



Année Universitaire : 2017-2018



Master Sciences et Techniques : Géorressources et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques

**L'élaboration des cartes géochimiques des couches
phosphatées de la mine de bengérir**

Présenté par:

Madyha LAFDILI

Encadré par:

Pr. Naoual RAIS, FST Fès
Ing.Esaid ZEROUALI , OCP, Bengérir

Soutenu Le 11 Juin 2018, devant le jury composé de:

Pr. RAIS Naoual

Pr. JABRANE.R

Pr. EL GAROUANI. A

Stage effectué à : OCP, Bengérir



Résumé

Les séries phosphatées exploitables du gisement de Benguéirir sont d'âge Maastrichtien-Yprésien, et transgressifs sur un substratum paléozoïque. La présente étude informe sur leurs caractères pétrographiques et géochimiques. En se basant sur plus de 100 coupes puits-l'OCP et d'autres levées nous précisons la composition pétrographique et les éléments chimiques majeurs et traces de ces phosphates. L'approche cartographique par utilisation de l'ArcGIS nous a permis d'établir des cartes géochimiques des teneurs en BPL et en CO₂ permettant d'explorer toutes les évolutions spatiales de la zone. Une approche chimique montre l'ensemble des relations entre les différents constituants chimiques de ces dépôts en se basant sur une étude statistique (ACP). Ces relations qui ont été faite à partir des résultats d'analyses d'un nombre définie des échantillons de deux zones de la mine (Nord et Sud) reflètent l'évolution spatiale de ces constituants dans la totalité de la mine parallèlement avec les cartes géochimique des teneurs en BPL et CO₂.

Abstract

The Maastrichtian-Ypresian exploitable phosphates from the northern field of Benguéirir, are transgressive on a Paleozoic basement. This study provides information about their geological and geochemical characteristics. Based on more than 100 logs from OCP's wells and others our own logs, we specify the petrographic composition, major and trace chemical elements of phosphate deposits. By using the ArcGIS software we carry out several geochemical maps of the CO₂ and the BPL's contents in order to explore all the spatial evolutions of the area. A chemical approach showed the set of relationships between different chemical constituents of deposits based on a statistical study (PCA). These relationships that have been made from the results of analyzes of a defined number of samples from two parts of the mine (North and South) reflect the spatial evolution of these constituents in the entire mine in parallel with the geochemical maps of BPL and CO₂ contents.

Mots clés

Phosphate, BPL, CO₂, cartes géochimiques, Benguéirir

Résumé

Les séries phosphatées exploitables du gisement de Benguéirir sont d'âge Maastrichtien-Yprésien, et transgressifs sur un substratum paléozoïque. La présente étude informe sur leurs caractères pétrographiques et géochimiques. En se basant sur plus de 100 coupes puits-l'OCP et d'autres levées nous précisons la composition pétrographique et les éléments chimiques majeurs et traces de ces phosphates. L'approche cartographique par utilisation de l'ArcGIS nous a permis d'établir des cartes géochimiques des teneurs en BPL et en CO₂ permettant d'explorer toutes les évolutions spatiales de la zone. Une approche chimique montre l'ensemble des relations entre les différents constituants chimiques de ces dépôts en se basant sur une étude statistique (ACP). Ces relations qui ont été faite à partir des résultats d'analyses d'un nombre définie des échantillons de deux zones de la mine (Nord et Sud) reflètent l'évolution spatiale de ces constituants dans la totalité de la mine parallèlement avec les cartes géochimique des teneurs en BPL et CO₂.

Abstract

The maastrichtian-Ypresian exploitable phosphates from the northen field of Benguéirir, are transgressive on a Paleozoic basement. This study provides information about their geological and geochemical characteristics. Based on more than 100 logs from OCP's wells and others our own logs, we specify the petrographic composition, major and trace chemical elements of phosphate deposits. By using the ArcGis software we carry out several geochemical maps of the CO₂ and the BPL's contents in order to explore all the spatial evolutions of the area. A chemical approach showed the set of relationships between different chemical constituents of deposits based on a statistical study (PCA). These relationships that have been made from the results of analyzes of a defined number of samples from two parts of the mine (North and South) reflect the spatial evolution of these constituents in the entire mine in parallel with the geochemical maps of BPL and CO₂ contents.

Mots clés

Phosphate, BPL, CO₂, cartes géochimiques, Benguéirir

Remerciement

J'exprime mes vifs remerciements témoignage de mes profondes affections pour ceux qui de près ou de loin nous a encouragé et nous a soutenu et nous a fourni toutes les informations dont nous avons besoin tout au long de mon stage.

Je tiens à remercier **Madame Naoual RAIS**, Professeur à la Faculté de Sciences et Techniques de Fès, qui a bien accepté de d'encadrer ce travail, mais aussi spécialement pour son dévouement inlassable et pour sa rigueur scientifique manifestés toute au long de la réalisation de ce travail. Mes vifs remerciement s'adressent à la direction du groupe OCP, d'avoir accepté d'effectuer mon stage de fin d'études au sein du service géologique de Benguérir. Précisément mon encadrant **Mr SAID ZEROUALI** chef de section géologique, pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé et pour son aide permanente, sa patience et ses directives précieuses.

Je remercie également tous les personnels du service Géologie des Explorations Minières de Benguérir **Mr KOKODIL, Mr EL ALAMI, et Mme NAJAT, et Mme FEDWA** aussi tous le personnel du Laboratoire de chimie, pour leur aide durant la période de stage.

J'adresse mes remerciements aux membres de jury, pour avoir eu l'amabilité d'avoir bien voulu juger ce travail.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Résumé | 3 |
| Abstract | 3 |
| Remerciement..... | 4 |
| Présentation du groupe OCP | 8 |
| Introduction | 9 |
| CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique | 10 |
| I. Phosphate et phosphatogenèse :..... | 11 |
| I.1 Définition | 11 |
| I.2 Les différentes sources des phosphates et leur mode de mise en place | 12 |
| I.2.a Le volcanisme | 11 |
| I.2.b Le Biota..... | 11 |
| I.2.C Les apports fluviaux..... | 11 |
| I.2.d Les UpwellingWater..... | 11 |
| II. Les différents types de gisements phosphatés dans le monde | 13 |
| II.1. Gisements phosphatés non sédimentaire | 13 |
| II.2 Gisements phosphatés sédimentaire | 14 |
| Chapitre II : Présentation de la zone d'étude | 13 |
| I. Situation géologique et géographique..... | 15 |
| I.1 Situation géographique | 15 |
| I.2 Situation géologique | 15 |
| II- Présentation et description de la série phosphatée dans le gisement de Benguéir | 16 |
| III. Caractérisation minéralogique des phosphates | 18 |
| IV. La structure de l'apatite..... | 19 |
| CHAPITRE III : caractérisation minéralogique granulométrique et géochimique des phosphates de Benguéir | 19 |
| I. Mode d'échantillonnage..... | 21 |
| II. Les manipulations effectuées..... | 21 |
| III. Les Cartes géochimiques (iso valeur) de BPL et CO ₂ r | 20 |
| III-1 Méthodologie | 20 |
| III-2 L'interprétation des cartes | 24 |
| IV. Résultats de l'analyse granulométrique | 36 |
| V. L'étude de corrélation entre les oxydes des éléments majeurs..... | 40 |
| V.1 La distribution des oxydes des éléments chimiques dans les différentes couches phosphatées | 40 |
| VI. Comparaison des Teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans les phosphates et les argiles de Benguéir | 45 |

| | |
|-----------------|----|
| Conclusion..... | 48 |
| Référence..... | 49 |
| ANNEXES | 50 |

Liste des figures

Fig. 1 : Organigramme de l'entité de production de Benguerir (direction capital - 9

| | |
|---|----|
| Fig. 2 : Les courants d'Upwelling (Fiona Morris, 2005)(baynature.org)..... | 13 |
| Fig. 3 : Carte géologique du bassin de Gantour (OCP2010) | 13 |
| Fig. 5 : Log stratigraphique du gisement de Benguerir (OCP2010 modifié)..... | 18 |
| Fig. 6 : Structure globale d'apatite..... | 19 |
| Fig.. 7 : carte iso-teneur en BPL de la couche 0 | 25 |
| Fig. 8 : carte iso-teneur e CO2 de la couche 0 | 26 |
| Fig. 9: carte iso-teneur en BPL de la couche 1 | 27 |
| Fig. 10: carte iso-teneur en CO2 de la couche 1 | 28 |
| Fig. 11 : carte iso-teneur en BPL de la couche 2 sup..... | 29 |
| Fig. 12 : carte iso-teneur en CO2 de la couche 2 sup..... | 30 |
| Fig. 13 : carte iso-teneur en BPL de la couche 3inf..... | 31 |
| Fig. 14 : carte iso-teneur en CO2 de la couche 3 inf..... | 32 |
| Fig. 15 : carte iso-teneur en BPL de la couche 4 | 33 |
| Fig. 16 : Carte iso-teneur en CO2 de la couche 4 | 34 |
| Fig. 17 : Carte iso-teneur en BPL de la couche 5 | 35 |
| Fig. 18 :Carte iso-teneur en CO2 de l couche 5..... | 36 |
| Fig. 19 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche0-1 | 37 |
| Fig. 20 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche 2sup | 37 |
| Fig. 21 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche 4 sup | 38 |
| Fig. 22 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche5.. | 38 |
| Fig. 23 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche0-1 | 39 |
| Fig. 24 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules de la couche0-1 | 39 |
| Fig. 25 : Variation des pourcentages des oxydes des éléments majeurs suivant les couches phosphatées | 41 |
| Fig. 26 :Graphe de corrélation | 42 |
| Projection des variables dans le plan F1-F2..... | 42 |
| Fig . 27 : Projection des individus dans le plan F1-F2..... | 43 |
| Fig. 28 Concentration des éléments majeurs des phosphates et des argiles de Benguerir | 46 |
| Fig. 29 : Concentration des éléments traces des phosphates et des argiles de Benguerir. | 47 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Concentration des oxydes des éléments majeurs (en %) dans les couches phosphatées | 40 |
| Tab. 2: tableau représente le teneur des éléments majeurs dans les trois couches en pourcentage (%) | 46 |
| Tab. 3 : tableau représente le teneur des éléments traces dans les trois couches en %.... | 46 |

Liste d'abréviation

C : couche

BPL : Bone Phosphate Of Lime

OCP : Office chérifien des phosphates

Stand : standard

Tess : Tessengerlo

BG Lavé : Benguéir lavé

AD : Application directe

BG BT : Benguéir brut

Présentation du groupe OCP

L'Office Chérifien des Phosphates a été créé le 7 Août 1920 et depuis cette date, il n'a cessé de se développer à travers la création de nouveaux sites de production et de transformation.

- 1975 : Création du Groupe Office Chérifien du Phosphate.
- 1976 : Démarrage de Maroc chimie II et Maroc Phosphore I.
- 1980 : Ouverture de la mine de Ben Guerir.
- 1981 : Démarrage de Maroc Phosphore II à Safi.
- 1986 : Démarrage du site de valorisation de phosphate à Jorf Lasfar (El Jadida).
- 1998 : Réalisation de l'usine EMAPHOS pour l'acide phosphorique purifié (Maroc -Belgique- Allemagne).
- 1999 : Réalisation de l'usine IMACID de fabrication d'acide phosphorique (Maroc-Inde).
- 2002 : La mine de Benguerir a réussi le prix d'excellence de JIPM.
- 2004 : La mine « Recette 6 » a réussi le prix d'excellence de JIPM.

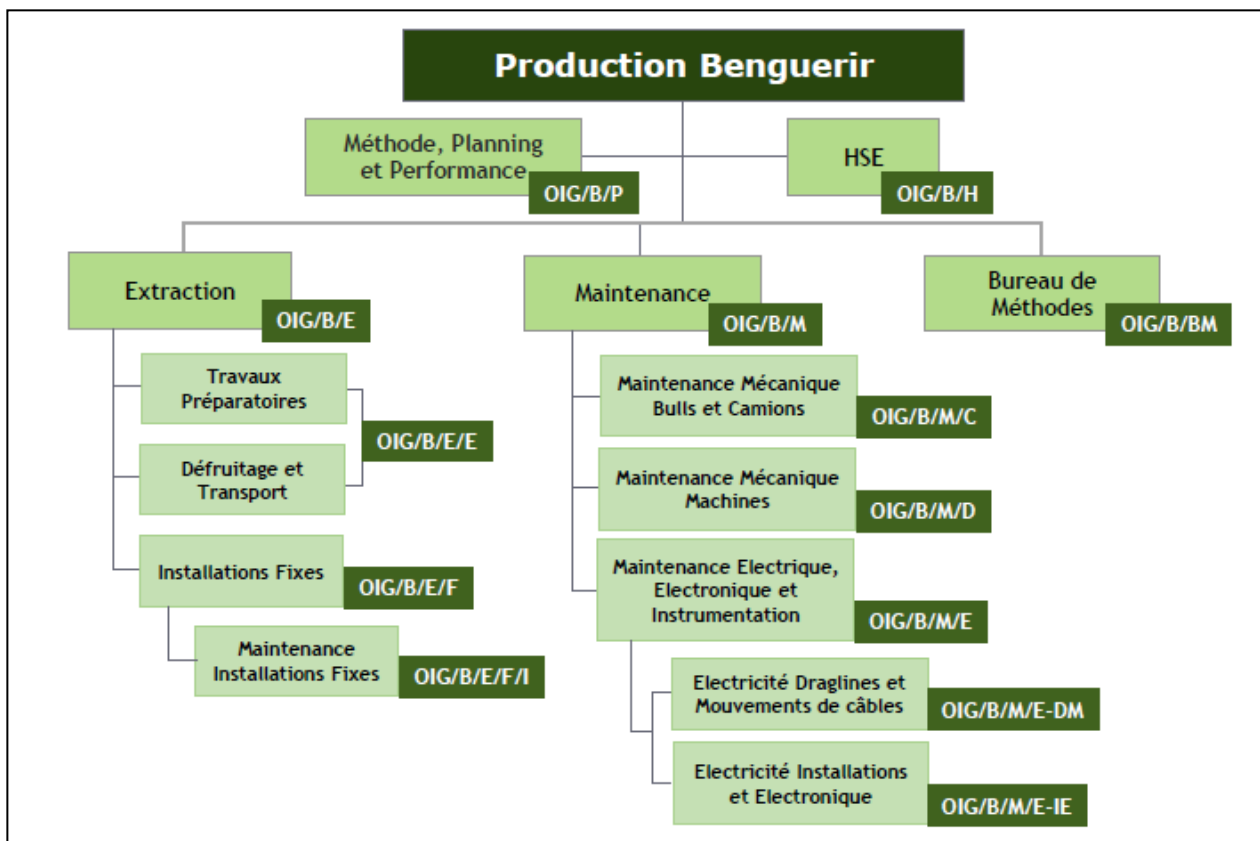


Fig. 1 : Organigramme de l'entité de production de Benguerir (direction capital humain -gantour developpement)

Introduction

Le Maroc reste les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus de trois quarts des réserves mondiales. Leur situation géographique, leur qualité marchande, et leur diversité confèrent au Maroc une place particulière dans le commerce international, premier exportateur mondial des phosphates sous toutes ses formes, troisième producteur derrière les États-Unis et la Chine. Sa production est d'environ 26,6 millions de tonnes par an (OCP, 2010). On peut dire que l'Office Chérifien du Phosphate (O.C.P) qui détient le monopole de l'exploitation. Il extrait le phosphate brut du sous-sol marocain se fait grâce à des terrains à ciel ouvert. Environ la moitié du minerai est exportée comme matière première. L'autre moitié est livrée aux industries chimiques du groupe, pour la transformer en produits dérivés commercialisables tels que, l'acide phosphorique de base, l'acide phosphorique purifié et les engrais solides.

