1,10	29	1,94
F > 2 mm	-	-	17,97	43,43	0,62	34	2,41
71 µm < F < 2 mm	-	-	27,35	48,08	0,58	24	1,75
F < 71 µm	-	-	11,67	31,59	2,01	41	2,7
Mélange des couches	-	-	-	-	-	-	-
Global	-	-	25,64	44,94	0,87	45	1,75
F > 2 mm	-	-	20,50	43,80	0,80	51	2,13
71 µm < F < 2 mm	-	-	28,54	48,89	0,56	45	1,71
F < 71 µm	-	-	14,00	26,72	2,15	51	1,9

3.3. Analyses minéralogiques

3.3.1. Observation de la surface avec une loupe binoculaire

Les surfaces des différentes couches des minerais de phosphates ainsi que le mélange de ces couches ont été examinés à la loupe binoculaire. L'observation sous la loupe binoculaire nous a permis de déterminer la nature de la faune présente sur les matériaux phosphatés. Le tableau 3 rassemble les différents résultats d'analyses minéralogiques qualitatives des couches phosphatées de la fermeture péri-anticlinale ouest d'Oum El Khecheb.

Tableau 3 : Résultats des analyses minéralogiques des couches phosphatées de la fermeture péri-anticlinale ouest d'Oum El Khecheb

Référence	(%) Phosphates	(%) Carbonates	(%) Silice	(%) Mixtes	(%) Argile	(%) Gypse
C I	85	-	10	5	-	-
C II	94	-	1	3	-	2
C III+IV	81	-	7	6	5	1
C V	92	3	5	-	-	-
C VI	88	2	10	-	-	-
C VII	85	3	10	-	-	2
C VIII	91	-	5	3	-	1
Mélange	77	2	15	2	2	2

L'examen des différentes couches permet de déduire que:

- 1) L'élément phosphate présente des pourcentages allant jusqu'à 94 % (couche II). Il est très prédominant dans toutes les couches des phosphates. Les couches II, V et VIII sont bien minéralisées avec une teneur de phosphate supérieure à 89%, alors que les autres couches sont moyennement minéralisées. La majorité des éléments phosphatés sont des pellets, dont la granulométrie est souvent fine (de quelques dizaines de μm à 500 μm au plus). Les éléments phosphatés des granulométries supérieures ($> 500 \mu\text{m}$) sont le plus souvent sous une forme assez quelconque, mis à part les débris d'organismes (dents, débris d'os). On signale de même l'existence des coprolithes qui sont assez abondants particulièrement dans les couches I et II.
- 2) On observe également de petites quantités de gypse et de carbonates. Les carbonates sont représentés par la calcite et parfois par la dolomite. La calcite a une granulométrie assez variable (de 50 μm à environ 4 mm).
- 3) On note également que la silice est toujours présente dans les différentes couches de phosphates, la teneur de celle-ci peut arriver jusqu'à 10 % dans les couches I, VI et VIIb, mais elle est de l'ordre de 1 % dans la couche II.
- 4) La silice et les carbonates sont présents parmi les éléments non phosphatés de l'exogangue. La silice existe sous forme de quartz, d'opale, de cristobalite, de tridymite et de calcédoine.
- 5) Les argiles sont extrêmement rares, elles sont absentes de la plupart des couches de phosphates, à l'exception de la couche (III+IV).
- 6) Les roches phosphatées, mises à part les couches I et II, sont assez dures. Leur couleur varie du beige au gris souvent foncé. La couleur claire est due essentiellement à l'abondance des carbonates et des argiles de la matrice qui sont jaune-beige et la couleur beige et jaune miel des éléments phosphatés, ceci renseigne en fait sur la pauvreté en matière organique.
- 7) Les phosphates, carbonates, silice, mixtes, argile et gypse existent dans le mélange des couches.

8) Le ciment est argileux, il est très rarement argilo-carbonaté ; il est abondant dans la couche (III+IV) ? et il est uniformément réparti sur toute la roche. Le ciment est très fin, de structure homogène et d'une couleur assez claire.

Le phosphate d'Oum el Khecheb ne présente pas de particularités pétrographiques majeures. Les principales remarques qu'il faut signaler à ce propos sont les suivantes:

l'abondance relative du ciment argileux dans certaines couches;

l'élément essentiel de l'exogangue est la calcite bien qu'elle soit assez fine du point de vue granulométrique;

le taux des éléments phosphatés augmente avec la taille des particules, inversement le taux de silice et de carbonates diminue avec l'augmentation des dimensions.

Comme tous les autres gisements du bassin de Gafsa, le gisement phosphaté d'Oum El Khecheb est un des gisements sédimentaires formés à l'âge éocène. Ce minerai ne contient pas d'apatite cristalline, mais il est composé essentiellement de minéraux phosphatés cryptocristallins. La constitution minéralogique est hétérogène avec des variations quantitatives selon les couches.

A part la fluorapatite carbonatée, le phosphate du gisement d'Oum El Khecheb est constitué de minéraux accessoires dont la quantité et la présence diffèrent d'une couche à l'autre.

Les analyses minéralogiques se basent sur la détermination des différents constituants minéralogiques de la roche et de mettre en évidence la teneur des grains phosphatés par rapport aux minéraux accessoires (carbonates, argile, gypse, silice et mixtes). Cette étude nous a aidés à définir les couches les plus riches en grains phosphatés, ce qui a été confirmé par les analyses chimiques et devra être réaffirmé par les analyses par DRX.

3.2.2. Analyse minéralogique par DRX

L'analyse par diffractions des rayons X permet la détermination minéralogique sur les échantillons globaux, fractions fines, marchandes et grossières. La figure 1 illustre un exemple des diagrammes de poudre du mélange des couches. Les pourcentages des compositions minéralogiques semi-quantitatives des différentes fractions de chaque couche de phosphates, estimées à partir des intensités intégrées de diffractogrammes de rayons X, sont présentées dans le tableau 4. Le dépouillement de ces diffractogrammes, nous a permis d'observer: une réflexion à 2,9 Å, trait caractéristique des fluorapatites calciques carbonatées. La raie située vers 3,035 Å pourrait se rapporter à des minéraux de type calcite et carbonates. On note la présence de l'Heulandite, dont la raie principale se situe à 9,02 Å. L'apparition d'une raie à 10,58 Å est caractéristique de la Palygorskite (argile fibreuse). Egalement, la présence de la silice, sous forme de quartz est annoncée par des raies voisines de 4,26, 3,35 et 1,82 Å. Les diagrammes de poudre indiquent aussi la présence d'autres minéraux tels que la Bassanite (3,45 Å), le gypse (7,61 Å) et la sanidine (3,26 Å).