Pour notre site d'étude qui est la mine de Benguerir c'est un bassin sédimentaire divisé en 8 panneaux, ce dernier contient huit couches phosphatées, certaines de ces couches montrent un passage brutale caractérisé par un changement de la teneur de Bone Phosphate of Lime (BPL) d'une valeur normale qui égale à 60% à une valeur élevée de 69%, sur le terrain on a pu constater que cette variation de la teneur en BPL est souligné par un passage lithologique latéral d'aspect oolithique à un aspect sous forme de débris.

La question qui se pose c'est à quoi est due cette variation ?

Puisque la période de stage est trois mois, le temps pour résoudre ce problème n'est pas suffisant parce que pour la réalisation de ce travail, on a besoin de faire une synthèse bibliographique très poussée, faire des sorties de terrain plusieurs fois, faire des analyses chimiques et aussi réaliser des lames minces qui sont très difficile à confectionner au niveau des phosphates car se sont des roches très friables.

Vues ces contraintes, j'ai concentrée mon travail sur la contribution à l'étude géochimique de la série phosphatée par la réalisation des cartes géochimiques (iso-valeur) des couches phosphatées de l'oxyde CO_2 et du BPL à partir des analyses chimiques qui ont été faites au niveau des puits de la mine, puis j'ai fait des analyses granulométriques que j'ai corrélées avec les analyses chimique de chaque fractionne granulométrique, après j'ai étudié la corrélation entre les éléments analysés (P_2O_5 , CO_2 , MgO , Cd , SiO_2) par une étude statistique.

Ce travail porte essentiellement sur l'étude géochimique préliminaire de la série phosphatée de gisement de Benguérir. Les différentes couches phosphatées de cette série feront l'objet d'analyse géochimique des éléments majeurs et des éléments traces métalliques. Les résultats seront exposés sous forme de cartes géochimiques afin de mettre en évidence la répartition et la variation de ces éléments et plus précisément l'oxyde de l'élément principale de l'apatite P_2O_5 et le CO_2 . Et finalement on va étudier le comportement de ces éléments par l'étude de leur corrélation.

Le mémoire est organisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** est une synthèse bibliographique sur les phosphates du bassin marocain.
- **Le second chapitre est** consacré à la présentation de la zone étudiée.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des résultats à savoir la caractérisation granulométrique, minéralogique et essentiellement géochimique des phosphates de Benguérir.

CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique

I. Phosphate et phosphatogenèse :

I.1 Définition

Le phosphate

Est la forme sous laquelle le phosphore peut être assimilé par les être vivants, en particulier les algues. Chimiquement, le phosphate (PO₄) est une combinaison d'atomes de phosphore (P) et d'oxygène (O). Le phosphate remplit différentes fonctions dans la formulation des détergents, en particulier ant-calcaire et anti-redéposition.

La phosphatogenèse :

Est l'ensemble des processus physico-chimiques ou biologiques aboutissant à la formation des dépôts phosphatés (Slansky, 1980). Plusieurs théories et modèles ont été proposés pour expliquer les sources principales du phosphate et la formation des gisements phosphatés, les facteurs et paramètres responsables de la formation des phosphates sont:

- Tectonique très calme;
- Plateau continental très étendu ;
- Faible profondeur.

I.2 Les différentes sources des phosphates et leur mode de mise en place

Les recherches scientifiques ont montré que les principales sources des phosphates sont :

- Le volcanisme ;
- Le Biota ;
- Les apports fluviaux ;
- Les Upwelling Water

I.2.a Le volcanisme

En se basant sur la tectonique globale, la dérive des continents et la mise en place du rifting océanique ont joué un rôle très important dans l'apport des éléments tel que le phosphore, le calcium, fluor.

I.2.b Le Biota :

En écologie, un biote ou biota [du grec βίος, vie] est l'ensemble des organismes vivants (flore, faune et champignons ainsi que les micro-organismes tels que bactéries, levures, microchampignons...), à partir de leur matière organique, divers processus biochimiques

aboutissent à la formation de l'apatite (minéral principal des phosphates) par la décomposition de la matière organique après la mort des organismes puis libération du Phosphore qui précipite.

I.2.c Les apports fluviaux :

L'origine fluviale du Phosphore d'après « N.Bushinki 1964-66 » est principalement par les cours d'eau et dans des climats arides et dans les biostases.

I.2.d Les Upwelling Waters ou Les courants d'Upwelling :

La remontée d'eau (upwelling en anglais) est un phénomène océanographique qui se produit Par l'action du vent, les eaux chaudes se déplacent en surface, elles se refroidissent dans les hautes latitudes et s'enfoncent en profondeur où elles suivent le trajet inverse (fig1).

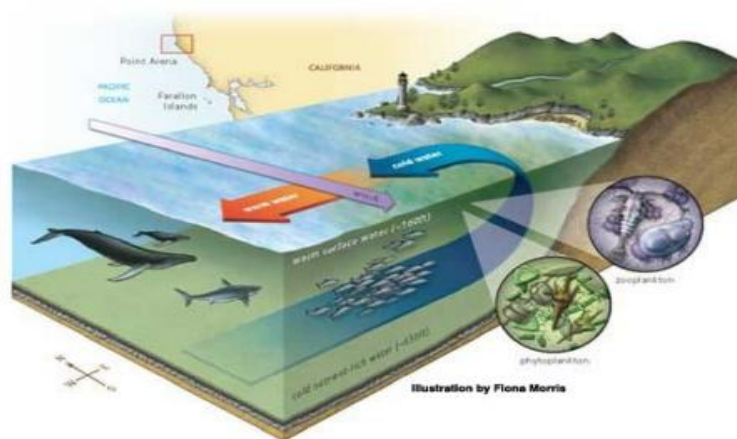


Fig. 2 : Les courants d'Upwelling (Fiona Morris, 2005) (baynature.org)

II. Les différents types de gisements phosphatés dans le monde

Les différents types de ces gisements sont :

- ✓ Gisements phosphatés non sédimentaires (d'origines ignées)
- ✓ Gisements phosphatés sédimentaires.

II.1. Gisements phosphatés non sédimentaire

Ces gisements contiennent généralement des variétés de fluoroapatite qui sont relativement peu réactives et donc moins appropriées pour l'application directe. Les produits de lessivage

des apatites ignées et sédimentaires (minerais de phosphate de fer et d'aluminium) ne sont généralement pas utiles pour l'application directe en agriculture dans leur état naturel.

II.2 Gisements phosphatés sédimentaire

Ils se trouvent dans des formations d'âge géologique très différent, montrent une gamme très large de compositions chimiques et de formes physiques, se trouvent souvent en couches épaisses relativement horizontales, et peuvent être à la base de terrains de recouvrement peu profonds. Les gisements qui représentent la majeure partie de la production mondiale de phosphate naturel sont au Maroc et dans d'autres pays africains, aux Etats-Unis, au Proche Orient et en Chine. La plupart des gisements sédimentaires contiennent **de la fluoroapatite carbonatée appelée francolite.** » McConnell, 1938, BIOGEOCHIMICAL CYCLING OF MINERAL-FORMING ELEMENTS Edited by P.A. Trudinger D.J. Swaine. »

Chapitre II : Présentation de la zone d'étude

I. Situation géologique et géographique

I.1 Situation géographique

Le bassin de Gantour est situé au N-E de Marrakech dans le domaine mésetien entre les méridiens $7^{\circ}10'$ et $8^{\circ}35'$ et les parallèles $32^{\circ}10'$ et $32^{\circ}20'$ (Fig6). Il est inscrit dans un rectangle orienté Est-Ouest de longueur 120 Km et de 20Km à 30km de largeur et limité par

Au Nord, le massif paléozoïque des Rehamna.

Au Sud, le massif paléozoïque des Jbilet.

A l'Est, l'oued Tassaout, affluent de l'oued Oum-Er-rbia ;

A l'Ouest, les collines jurassiques de mouissate.

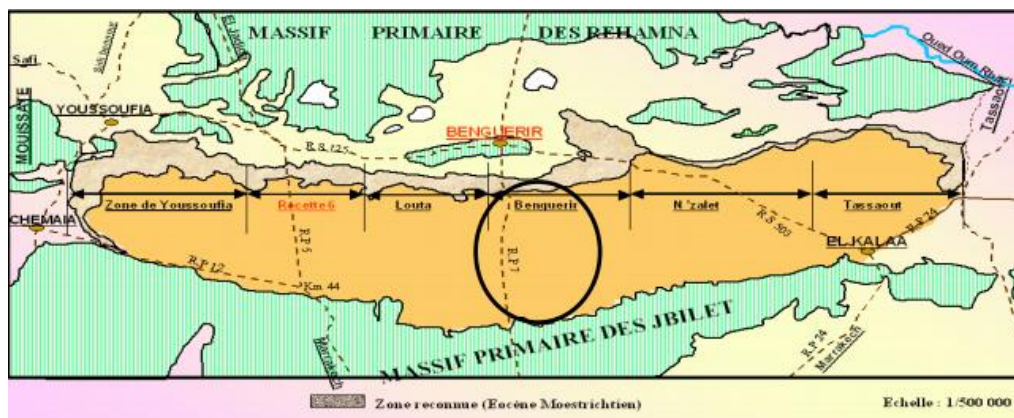


Fig. 3 : Carte géologique du bassin de Gantour et localisation du gisement de Benguerir (WIKIPEDIA)

I.2 Situation géologique

Le bassin Gantour représente un élément majeur de la couverture sédimentaire du domaine de la meseta marocaine. C'est une région où le régime tabulaire des dépôts secondaires et tertiaires

succède au régime plissé des terrains primaires. Sur la chaîne hercynienne arasée s'est déposée les sédiments secondaires, tertiaires et quaternaires, de ce fait le bassin de Gantour forme un plateau monoclinale à pendage sud, plongeant des Rhamna vers les Jbilet. Dans la plaine de la bahira, le socle primaire est recouvert par des formations de couverture triasique, crétacée et éocène. Ces formations affleurent au nord, et s'enfoncent sous la plaine vers le sud, elles sont recouvertes par des formations néogènes et quaternaires de remplissage (Fig.4).

II- Présentation et description de la série phosphatée dans le gisement de Benguéir

La série phosphatée de ce gisement repose en discordance sur un socle paléozoïque faillé et schistosé. Elle s'étale du Maastrichtien au Lutétien avec des niveaux divers et se présente sous forme de bancs phosphatés (Couche, sillons et faisceaux) et sous forme des niveaux stériles à peu phosphatés (intercalaires).

- Découpage litho stratigraphique et description des couches

La série phosphatée de Benguerir est constituée d'une alternance de couches de phosphate et des niveaux silico-carbonatés stériles (intercalaires) (fig.5) :

Niveaux phosphaté :

- **La couche 6** : formée généralement de phosphate meuble gris beige, organo-détritique et repose sur du marne jaune qui constitue la base de la chaîne phosphatée.

- **La couche 5** : constituée d'un phosphate meuble plus ou moins marneux, organo-détritique contenant des barres de calcaire et quelques rognons de silex au centre. Elle est formée de 3 niveaux:

1. Couche supérieure : Teneur faible en BPL.
2. Couche médiane : Teneur moyenne en BPL.
3. Couche inférieure : Teneur élevée en BPL.

- **La couche 4** : constituée de phosphate meuble avec des rognons de silex, elle repose sur une discontinuité et est subdivisée en 2 sous couches dont l'inférieure à une teneur en BPL beaucoup plus importante.

- **La couche 3** : Elle est subdivisée en 2 sous couches de faciès variables :

1. Couche supérieure : formée de phosphate meuble beige plus ou moins marneux. Sa teneur en BPL est toujours faible.

2. Couche inférieure : formée de phosphate meuble qui contient souvent du calcaire siliceux. Sa teneur en BPL est importante.

- L'argile jaune permet de séparer la couche 3 supérieure de la couche 2 inférieure, elle apparaît nettement dans le terrain et aide à s'identifier le long de la coupe des puits, il est considéré comme un niveau repaire.

- **La couche 2** : formée de 2 sous couches séparées par du bone-bed (lit d'os) :

Couche supérieure : formée de phosphate meuble avec un banc de calcaire siliceux sur le toit. Sa teneur en BPL est importante.

Couche inférieure : formée de phosphate meuble gris à jaune marneux et siliceux. Sa teneur en BPL est faible.

- **Le sillon X** : est un niveau de phosphate meuble, discontinu, plus ou moins calcifié.

- **La couche 1-0** : les deux niveaux 1 et 0 peuvent être confondus lorsqu'il n'y a pas d'intercalaire de calcaire.

- **Sillon A** : les analyses chimiques et leurs structures ont donné trois niveaux 1.

Sillon A3 : constitué d'un phosphate meuble calcifié à faible teneur en BPL 2.

Sillon A2 : Il est exploité et constitué de fossiles caractéristiques 3.