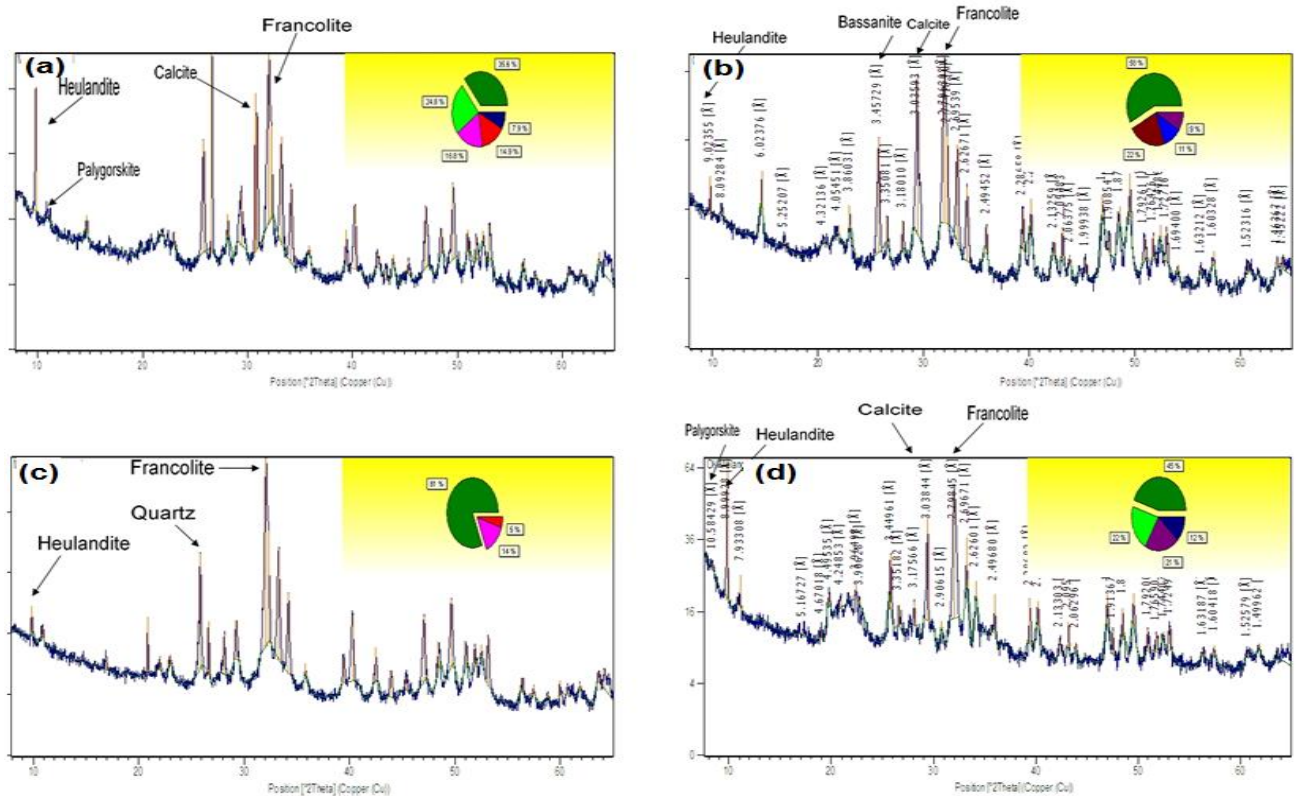


Figure 1 : Diagrammes de DRX de l'échantillon global (a), de la fraction grossière (> 2 mm) (b), de la fraction marchande (71 μm < F < 2 mm) (c) et de la fraction fine (< 71 μm) (d)

La répartition de ces minéraux montre:

- 1) Une prédominance de la francolite (fluorapatite carbonatée) de formule chimique $\text{Ca}_{9.55}(\text{PO}_4)_{4.96}\text{F}_{1.96}(\text{CO}_3)_{1.283}$ dans les fractions des différentes couches avec un enrichissement remarquable dans la fraction marchande. En effet, la raie caractéristique de la francolite est la plus intense dans les différents diagrammes de poudres.
- 2) La présence des raies de l'Heulandite de formule $((\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3)_{7.85}(\text{Al}_{8.7}\text{Si}_{27.3})\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})_{6.92}$ a été également observée pour la plupart des fractions des différentes couches étudiées.
- 3) Les couches contiennent toutes (excepté la n°V), une quantité non négligeable de gypse sous diverses formes, bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) et le gypse hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la plus fréquente étant la bassanite. La quantité de gypse semble plus importante dans les fractions de taille supérieure à 2 mm.
- 4) On note également, que le quartz (SiO_2) existe dans la majorité des fractions de la couche I (globale, marchande et fine) et dans les fractions globales des couches VIIb et VIII. La teneur de quartz est généralement faible ($\leq 6\%$) au contraire de la fraction marchande de la première couche qui montre une valeur de 13 %.