Sillon A1 : constitué d'un phosphate calcifié et marneux et non exploité à cause de la présence de marnes friables

- **Sillon B** : constitué d'un phosphate sableux grossier avec rognons de silex. Sa teneur en BPL est importante

Intercalaires

Ce sont des niveaux stériles qui existent le long de la série phosphatée

1. Calcaire : Roche sédimentaire carbonatée de dureté faible.

2. Argile : Roche sédimentaire à grains très fins, carbonatée et fait pâte à l'eau.

3. Marne : Roche sédimentaire constituée d'un mélange d'argile et de calcaire

4. Silex : Roche sédimentaire constituée principalement de la silice, elle est dure et cassurée.

| DECOUPAGE CHRONOSTRATIGRAPHIQUE | | DECOUPAGE SEQUENCIEL | LOG. LITHOLOGIQUE | PROF | COUCHE | PUISS | BPL% | DESCRIPTION LITHOLOGIQUE | |
|---------------------------------|-----------|--------------------------|-----------------------------|------------------------|---|-------|-------|--|--|
| TERTIAIRE | PALEOGENE | LUTETIEN | MEGASEQUENCE LUTETIENNE | 0.00 | | | | Alluvions et terre végétale | |
| | | | | 2.20 | | | | Marne, marne siliceuse, bancs discontinus de silex | |
| | | | | 2.80 | D | | | Sable Phosphate | |
| | | | | 4.30 | | | | Marne, marne siliceuse et silex | |
| | | | | 5.10 | C | | | Sable Phosphaté | |
| | | | | 8.03 | | | | Argile | |
| | | YPERSIEN | MEGASEQUENCE YPERSIENNE | 8.93 | B | 0.90 | 6.42 | Phosphate sableux, argile au toit | |
| | | | | 10.50 | | | | Marne et argile | |
| | | | | 11.30 | AB | | | Sable phosphate | |
| | | | | 13.20 | | | | Marne + calcaire argileux au toit | |
| | | | | 15.32 | A1 | | | Sable phosphaté +/- calcifié | |
| | | | | 18.75 | A2 | 3.43 | 57.87 | Phosphate sableux | |
| | PALEOCENE | THANETIEN | MEGASEQUENCE THANETIENNE | 20.50 | A3 | | | Sable phosphaté, calcaire au toit et au mur | |
| | | | | 28.60 | | | | Marne siliceuse, marne et calcaire argileux, bancs discontinus de silex noir | |
| | | | | 28.90 | | | | Sable mameux calcifié | |
| | | | | 30.50 | | | | calcaire phosphaté argileux à la base | |
| | | | | 30.50 | C0 | 2.68 | 63.34 | Phosphate sableux | |
| | | | | 31.31 | | | | Calcaire phosphaté discontinu | |
| | | MASTRICHTIEN "Phosphaté" | MEGASEQUENCE DANIIENNE | MEGASEQUENCE DANIIENNE | 31.68 | C1 | 2.68 | 63.34 | Phosphate sableux oolithique |
| | | | | | 33.18 | | | | Marne, marne siliceuse et calcaire, passée de sable Phosphaté induré |
| | | | | | 36.18 | | | | |
| | | | | | 37.85 | C2SUP | 1.68 | 64.87 | Phosphate sableux mameux au toit <u>Bone bed</u> au mur |
| | | | | | 40.00 | C2INF | | | Sable mameux phosphaté +/- calcifié au toit et à la base |
| | | | | | 42.55 | | | | Argile jaune + marne au toit |
| SECONDAIRE | CRETACE | CRETACE SUPERIEUR | MEGASEQUENCE MASTRICHTIENNE | 43.40 | C3SUP | 0.85 | 50.01 | Sable phosphaté | |
| | | | | 44.12 | C3INF | 0.72 | 67.80 | Phosphate sableux, calcaire siliceux discontinu | |
| | | | | 45.36 | | | | Marne et marne siliceuse | |
| | | | | 46.80 | C4 | 1.44 | 63.78 | Phosphate sableux à rongnons de calcaire siliceux | |
| | | | | 48.60 | | | | Marne, marne siliceuse et silex | |
| | | | | 49.70 | | | | Sable mameux phosphaté bancs lent de marne siliceuse | |
| | 51.45 | | | | Marne siliceuse marne et silex | | | | |
| | 53.40 | C5 | 2.75 | 59.60 | Sable mameux phosphaté, calcaire siliceux au toit phosphate sableux, cal. phos au tiers inférieur & au toit | | | | |
| | 54.20 | | | | | | | | |
| | 57.05 | | | | Marne siliceuse à silex, passée irrégulière de phosphate sableux vers le haut | | | | |
| | 57.50 | C6 | 0.45 | 64.51 | Phosphate sableux organo-détritique | | | | |

Fig. 5 : Log stratigraphique du gisement de Benguerir (OCP2010 modifié)

III. Caractérisation minéralogique des phosphates

La minéralogie des phosphorites du gisement de Ben guérir est constituée par les minéraux suivantes :

- Apatite : le minéral porteur de l'élément phosphore considéré l'élément principale présent dans la série phosphatée est toujours la francolite. Ce minéral est caractérisé par des grains et des particules de la taille de la classe des arénites.

- Carbonates : cette série phosphates est caractériser par deux principales espèces minéral de carbonatées sont présents : la calcite et la dolomite.
- Argiles : Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés qui se présentent sous forme de particules très fines. La détermination de ces minéraux n'est pas simple et fait appel à la radiocristallographie (Rayon X) et à l'observation au microscope électronique (MEB et MET). Plusieurs minéraux sont décelables dans les phosphates : les palygorskites, les smectites, les illites et kaolinites.
- Silice : parmi les minéraux rencontré dans les phosphatée, on a le quartz, opale et calcédoine. Ils sont caractérisés par leurs limpidités et leurs éclats gras.

IV. La structure de l'apatite

La fluor-apatite est le minéral caractéristique des dépôts phosphorite dans les roches sédimentaire (dolomie ou calcaire à granules phosphatées, guano), se caractérise par sa concentration économique.

La fluor-apatite cristallise dans le système cristallin hexagonal qui se caractérise par des axes de symétrie d'ordre 3 (axe ternaire). Ces axes ternaires sont perpendiculaires au plan du système ainsi qu'ils sont placés aux sommets d'hexagones jointifs.

La structure est globalement se caractérise par des axes de symétrie d'ordre 3 (axe ternaire) Au niveau de chaque axe ternaire du système se présente une succession d'ions Calcium et d'atomes d'oxygène dont chaque calcium est entouré par 9 atomes d'oxygène :

- 6 oxygènes en commun ;
- 3 oxygènes libres (situé dans le plan de symétrie)

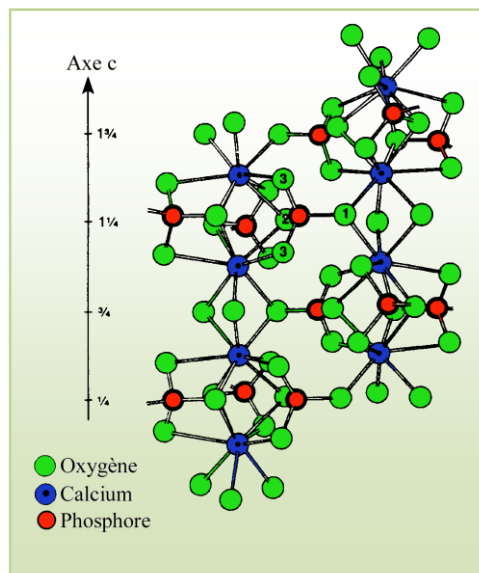


Fig. 6 : Structure globale d'apatite

Dans les roches sédimentaires, la matière phosphatée de base n'est pas parfaitement une fluorapatite, mais elle est formée de composés issus de l'apatite par un ensemble de substitutions isomorphiques partielles. La substitution la plus observée est celle des ions phosphatés PO_4^{3-} par les ions carbonates CO_3^{2-} . Le minéral correspondant est la francolite de formule générale simplifiée : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_2$ 0.39 □ X □ 1.39

D'autres substitutions fréquentes sont celles de Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} et qui sont en relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} .

Plusieurs minéraux se forment suite à des substitutions variables. Nous citons le minéral le plus abondant dans les phosphates sédimentaires : **la francolite ou la carbonate fluorapatite**. C'est une apatite réactive puisqu'elle permet l'accès de l'acide à sa structure. Elle est très riche en carbonates (formée suite à une substitution de PO_4^{3-} par les ions CO_3^{2-}).

La minérale apatite du gisement de Benguérir est principalement une Fluorcarbonate-apatite, très comparable à celle qui est décrite dans les bassins avoisinants, tout de même, on note la présence faible d'une fluorapatite à 0,16% de CO_2 . Le comportement des éléments chimiques dépend de plusieurs facteurs contrôlant la sédimentation et la diagenèse. Les connaissances de ces facteurs concourent à une meilleure compréhension des divers modes de répartition de ces éléments traces et majeurs. (MOUFLIH, 1991).

CHAPITRE III : Caractérisation minéralogique granulométrique et géochimique des phosphates

I. Mode d'échantillonnage

La mine de Benguerir dispose un laboratoire des analyses chimiques pour le contrôle de la qualité du phosphate prélevé aux différents stades A fin de déterminer la qualité définitive du phosphate :

Echantillon 1 : prélèvement par les exploitants sur terrain ce fait par la procédure suivante :

Tout commence par un prélèvement de terre :

✓

le choix du prélèvement est très important il doit être représentatif de l'ensemble de la parcelle (pas sur une bordure ni sur une zone atypique) ;

✓ Le prélèvement est effectué à l'aide d'un marteau en faisant un creux vertical de telle sorte de traverser toutes les parties de la couche de mur vers le toit, ceci pour but de bien homogénéiser le niveau phosphaté ;

✓ Ensuite on remplira un sachet où sera inscrit le nom de la parcelle ;

✓ Pour un suivi de la parcelle les données GPS des prélèvements sont consignées dans le Bordereau d'accompagnement des analyses ;

✓ les échantillons sont envoyés au laboratoire.

Echantillon2 : prélèvement après l'extraction des couches phosphatées dont les gros éléments sont éliminé "échantillon épierré" ;

Echantillon 3 : prélèvement automatique à partir d'une ceinture contient des phosphates après l'étape de décapage et dé-fruitage des couches de phosphate "échantillon T13" ;

Echantillon 4 : prélèvement fait dans les parcs qui sont contient les mélanges des couches phosphatée a pour but de confirmer les résultats d'analyse pour le besoin des clients.

II. Les manipulations effectuées

- La calcimétrie-méthode volumétrique (NF ISO 10693 juin 1995) (voir annexe).
- Dosage de la silice totale (matière siliceuse)-méthode gravimétrique (voir annexe).
- Dosage de magnésium-méthode spectrométrique (NF EN 12947 AOUT 2000) (voir annexe).
- Dosage du cadmium-méthode spectrométrique (ME-L-5.11-00-01) (voir annexe).
- Dosage de P₂O₅ (BPL)- Méthode colorimétrie (voir annexes).

III. Les Cartes géochimiques (iso-valeur) de BPL et CO₂

Les études géochimiques, notamment développées depuis les années 70, suite à l'amélioration technologique permettent de mieux expliquer l'évolution de la phosphatogenèse, ainsi étudie la distribution des éléments chimiques dans différents matériaux terrestres. Elle a pour but de mieux définir l'origine de ces matériaux. Elle permet également de connaître le comportement de ces derniers au cours des différents phénomènes géologiques de transfert.

Dans ce chapitre on va présenter :

- Des cartes géochimiques a pour but de détecter le fond géochimique et l'anomalie géochimique au niveau de la mine et au niveau de chaque couche (BPL, CO₂).
- L'étude de distribution des éléments dans chaque couche/ phosphatée.
- L'analyses statistique a pour objectif d'établir les corrélations entre les éléments dosés ainsi que leur répartition entre les différents phases en présence.

III-1 Méthodologie

On commence tout d'abord par la réalisation des cartes iso-valeurs des paramètres chimiques de chaque niveau phosphaté afin de suivre les répartitions spatiales ainsi que les variations latérales de chaque paramètre étudié.

Le support de données est constitué par l'ensemble des puits de tout le gisement de Benguérir présentés par une maille de reconnaissance de 300m, Les campagnes de reconnaissance étant réalisées à des dates différentes avec des objectifs différents, ceci a donné lieu à une description et caractérisation sommaire de certains niveaux qui ne répondent plus aux exigences actuelles.

Concernant l'étude géochimique, seulement deux paramètres ont été systématiquement analysés sur brut et sur lavé, Ils correspondent aux teneurs en (BPL, CO₂) mais les autres éléments (MgO, SiO₂, Cd) ne sont pas analyser au niveau de chaque puits c'est pourquoi j'ai travaillé sur la description de leurs variations latérales en se basant sur l'étude statistique qui va être traité par la suite.

L'étude d'un niveau phosphaté consiste à rassembler les domaines nécessaires qui le caractérisent afin d'étudier la variation géochimique latérale des teneurs en BPL et CO₂ dans le temps et l'espace, pour cette raison on va utiliser deux logiciels : ArcGIS et Surfer.

❖ Logiciel ArcGIS

La réalisation des cartes géochimiques (iso-teneur) a été faite par le biais d'ArcGIS, un système complet qui permet de collecter, organiser, gérer, analyser, communiquer et diffuser des informations géographiques. En tant que principale plateforme de développement et d'utilisation des systèmes d'informations géographiques (SIG) au monde. Il permet d'effectuer les tâches suivantes :

- Création et utilisation des cartes ;
- Compilation des données géographiques ;
- Analyse de l'information géographique ;
- Partage et détection de l'information géographique ;
- Utilisation des cartes et de l'information géographique dans diverses applications ;
- Gestion des informations géographiques dans une base de données.

C'est un logiciel un peu compliqué au niveau des commandes et ses très grands nombre d'applications qui demande 15 minutes au moins pour effectuer une carte iso-valeur d'un seul élément d'une seule couche.

Selon un ensemble des étapes successives on peut réaliser les cartes par :

- Identification de la zone étudiée tous les puits délimitant la mine ;
- Etablissement d'une base de données à partir d'Excel qui comprend les coordonnées de chaque puits et les valeurs des éléments chimiques correspondantes ;
- Insertion de la base de données (entrées) sur le logiciel et choisir le système de projection des coordonnées;
- Le choix de la méthode d'interpolation et son exécution;
- Mise en forme de la carte (Titre, Légende, Echelle, North...);
- Importation de la carte sous forme d'image (JPEG).

Afin d'étudier la variation des teneurs d'une couche à une autre, la base de données a été établie sous forme d'Excel comprenant les coordonnées de chaque puits et les valeurs des éléments chimiques correspondantes.

Les niveaux ciblés sont choisis grâce à leur grande rentabilité. Ils sont :

- La couche 5 globale ;
- La couche 4 globale ;
- La couche 3inf;
- La couche 2sup ;
- La couche 0-1 ;

Dans le cadre géochimique Les paramètres à déterminer par couche sont :

- Les teneurs en BPL ;
- Les teneurs en CO₂.

III-2 L'interprétation des cartes

Pour l'interprétation de ces cartes on va classer ces différentes couches selon une charte de qualité de l'OCP est la suivante :

La couche 0 :

- **BPL**

La couche 0 est caractérisée par une faible teneur en BPL comprise entre (50,25%-55,62%) (fig.7) au Nord, cette teneur se croit en allant vers l'Est et le Sud du gisement de (65%-68,67%).

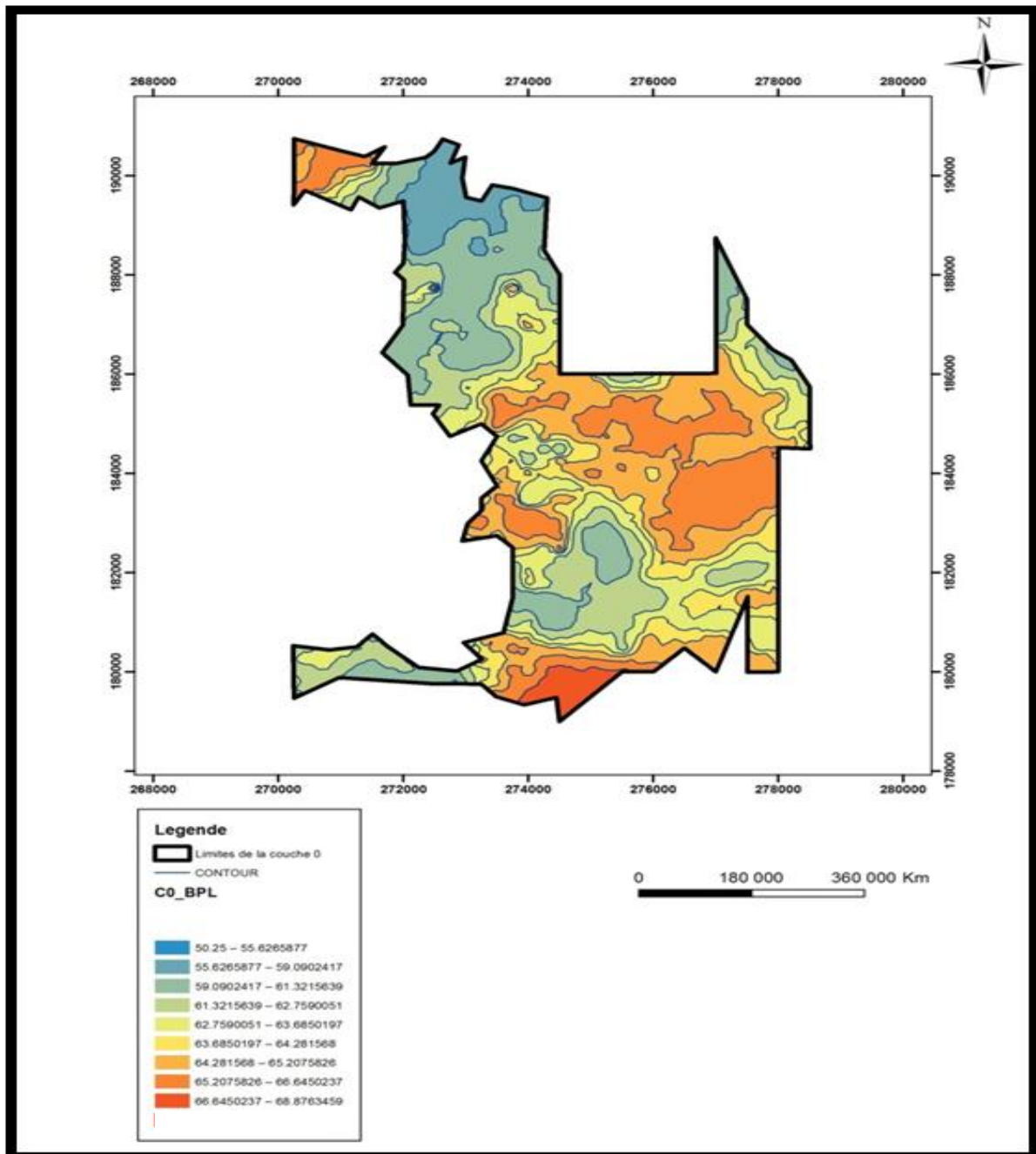


Fig. 7 : carte iso-teneur en BPL de la couche 0

- **CO₂**

En ce qui concerne la répartition de l'élément de CO₂ il réagit inversement avec la teneur en BPL dont il varie entre (7,68%-11,48%) au Nord et Est, et de (2,27%-4,82%) au Sud (Fig.8).

On remarque une grand variation au niveau de l'élément BPL qui se croient en allant du Nord vers l'Est et le Sud inversement proportionnel avec la teneur en CO₂.

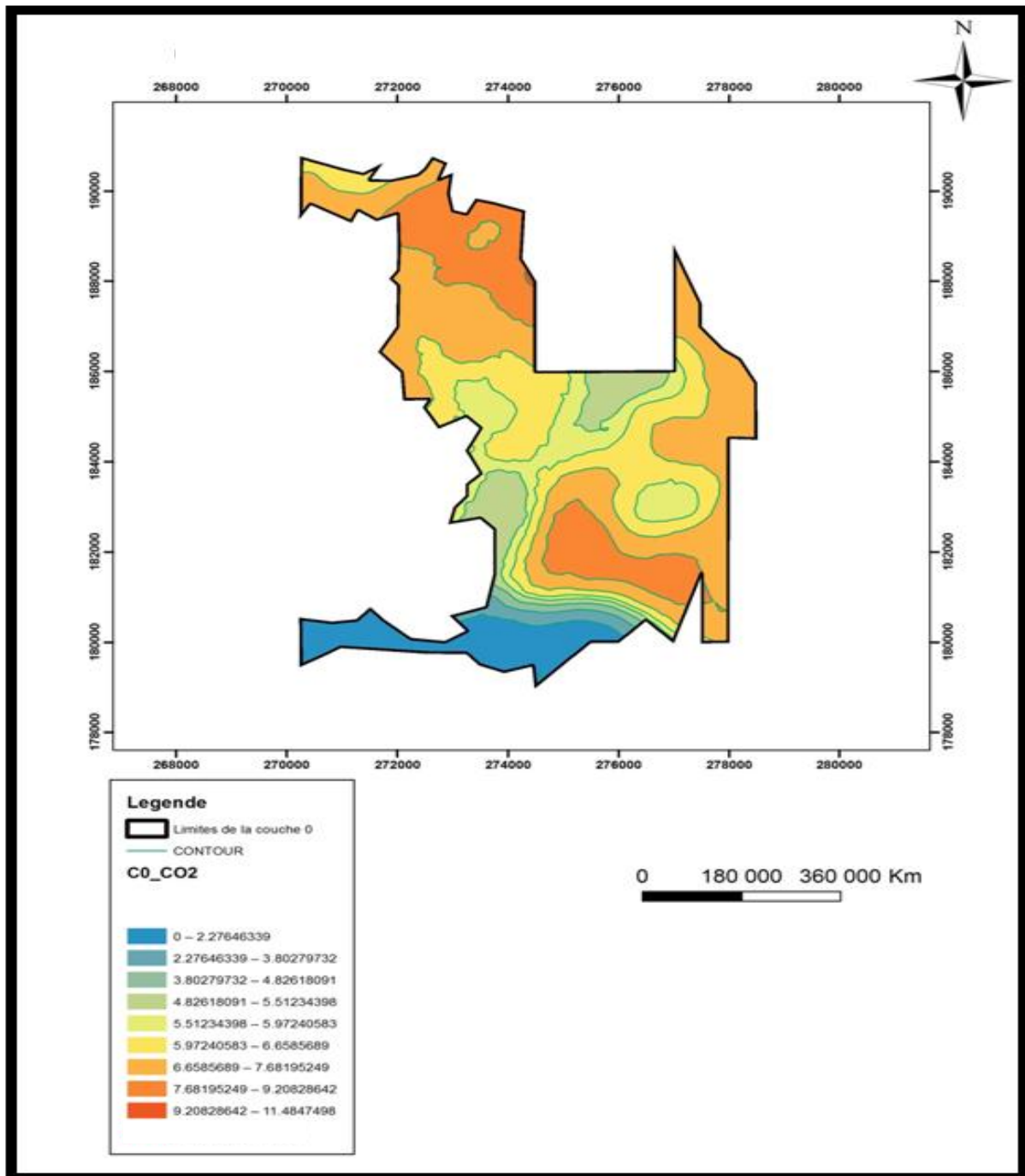


Fig. 8 : carte iso-teneur e CO₂ de la couche 0

La couche 1 :

- **BPL**

Les hautes valeurs caractérisant l'extrême EST variant de (67,20%-71,99%), Or les valeurs basses marquant toute la partie Nord-Ouest et le Sud de la mine qui s'étalent (58,54%-66,46%).

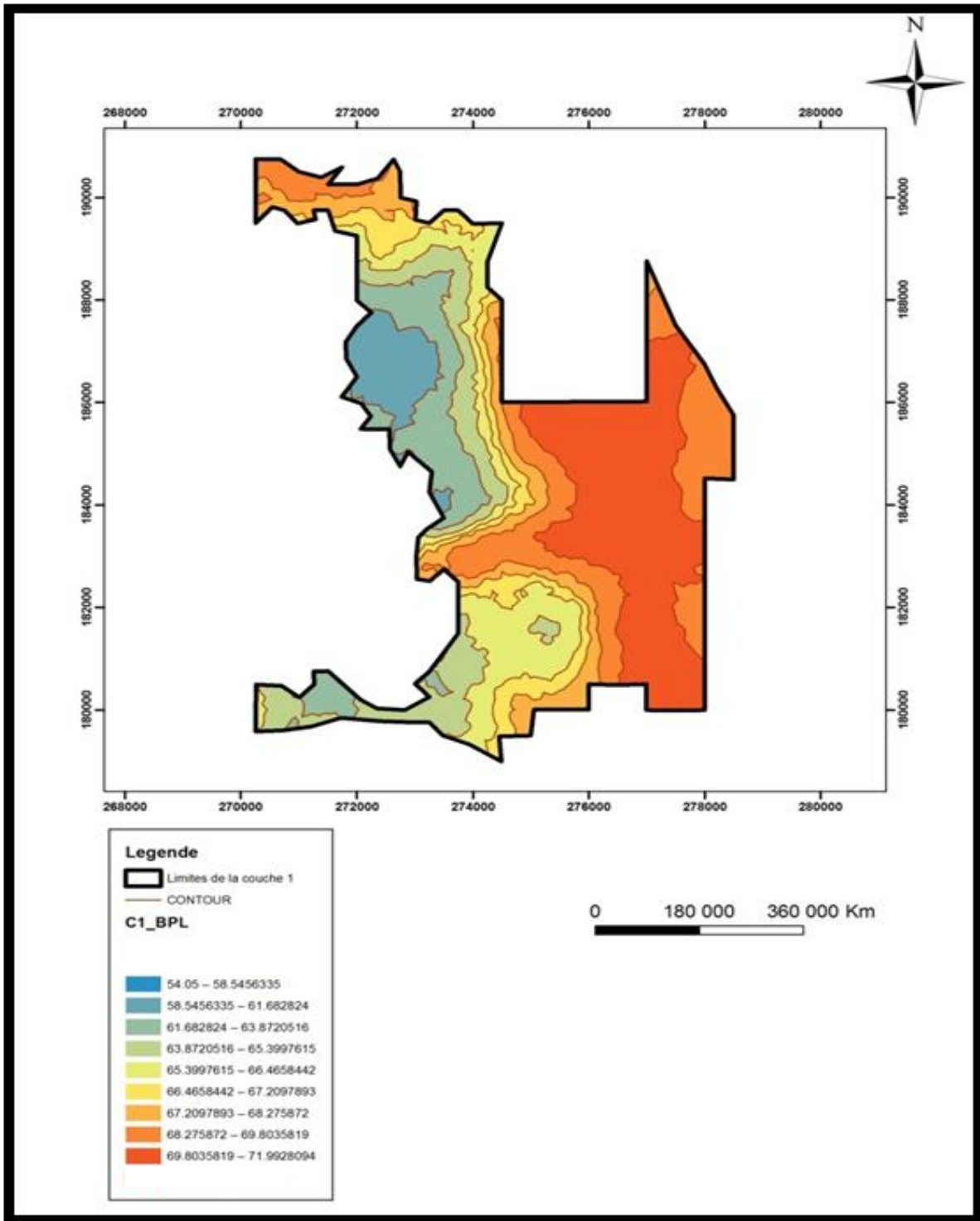


Fig. 9: carte iso-teneur en BPL de la couche 1

- **CO2**

Les valeurs basses identifient l'Est ont une teneur variant de (2,04% à 4,75%).

Concernant la répartition de l'élément au Nord et le Sud de la mine varient progressivement entre (5,11%-8,17%).

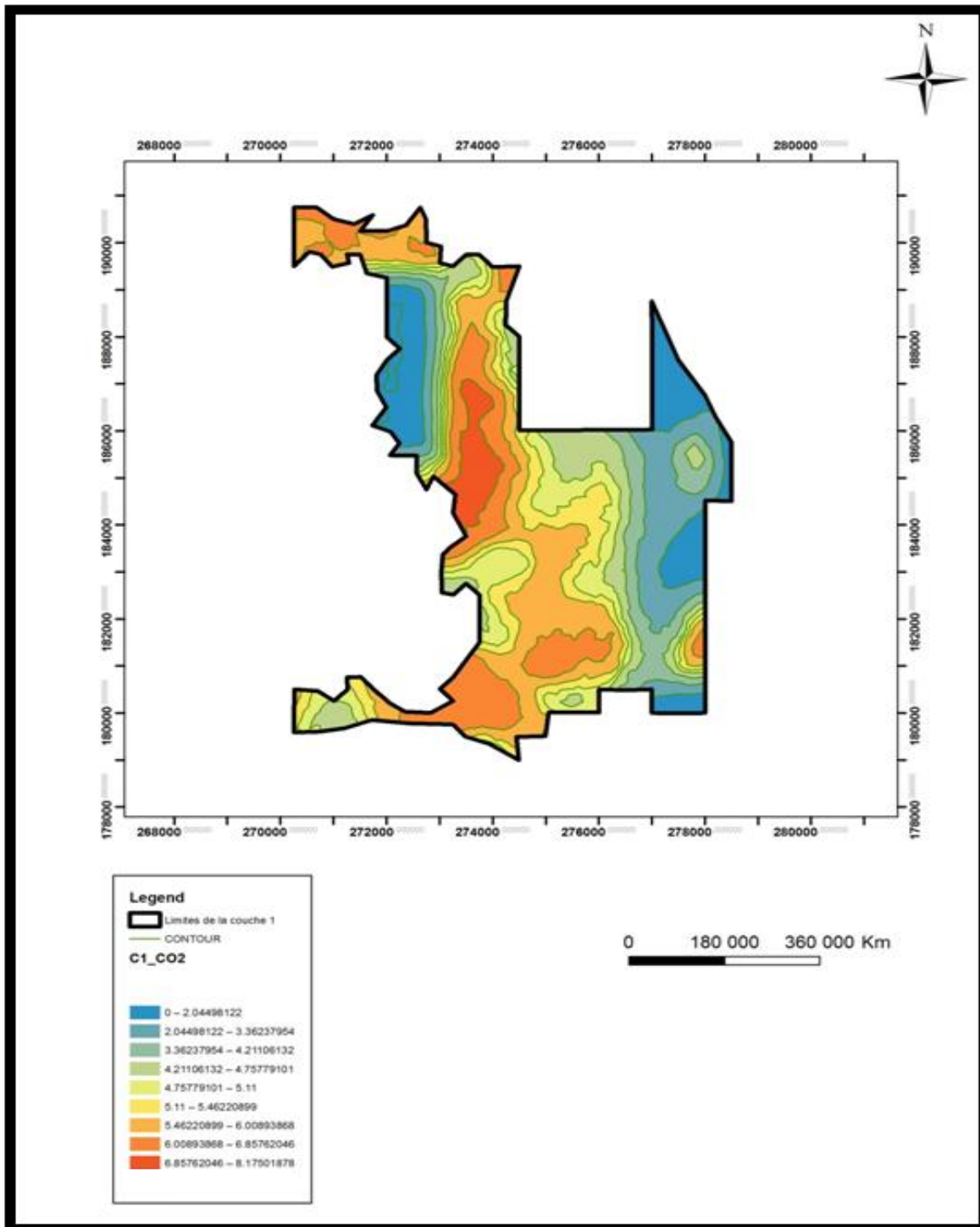


Fig. 10: carte iso-teneur en CO₂ de la couche 1

Couche 2 Sup

- **BPL**

La couche 2sup est caractérisée par une dominance des teneurs très élevée le long de la partie EST dont les teneurs varie entre (63,65%-68,61%), au contraire dans la partie Nord et Sud sont caractérisent par des teneurs basses (56,10%-62,77%).