- 5) La Palygorskite ($(\text{Mg},\text{Al})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$) et la Sanidine (KAlSi_3O_8) forment la fraction argileuse de la roche qui est caractérisée par sa granulométrie la plus fine. Ce qui explique que la présence de la Palygorskite est la plus importante dans les fractions fines. La Sanidine n'a pas été repérée dans tous les échantillons, mais elle semble présente dans les fractions grossière et fine de la couche I et de la fraction marchande de la couche II.
- 6) Les carbonates sont majoritairement présents sous forme de calcite (CaCO_3). Aussi du carbonate de magnésium se trouve dans certains échantillons. Sa présence est remarquable surtout dans les fractions fines des couches I, VI, VIIb et VIII, dans la fraction globale de la couche VIIb et dans la fraction globale et grossière de la couche VIII.

Tableau 4 : Résultats des analyses par DRX sur différentes couches et fractions

Couche	Carbonate-fluorapatite	Heulandite	Bassanite	Calcite	Palygorskite	Quartz	Sanidine	Gypse hydraté
Couche I								
Global	54	23	17	-	-	6	-	-
F> 2 mm	39	22	13	-	-	-	26	-
71µm <F< 2 mm	87	-	-	-	-	13	-	-
F<71 µm	41	28	-	16	-	4	11	-
Couche II								
Global	72	15	13	-	-	-	-	-
F> 2 mm	59	27	14	-	-	-	-	-
71µm <F< 2 mm	82	8	-	-	-	-	10	-
F<71 µm	51	38	-	-	11	-	-	-
Couche III+IV								
Global	78	12	-	-	10	-	-	-
F> 2 mm	49	18	10	-	24	-	-	-
71µm <F< 2 mm	84	14	-	-	2	-	-	-
F<71 µm	36	8	-	-	56	-	-	-
Couche V								
Global	49	40	-	-	11	-	-	-
F> 2 mm	73	27	-	-	-	-	-	-
71µm <F< 2 mm	86	14	-	-	-	-	-	-
F<71 µm	31	64	-	-	5	-	-	-
Couche VI								
Global	69	22	-	-	-	-	-	9
F> 2 mm	32	20	-	-	-	-	-	49
71µm <F< 2 mm	72	-	-	-	-	-	-	28
F<71 µm	34	19	-	8	38	-	-	-
Couche VIIb								
Global	72	16	-	8	-	4	-	-
F> 2 mm	71	9	16	-	4	-	-	-
71µm <F< 2 mm	92	8	-	-	-	-	-	-
F<71 µm	47	15	-	30	7	-	-	-
Couche VIII								
Global	57	30	-	13	-	-	-	-
F> 2 mm	54	11	11	20	-	4	-	-
71µm <F< 2 mm	90	10	-	-	-	-	-	-
F<71 µm	58	13	-	29	-	-	-	-
Mélange des couches								
Global	61	17	-	8	15	-	-	-
F> 2 mm	58	9	22	11	-	-	-	-
71µm <F< 2 mm	81	14	-	-	-	5	-	-
F<71 µm	45	21	-	12	22	-	-	-

7) Pour le mélange des couches, on observe l'abondance de la Francolite et de l'Heulandite dans toutes les fractions de ce mélange des couches. La calcite est contenue dans les fractions globale, fine et grossière de ce matériau. La Palygorskite est présente dans les fractions globales et fine, et la Bassanite dans la fraction marchande.

8) Les fractions marchandes sont constituées essentiellement d'apatite carbonatée, toutefois, il existe d'autres minéraux tels que l'Heulandite.

3.4. Observation et identification des phases par MEB

La figure 2 présente la structure du phosphate brut (couche I et couche VIII) et du mélange des couches du phosphate marchand sur lesquelles différentes zones sont identifiables, avec deux zooms différents (100 et 300 μm). Chaque type de constituant apparait au MEB sous une forme particulière ; il est possible de connaître la distribution des différents éléments dans chacune des zones identifiées. Les grains de phosphates apparaissent sous forme d'éléments fins de couleur variant du beige jusqu'au marron foncé et même jusqu'au noir.

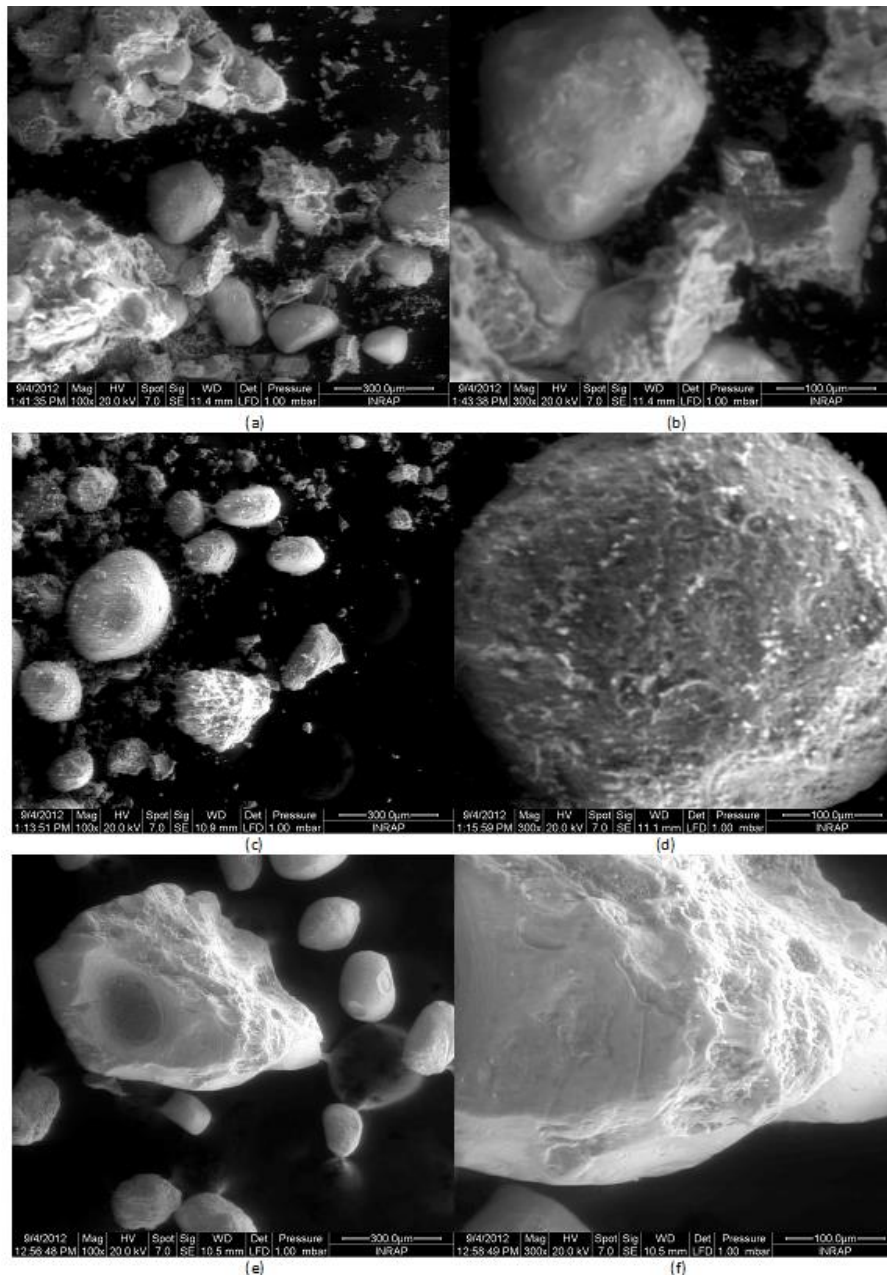


Figure 2 : Micrographie de la fraction marchandedu mélange des couches (a, b),de lacouche I (c, d) et de la couche (III) du phosphate brutdes phosphates d'Oum El Khecheb, prise au MEB avec deux zooms différents (100 et 300 μm)

La forme de ces éléments est variable à cause de la désintégration par le concasseur ou des chutes provoquées par le calcaire dans le débourbeur (machines de mises en pulpe).

La Figure 5c-f présente une image agrandie et en relief du phosphate brut (couche I et couche VIII): La forme ovoïde classique des grains de phosphates est assez rare et existe surtout pour les grains dont la taille est supérieure 100 μm . Les carbonates (calcites, dolomites) ont une forme variable rarement rhomboédrique, ils ont un aspect transparent. Ils existent surtout dans les tranches fines (<71 μm). Les grains de silice sont constitués de quartz de forme sphérique et d'aspect vitreux brillant. Les grains mixtes : association entre des éléments phosphatés liés entre eux par un ciment argilo-carbonaté.

Les argiles de couleurs et d'aspects variables constituent le reste de l'échantillon.

3.5 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge du phosphate naturel brut et du rejet du phosphate d'Oum El Khecheb sont présentés sur la figure 3. L'identification de ces spectres montre la présence des bandes caractéristiques des groupements phosphates PO_4 . Ces bandes ont été assignées par analogie avec des études similaires s'intéressant aux modes de vibration des anions PO_4^{3-} [17-19].