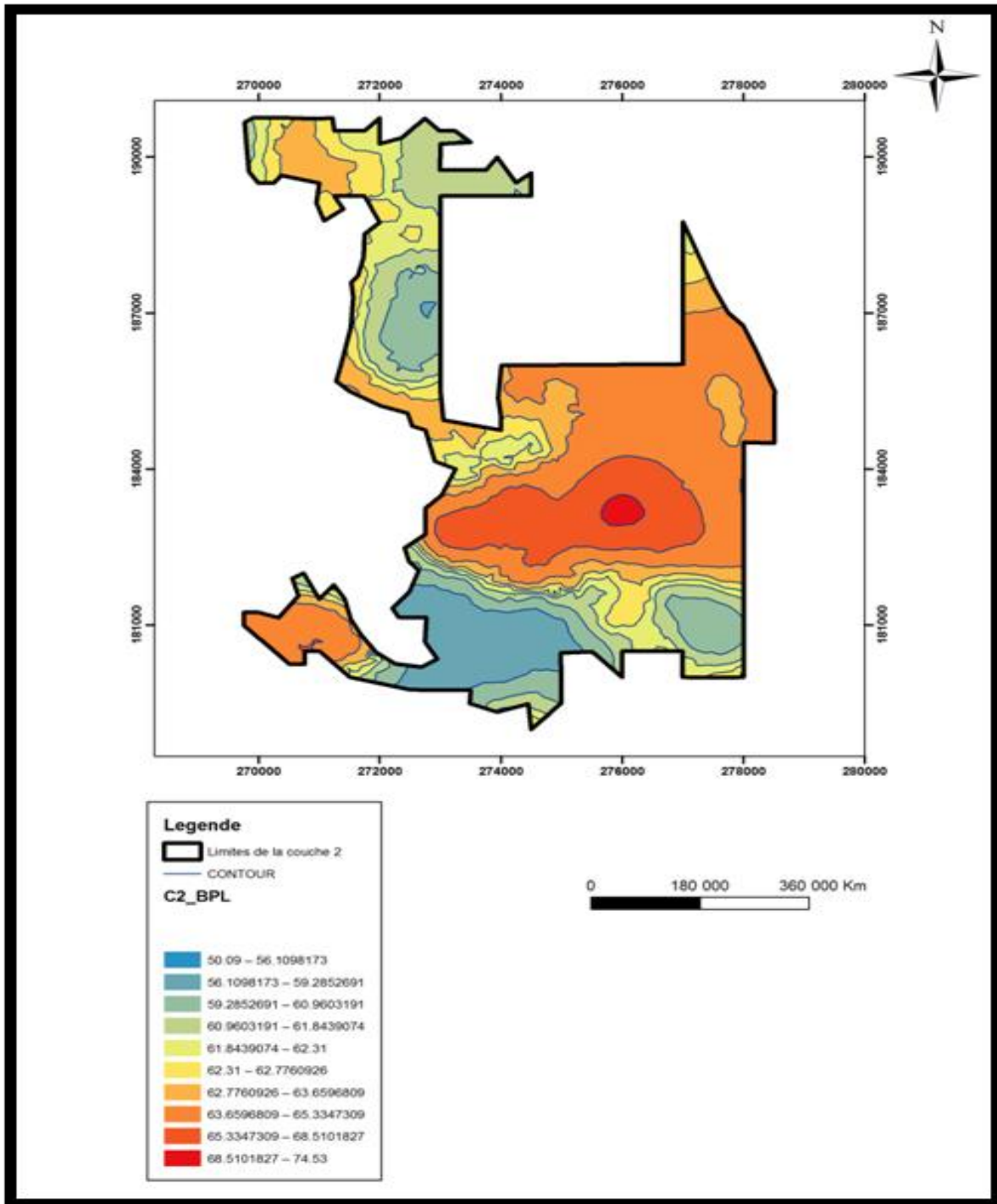


Fig. 11 : carte iso-teneur en BPL de la couche 2 sup

- CO₂

A partir de la carte géochimique de la répartition de CO₂ une variation remarquable dans la partie EST qui occupe presque la totalité du gisement dont les basses teneurs varient entre (2,62%-4,53%).

Tandis que les teneurs augmentent vers le Sud de la mine ont une valeur qui atteint (5,13%-7,34%).

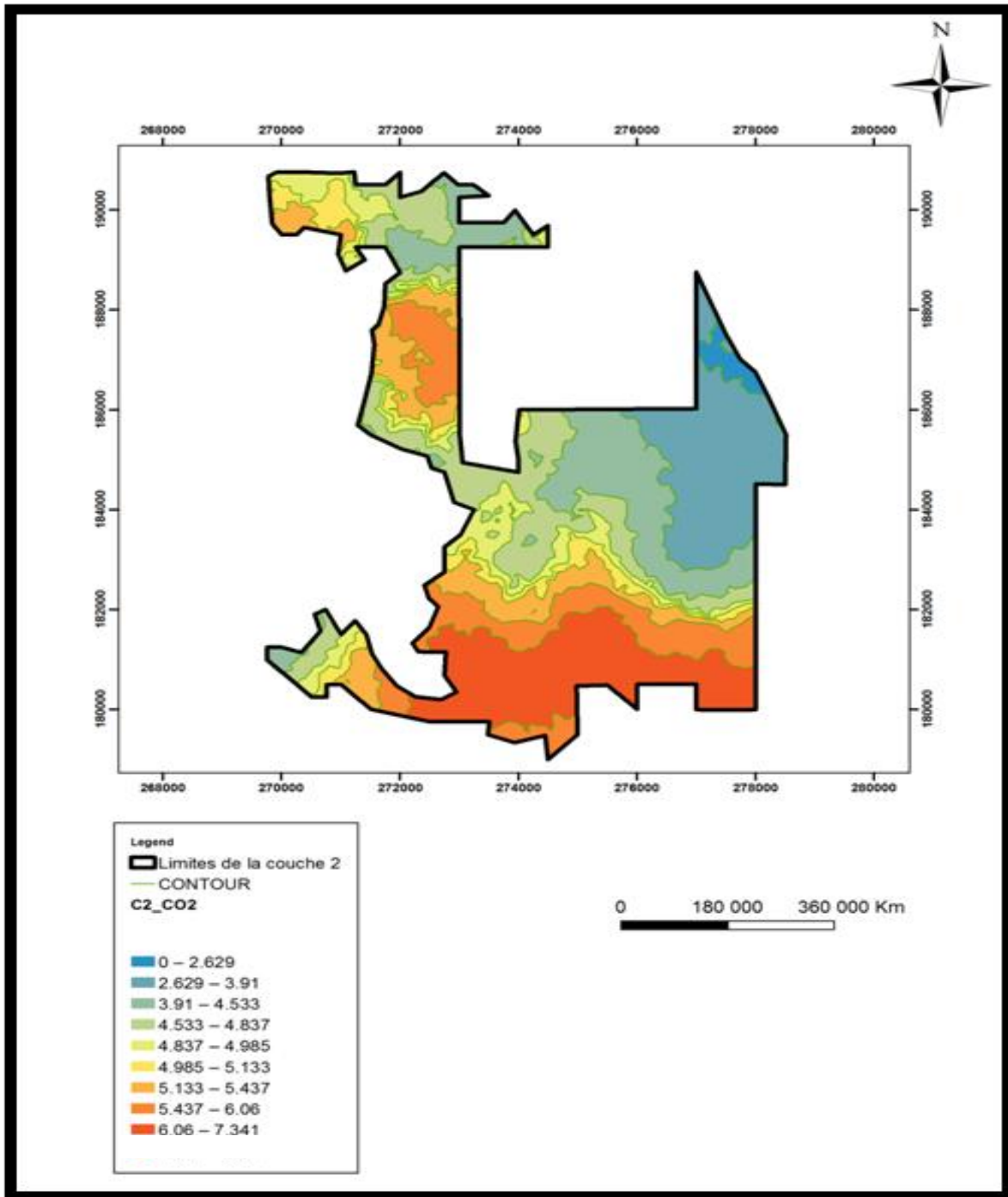


Fig. 12 : carte iso-teneur en CO₂ de la couche 2 sup

Couche 3inf

- **BPL**

La contribution de concentration de P₂O₅ dans la couche 3 inferieure est caracterisée par des teneurs très élevée au niveau de toute la mine sauf la partie Nord-est.

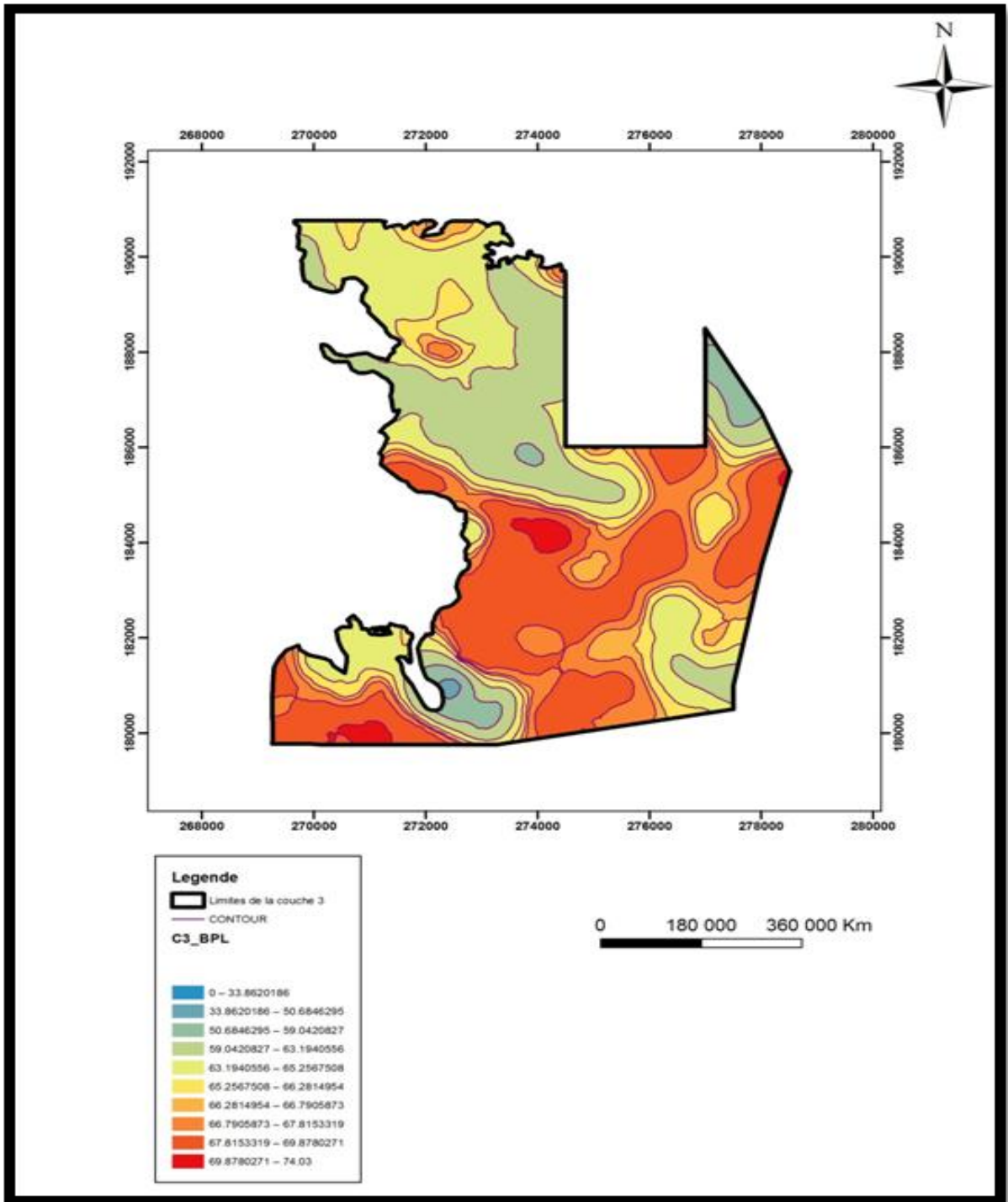


Fig. 13 : carte iso-teneur en BPL de la couche 3inf

- CO₂

Les concentrations sont plus importantes à l'extrémité Sud-ouest qui occupe une surface étroite.

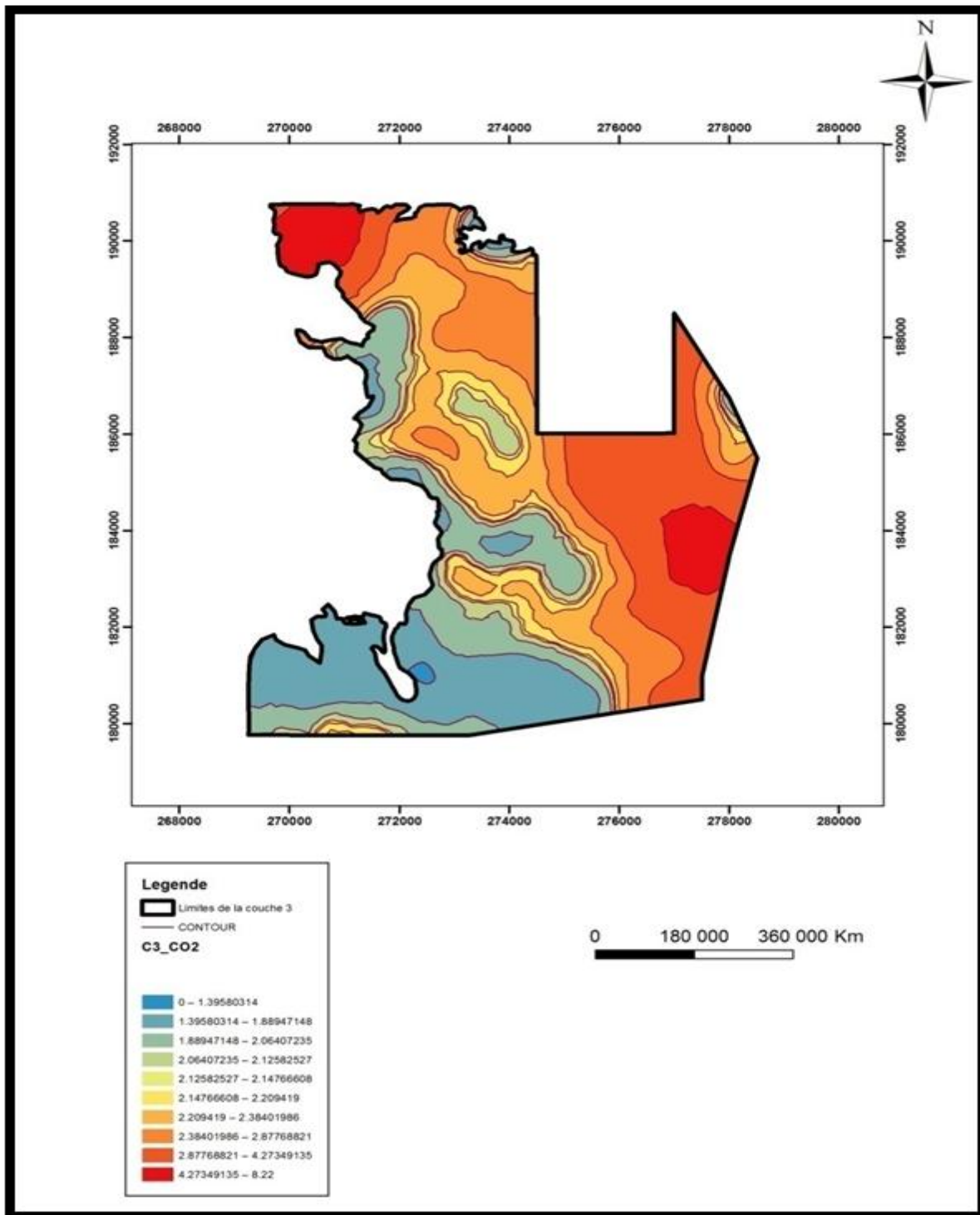


Fig. 14 : carte iso-teneur en CO₂ de la couche 3 inf.

Couche 4 globale

- **BPL**

Cette couche est constituée par des teneurs normal qui englobe presque tout le gisement qu'ont peut la considérée comme une couche favorable pour l'application directe.

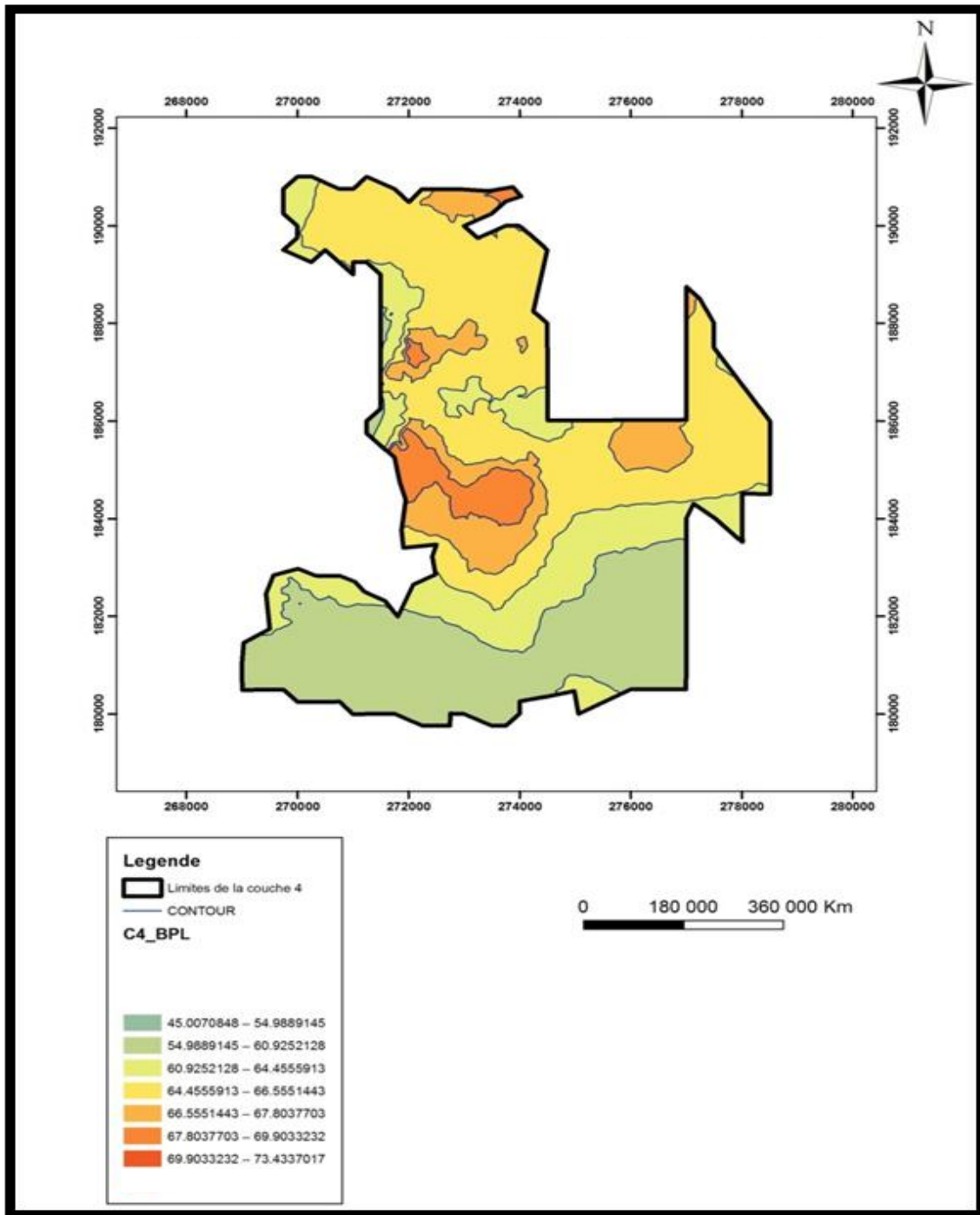


Fig. 15 : carte iso-teneur en BPL de la couche 4

- CO₂

Concernant le CO₂ est varie inversement avec l'autre élément dont il est caractérisé par des faible valeurs presque dans le long du gisement.

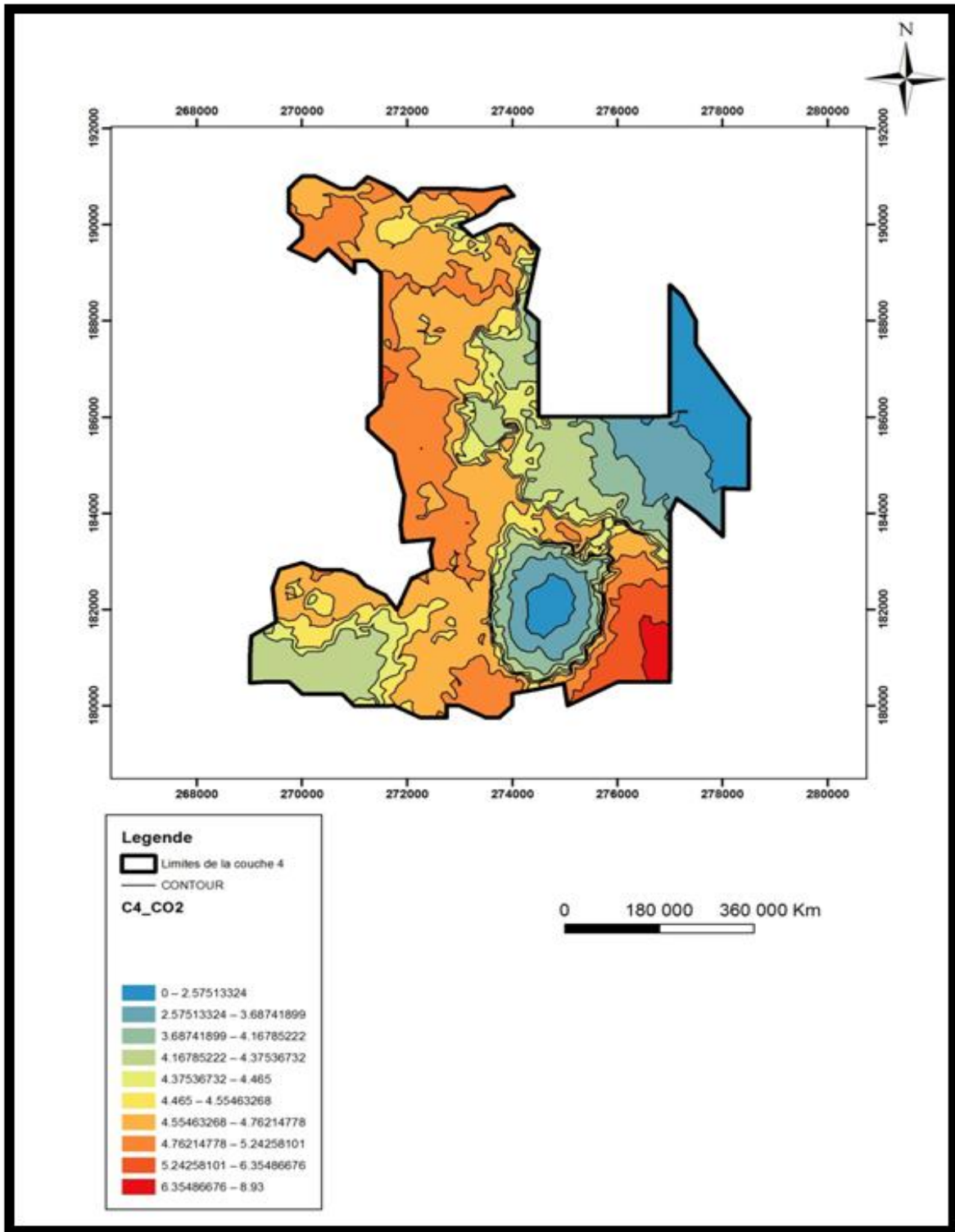


Fig. 16 : Carte iso-teneur en CO₂ de la couche 4

La couche 5

- **BPL**

Les très faibles valeurs s'identifient à l'Est et au Nord avec un terme qui ne dépasse pas 64 %. Les concentrations importantes sont notées dans la partie Sud du domaine en occupant une superficie importante, ces termes ne dépassent pas 70%.

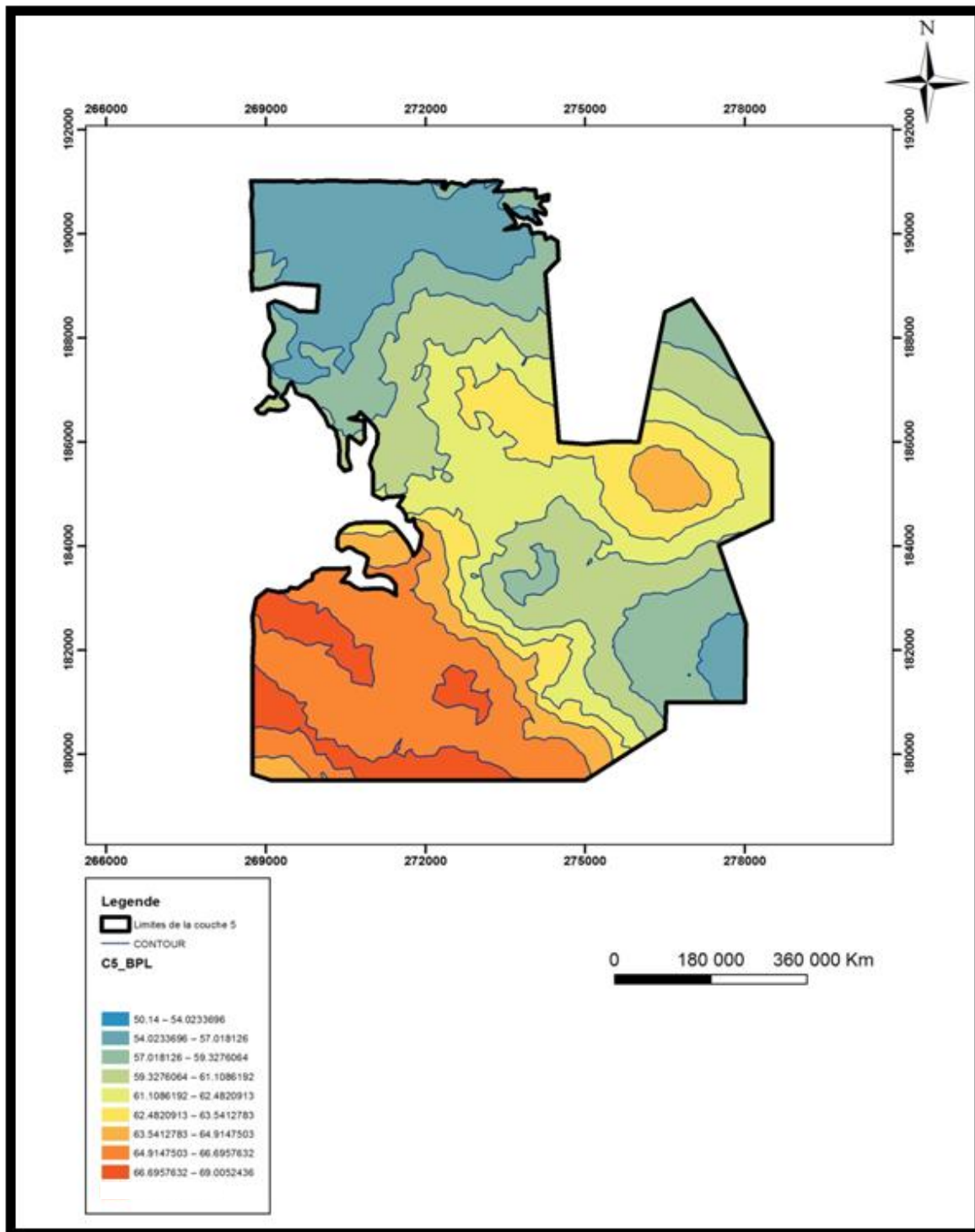


Fig. 17 : Carte iso-teneur en BPL de la couche 5

- CO₂

Les valeurs faibles sont largement présentées, elles s'étalent de 2.15% à 6.68% leurs courbes sont espacées. Les moyennes et hautes concentrations sont présentées d'une manière restreinte très condensé vers le Nord.