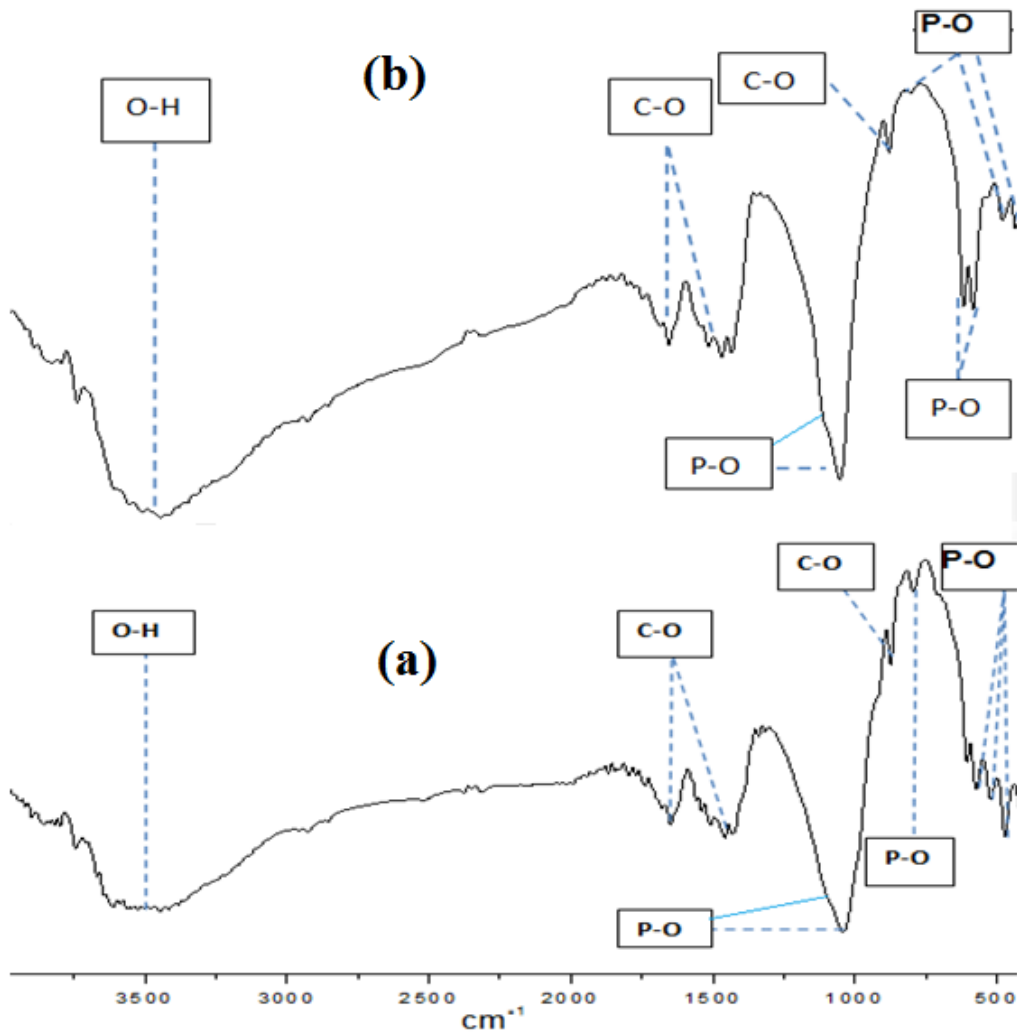


Figure 3: Spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon global (a) et de la fraction fine < 71 μm (b)

Les bandes observées vers 1000 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration de valence symétrique ν_1 des groupements phosphates. Les épaulements enregistrés à une fréquence égale à 1060 cm^{-1} est relatif au mode de vibration de valence antisymétrique ν_3 (PO_4). Les deux bandes comprises entre 520 et 590 cm^{-1} correspondent au mode de déformation antisymétrique, $\nu_4(\text{PO}_4)$. Les deux bandes localisées dans la région située entre 420 et 470 cm^{-1} située entre 400 et 460 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation symétrique $\nu_2(\text{PO}_4)$. Les bandes situées vers 1453 – 1406 et 863 cm^{-1} , associées au groupement CO_3^{2-} [20-22], indiquent qu'une certaine proportion de carbonates a été incorporée dans la structure de ces matériaux. Les deux bandes vers 3450 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} seraient dues aux groupements OH de surface [23]. Les fréquences des bandes d'absorption des caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 4.

3.6 Analyses thermiques

Le comportement thermique des phosphates naturels bruts et traités ont été étudiés par analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) (Figure 4). Les courbes thermogravimétriques obtenues ne montrent pas de paliers nets dans le domaine de température étudié, mais présentent, une légère pente par rapport à l'horizontale, entre les différentes pertes. L'examen des thermogrammes montre quatre principales pertes de masse.

La première perte observée entre la température ambiante et 140°C . Les pourcentages correspondants sont compris entre 0,18 et environ 1,1% attribuables au départ de l'eau dite de "mouillage". Cette eau se présente sous la forme d'un film d'eau liquide, lié au solide par des forces de cohésion très faibles et présente au séchage presque les mêmes caractéristiques et le même comportement que l'eau libre [24]. Elle se trouve généralement sur les surfaces extrêmes et dans les pores du matériau. Cette perte est caractérisée par deux pics endothermiques vers 80 et 150°C .

La deuxième perte, de 1,5 %, située entre 140 et 500°C , correspond à la désorption de l'eau adsorbée dans les pores à l'intérieur du matériau [24]. Également, on note la décomposition de quelques matières organiques peu liées au réseau de phosphates étudiés [25]. Dans ce cas, le pourcentage correspondant est de l'ordre de 1,8 %.

La troisième et principale perte de masse de 5% se situant entre 500 et 1000°C est associée à un dégagement des gaz hydrogène, méthane (en faibles quantités) et dioxyde de carbone. Le dégagement du dioxyde de carbone provient pratiquement de la décomposition des carbonates (calcite, dolomite et ankérite). Trois événements endothermiques de très faible intensité apparaissent vers 720 , 780 et 800°C sur les analyses thermiques différentielles des poudres de phosphates.

Au delà de 1000°C et jusqu'aux alentours de 1100°C , une faible perte de masse est observée, due au départ des molécules d'eau lors des transformations structurales [25-27].

Enfin, la dernière perte de masse et le pic endothermique associé correspondant, obtenus pour des températures au-dessus de 1100°C , sont relatives à la décomposition des minerais stables jusqu'à cette température surtout la fluorapatite carbonatée [28].

La perte de masse totale des minerais étudiés est comprise entre 7 et 8 % environ, une valeur différente à celle obtenue pour d'autres minerais [29-30]. Cette différence peut être expliquée par la variation de la composition chimique du phosphate naturel d'un gisement à l'autre qui est due principalement aux mécanismes de formation des éléments phosphatés au cours des ères géologiques [2].