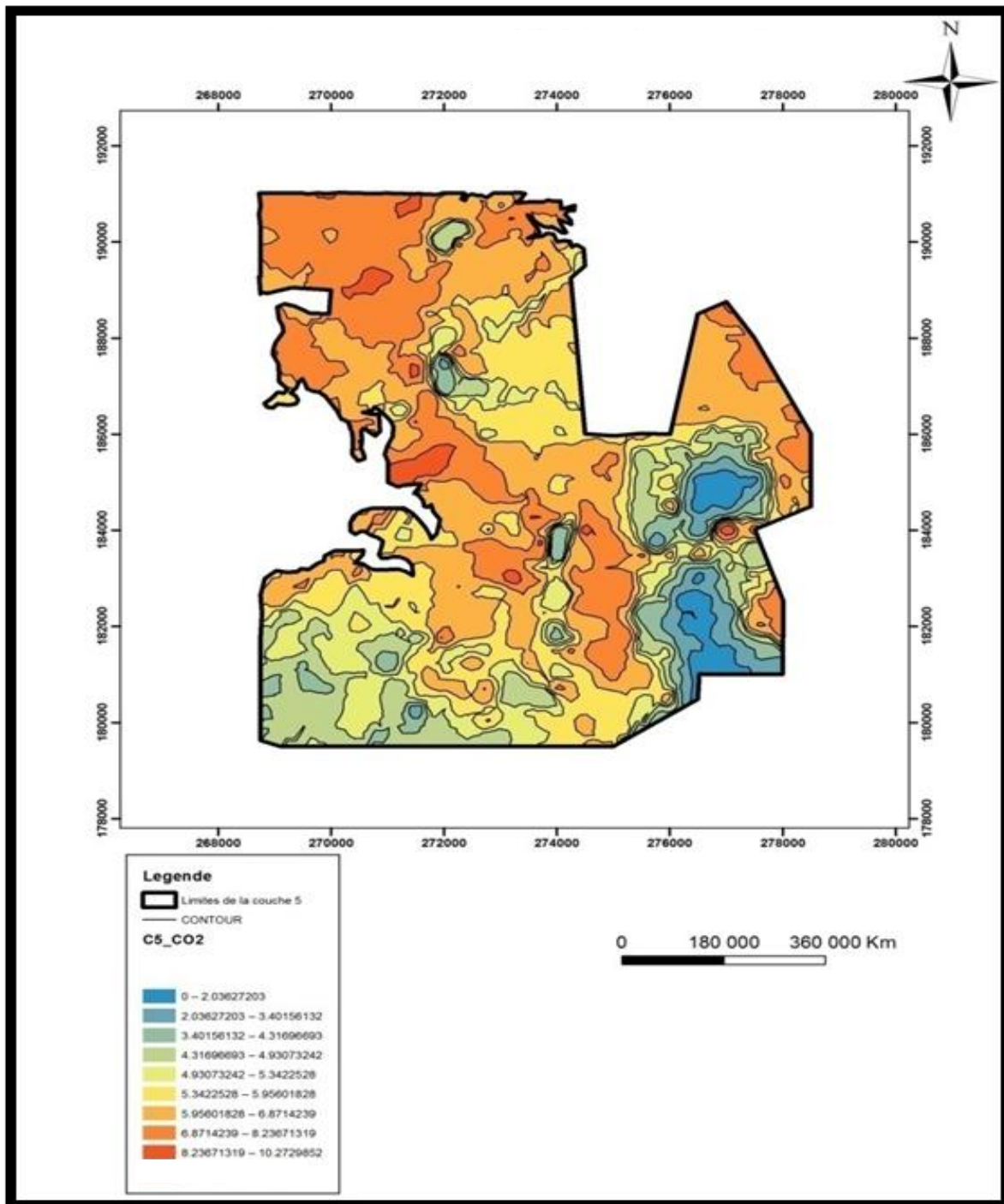


Fig. 18 : Carte iso-teneur en CO₂ de l couche 5

IV. Résultats de l'analyse granulométrique

Les figures suivantes représentent les analyses granulométriques des échantillons de chaque couche phosphatée associées avec les analyses chimiques de chaque intervalle de granulat en μm .

L'étude granulométrique du phosphate de Bengéurir, nous 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 les graphiques suivants :

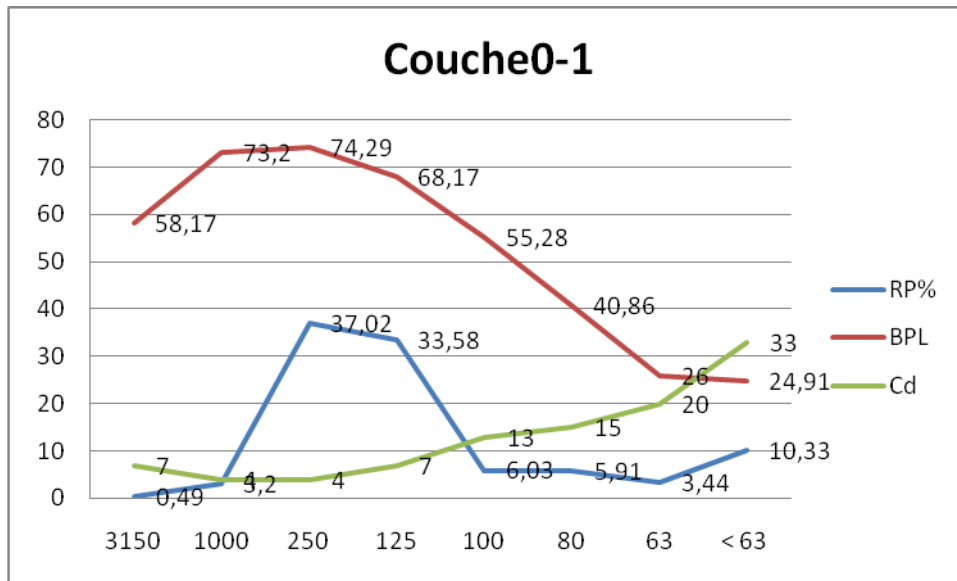


Fig. 19 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche0-1

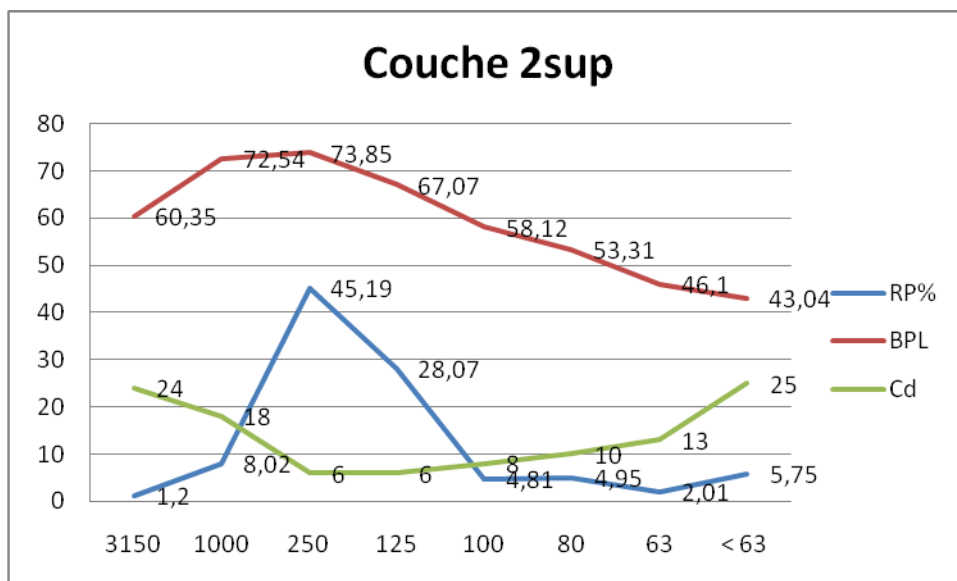


Fig. 20 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche 2sup

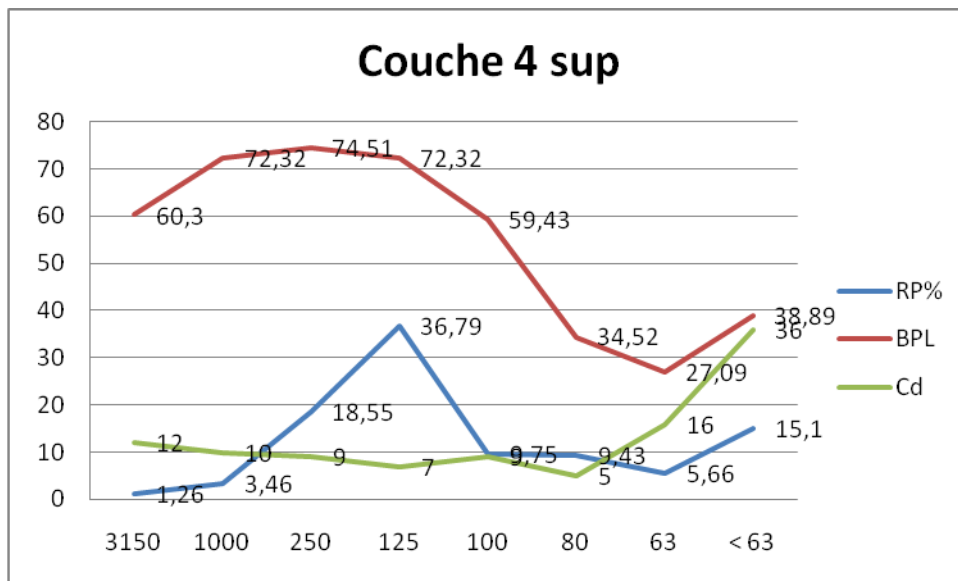


Fig. 21 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche 4

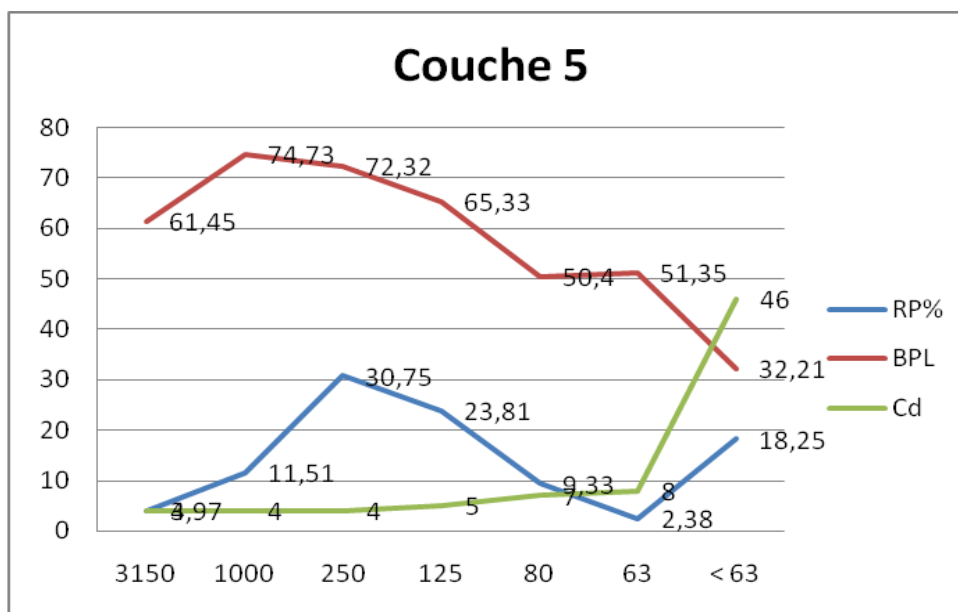


Fig. 22 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche5

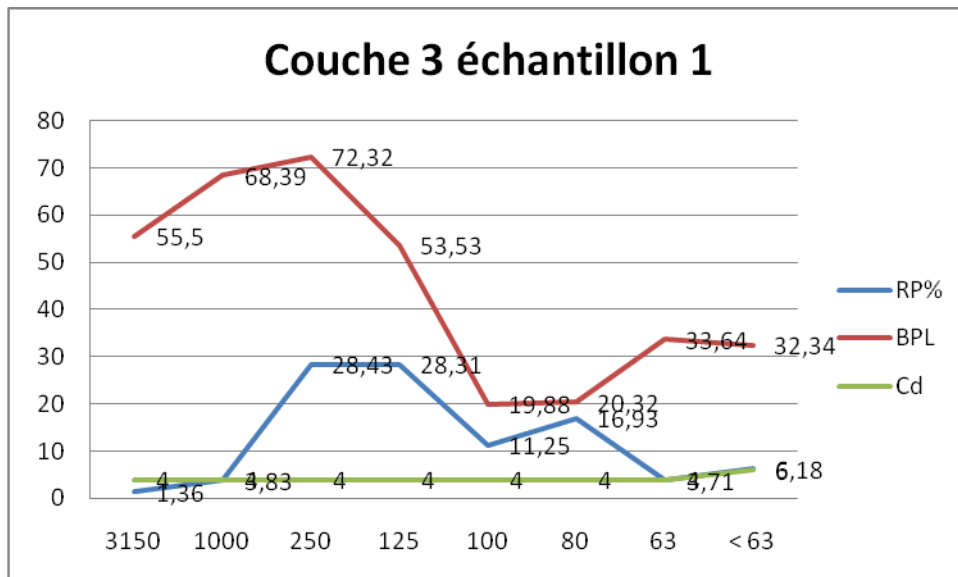


Fig. 23 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche0-1

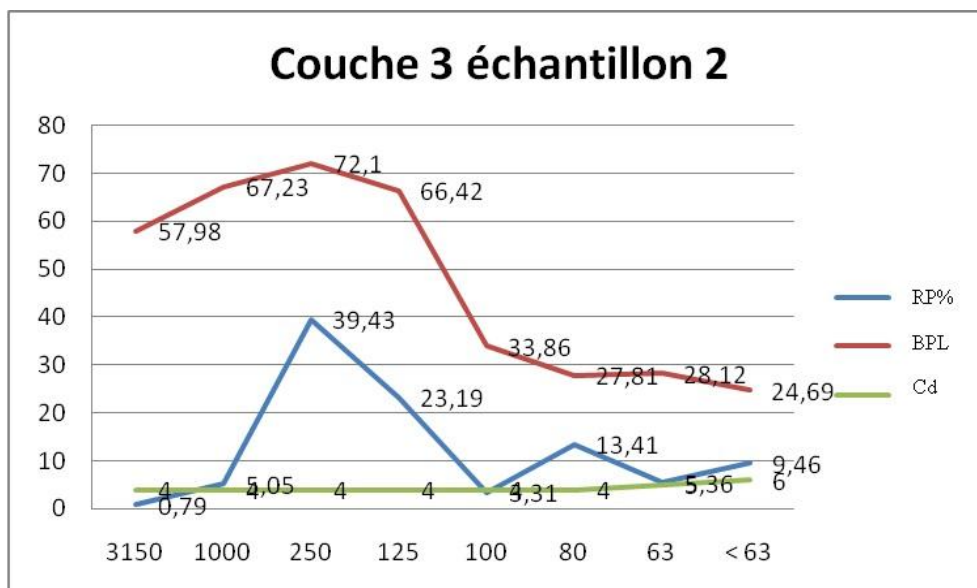


Fig. 24 : La teneur de BPL et Cd en fonction de diamètre des particules en µm de la couche0-1

D'après les figures ci-dessus montrent que les grains qui ont un diamètre entre (1000-125µm classe marchand) caractérisent par une forte concentration de BPL, par contre qui se trouve entre (80 – 100µm classe moyennement fins) et égale à (3150 µm classe grossier) caractérisent par une moyenne teneur et parfois une faible teneur, et ce qui concerne les grains inférieur à (63µm classe fine) contient une très faible teneur en BPL, alors on peut conclure que le diamètre des grains phosphatés se localisent dans l'intervalle (3150-125µm).