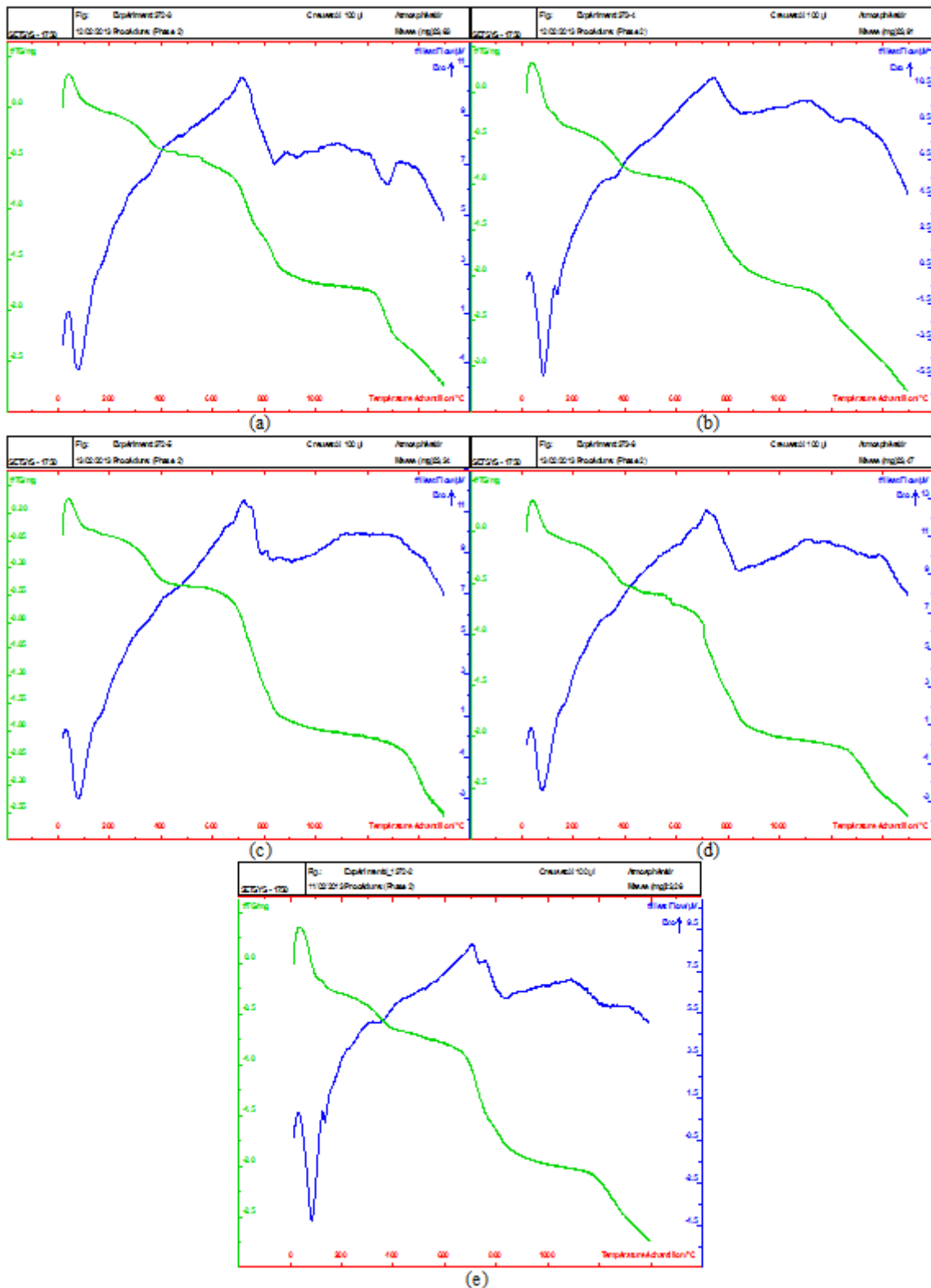


Figure 4: Analyses thermiques des échantillons de phosphate brut d'Oum Lackcheb: CI brut, (a), CIII brut (b), CVIII brut (c), fraction de mélanges des couches (d) et fraction de phosphate marchand (e)

4. CONCLUSION

Le gisement de la fermeture péri-anticlinale ouest d'Oum El Khecheb fait partie du bassin phosphaté de Gafsa. Il a été l'objet d'une exploitation souterraine en 1980 par la compagnie des Phosphates de Gafsa, et constitue, actuellement, un objectif d'une exploitation potentielle. Topographiquement, ce secteur est dominé par les buttes et les oueds.

L'absorption atomique, la diffraction des rayons X, l'observation par loupe binoculaire et par microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour caractériser le phosphate d'Oum El Khecheb. L'étude minéralogique a sélectionné les couches CII, CV, CVI et CVIII comme étant les plus minéralisées et potentiellement les plus rentables.

Les différentes analyses effectuées sur le phosphate de cette tranchée montrent que ce dernier présente un intérêt économique important en raison de sa forte teneur en P_2O_5 (de l'ordre de 25% ? 27 et 29% ?) et le rendement chimique qui atteint 90 %, malgré les concentrations relativement élevées en MgO et Cd. Les autres minéraux identifiés dans les différentes couches, outre la fluorapatite et la francolite qui sont phosphatés, sont des carbonates, des silicates et du gypse, dont la présence n'a pas de conséquences négatives sur les produits d'extraction. Des actions de décadmésiation des produits bruts sont nécessaires pour améliorer la valeur marchande des fertilisants phosphatés mis en vente sur les marchés nationaux et internationaux.

5. RÉFÉRENCES

- [1] J.C. Elliott Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. Elsevier, Amsterdam London New-York Tokyo 1994.
- [2] M. Slansky Géologie des phosphates sédimentaires. Mém. B.R.G.M. France n°114 (1980) 92.
- [3] T. Kanazawa Inorganic phosphates compounds, Materials science monographs 1989.
- [4] R. A. Benmore, M. L. Coleman and J. M. McArthur Nature 302 (1983) 516.
- [5] N. Fattah Constitution minéralogique et chimique du phosphate de bassin de Gafsa Rapport interne CPG 2000.
- [6] D. McConnell, Amer. Min. 23 (1938) 1-19.
- [7] G.H. McClellan, and J.R. Lehr, Am. Min., 54 (1969) 1379.
- [8] G.H. McClellan, J. Geol. Soc. Lond, 137 (1980) 675.
- [9] G.H. McClellan, and S.J. Van Kauwenbergh, Geological Society Special Publication 52 (1990) 23.
- [10] G.H. McClellan and S.J. Van Kauwenbergh Relationship of mineralogy to sedimentary phosphate rock reactivity. In A.T. Bachik & A. Bidin, eds. *Proceedings of the workshop on phosphate sources for acid soils in the humid tropics of Asia*, (1-17). Kuala Lumpur, Malaysian Society of Soil Science 1990.
- [11] G.H. McClellan and S.J. Van Kauwenbergh J. Geol. Soc. London, 148 (1991) 809-812.
- [12] B. G. DeBoer, A. Sakthivel, J.R. Cagle and R.A. Young Acta Cryst B47 (1991) 683-692
- [13] C.C. Ainsworth, M.E. Sumner and V.J. Hurst Soil Sci. Soc. Am. J. 49 (1985) 1142-1153.
- [14] V.C. Tewari, L. Gaspar, R.I. Knight and M. Lamboy Eclogae Geologicae Helveticae 87 (1974) 701-745.
- [15] A. Ben Hassen, Rapport DEA (Diplôme d'Etudes Approfondies). Université d'Orléans, France 2003.
- [16] R. A. Gulbrandsen Geochimica et Cosmochimica Acta 30 (8) (1966) 769-778.
- [17] J. C. Elliott Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam 1994.
- [18] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P. Thomas, Biomaterials 23 (2002) 1065-1072.

- [19] L.El Hammari, H. Merroun, T. Coradin, A. Laghzizil, P. Barboux and A. Saoiabi, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 448-453.
- [20] H.E. Feki, J.M. Savariault, and A. Ben J. *Alloys Compd.* 287 (1999) 114.
- [21] J. P. Lafon, E. Champion and D. Bernache-Assollant *J. Eur Ceram Soc* 28 (2008) 139–47
- [22] N. Gmati, K. Boughzala, M. Abdellaoui and K.Bouzouita, *C. R. Chimie* (2011) 896-903.
- [23] J. C. Elliott *The crystallographic structure of dental enamel and related apatites*. PhD Thesis, University of London 1994.
- [24] R. S. Mikhail Robens *EMicrostructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*, Edit. John Wiley, New York 1983.
- [25] S. El Asri thèse de doctorat, Université Mohamed-Agdal, Maroc 2009.
- [26] H. Monma and M. Goto *Yogyo Kyokai Shi*, 91 (1983) 473-475.
- [27] S. Nakamura R. Otsuka, H. Oaki, M. Akao, N. Miura and T. Yamamoto *Thermochim. Acta*, 165 (1990) 57-72.
- [28] T. Tonegawa, T. Ikoma, Y. Suetsugu, N. Igawa, Y. Matsushita, T. Yoshioka, N. Hanagata J. Tanaka *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 173(1-3) (2010) 171-175.
- [29] A. Aouad M. Benchanâa, A. Mokhlisse and A. Ounas, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004) 887–900.
- [30] A. Aouad M. Benchanâa, A. Mokhlisse and A. Arafan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.70 (2002) 593–603.