D'autre part on observe une corrélation positive entre la teneur BPL et le % RP ce qui montre qu'on n'a pas des impuretés comme les argiles et les éléments grossiers.

Concernant l'élément de cadmium, on remarque que cet élément est présent en très faible teneur dans tout les fractions granulaires dans la couche 3, mais dans les autres couches, il est présent en une faible teneur dans les fractions grossières et en plus forte teneur dans les grains qui ont un diamètre inférieur à 63 µm (grains fins) de 33ppm dans le couche 0-1 et de 36ppm dans le couche 2 sup.

Les différents résultats de l'étude granulométrique montrent une corrélation nette entre les pourcentages des différentes fractions dont les couches les plus riches en fractions rejets fins et gros sont les plus pauvres en fraction moyenne (fractions marchands) et inversement. Alors on peut dire que les variations des puissances des couches phosphatées tout le long des gisements phosphatés peuvent engendrer des variations dans le contenu minéralogique des différentes couches du minerai.

V. L'étude de corrélation entre les éléments majeurs

V.1 La distribution les oxydes des éléments chimiques dans les différentes couches phosphatées

Dans cette paragraphe, on va étudier la distribution des éléments majeurs dans les couches de la série phosphatée principale. Ces teneurs sont déterminées par les méthodes d'analyse chimique.

Les résultats de l'analyse des oxydes des éléments majeurs dans les couches phosphatées de notre série phosphaté sont présentés dans le tableau suivant (tab.3)

Tab. 1: Concentration des oxydes des éléments majeurs (en %) dans les couches phosphatées

| Eléments (%) | Couche 0-1 | Couche 2Sup | Couche3 | Couche 4globale | Couche5 globale | Couche6 |
|-----------------------------------|------------|-------------|---------|-----------------|-----------------|---------|
| P₂O₅ | 64,12 | 64,03 | 68,07 | 65,8 | 62,31 | 67,7 |
| CO₂ | 5,89 | 5,03 | 3,87 | 4,04 | 5,70 | 3,43 |
| SiO₂ | 6,49 | 9,98 | 5,76 | 9,40 | 10,29 | 4,09 |
| MgO | 1,04 | 0,77 | 0,65 | 0,89 | 0,98 | 1,17 |

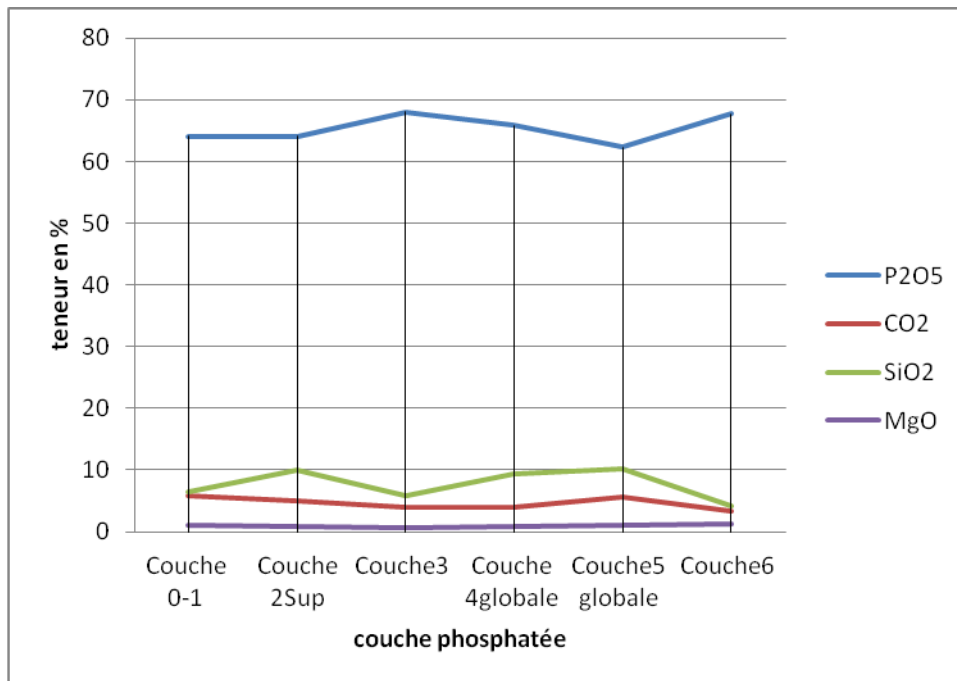


Fig. 25 : Variation des pourcentages des oxydes des éléments majeurs suivant les couches phosphatées

- **P2O5** : les pourcentages de P2O5 varient entre 62,31% pour la couche C6 et 67,7% pour la couche C6 (Tab.3). Les teneurs en P2O5 représentent le carbonate fluorapatite (CFA), ainsi si la teneur en P2O5 augmente, le pourcentage de la fluorapatite présente augmente aussi.

Dans notre coupe les pourcentages les plus élevés de P2O5 sont associés aux couches C2Sup et C4 et C6 mais cette couche n'est pas exploitable (pas rentable) parce qu'il a une puissance très faible.

-**CO2** : On remarque que les faibles pourcentages sont localisés dans les couches 3 et 6 ce qui confirme le pourcentage P2O5 sera élevé dans ces couches.

-**SiO2** : les pourcentages en SiO2 varient entre 4,09% (C6) et 10,29 % (C5) (tab.3). Cet élément est associé aux silicates (argiles, quartz et opale-CT, zéolithes).

-**MgO** : les teneurs en Mg O varient entre 0,65 dans C3 et 1,17% dans C6, (Tab.3). Ainsi, Mg est connu en général comme élément appartenant aux argiles magnésiennes (palygorskite, Sépiolite), à la dolomite et aux smectites, ce qui confirme donc la présence de ces derniers essentiellement dans la couche 6 et la couche 0-1.

V.1.a Relation entre les oxydes des éléments majeurs

Nous avons utilisé une méthode statistique à pour but de déterminer le type de relation entre les différents éléments chimiques, c'est la méthode d'application à composante principale (ACP) qui va représenter par deux graphiques qui sont les suivants :



Fig. 26 : Graphe de corrélation

Projection des variables dans le plan F1-F2

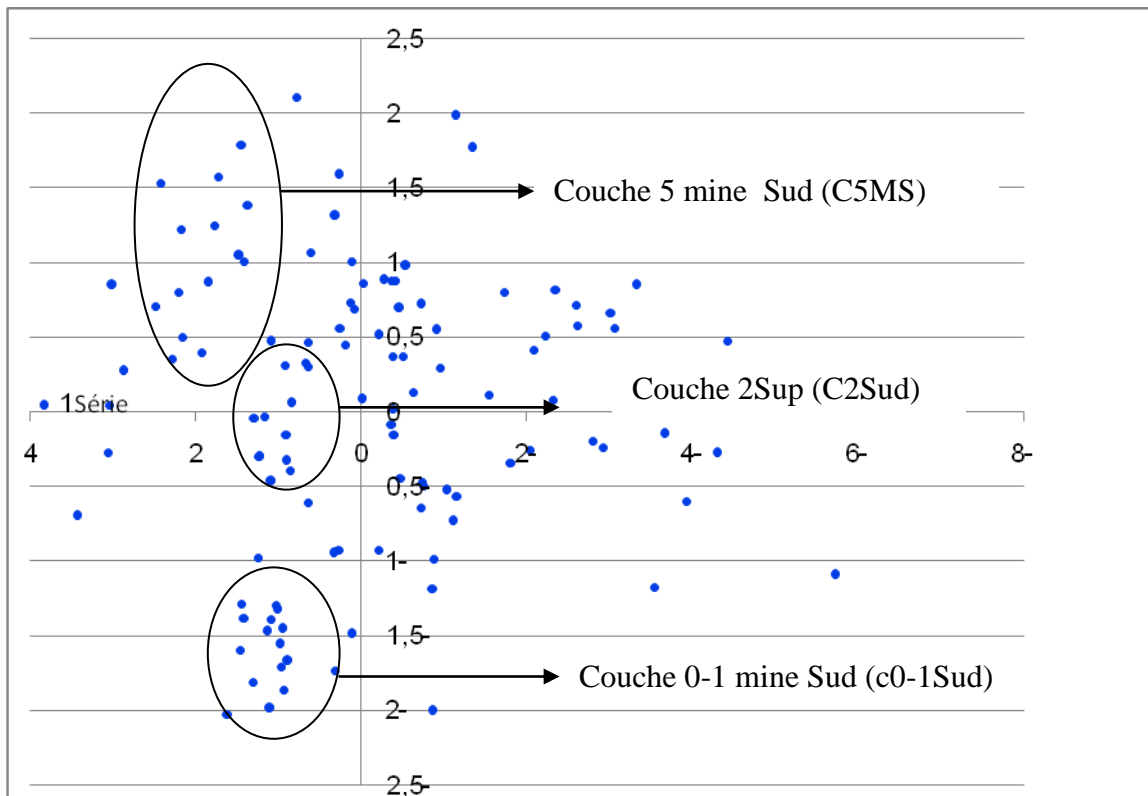


Fig. 27 : Projection des individus dans le plan F1-F2

Ce qui concerne la réalisation de cette projection nous avons échantillonné au niveau de chaque couche phosphatée dans la partie Nord et Sud de la mine un nombre défini des échantillons.

Alors d'après le graphique qui représente la projection des individus dans le plan F1-F2 (fig.27), on remarque que les échantillons de la couche 0-1(C0-1Sud) de la partie sud de la mine sont très proches les uns des autres, alors ils ont les mêmes compositions chimiques, dans le même sens il y a des individus de la couche 2sup de la partie Sud (C2Sud) localisés dans la même zone ils ont aussi des compositions chimiques similaires, pour d'autres échantillons comme par exemple de la couche 5 (C5MS) de la partie Sud de la mine on observe qu'ils ne sont pas localisés dans le même endroit mais ils sont dispersés donc ils n'ont pas les mêmes compositions chimiques

- Le rapport P2O5 /CO2

D'après le graphe de corrélation (fig.26) on constate que la relation entre le carbonate et le P2O5 c'est une corrélation négative dont le graphe montre que l'angle entre ces deux éléments est de 180° ce qui confirme que c'est une relation fortement négative.

Le carbonate substitue le phosphate dans l'apatite avec un taux maximal de substitution variant de 9 à 10% de CO₂ en poids. L'incorporation de CO₂ dans la structure du 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.

- **Le rapport P₂O₅/MgO**

Les résultats de graphe (fig.26) confirment que la corrélation est négative par l'emplacement opposé de ces deux éléments entre eux avec un angle de 180°.

On constate la substitution de Ca par le Mg dans la formule chimique du fluor apatite carbonaté ce qui confirme qu'on a augmentation de MgO on a la diminution de l'apatite (corrélation négative).

- **Le rapport P₂O₅/SiO₂**

Les résultats montre que l'angle qui sépare entre eux égale presque 90°, alors il n'existe pas une corrélation entre Les éléments de la famille des silicates et P₂O₅ car ils n'entrent pas dans la structure des carbonates ni dans la structure de l'apatite.

- **Le rapport MgO /CO₂**

Dans le graphe (fig.26) on remarque que les deux éléments sont très proche ce qui engendre qu'il y a une bonne corrélation de CO₂ avec MgO ce indique que ces deux derniers appartient à la famille des carbonates.

- **le rapport SiO₂/CO₂ ,SiO₂/MgO**

L'emplacement de SiO₂ par rapport au deux autres éléments est très loin et se trouve au coté opposé ce qui confirme l'absence d'une corrélation entre SiO₂ avec MgO ,CO₂ (fig.26).

Alors, on peut dire que le CO₂ entre dans la structure des carbonates mais la silice entre dans la phase des silicates donc ils n'appartiennent pas à la même phase minérale.

V.1.b Relation élément en trace (Cadmium) avec les oxydes des éléments majeurs

Les phosphates sont des minéraux susceptibles, comme les carbonates, de permettre une très faible substitution du calcium par des éléments bivalents tels que Pb, Zn, Cu, Cd (Galfati,2010).

- **Le rapport Cd/CO₂ et Cd/MgO et Cd/SiO₂**

Dans le graphe (fig.26) les deux éléments de familles de carbonates sont proche de l'élément de cadmium ce qui implique l'existence d'une relation positive entre le cadmium et les deux autres, cette relation s'explique par la présence du Cd dans les phosphates peut être associée également à la matière organique (suite au phénomène de complexation), aux carbonates et aux argiles (Belayouni, 1983). Dans les sédiments marins, le cadmium est associé aux carbonates, et l'enrichissement des carbonates par cet élément peut être expliqué par la précipitation de ce métal avec les carbonates (Added, 1981).

Concernant Cd avec SiO₂, le graphe (fig.26) montre que les deux derniers (Cd, SiO₂) sont très loin l'un a l'autre ce qui confirme l'absence de corrélation entre le Cd et SiO₂.

- **Le rapport Cd/P₂O₅**

Ben Cherifa et al. (2001) ont démontré que les apatites naturelles ne se rencontrent jamais à l'état pur, elles contiennent toujours d'autres ions parmi lesquels on peut citer le cadmium.

On constate d'après le graphique (fig.26) que la relation entre ces deux derniers c'est une relation parfaitement négative dont le graphe montre que les deux éléments sont loin l'un a l'autre cette corrélation s'explique que cet élément a un rayon ionique de 0,97 Å qui lui permet de se substituer au Calcium dans le réseau de l'apatite (Galfati, 2010).

VI. Comparaison des Teneurs en éléments traces et en éléments majeurs dans les phosphates et les argiles de Benguérir.

La fluorescence X (FRX) est parmi les méthodes analytiques utilisées pour la détermination des éléments majeurs et traces, elle peut analyser jusqu'à 80 éléments et détecte des concentrations très basses, très rapide et un grand nombre d'échantillon peut être fait dans un espace de temps très bref, sauf les éléments de numéro atomique inférieure à celui du Na (11) ne peuvent pas être analysés.

L'analyse est effectuée sur trois échantillons de la série de Benguérir (phosphate et argile, (Tableau. 2,3), les résultats sont traités dans les figures suivantes :

Tab. 2 : tableau représente la teneur des éléments majeurs dans les trois couches en pourcentage (%)

| Elément majeur | Couche 2sup | Argile (couche repère) | Couche 0-1 |
|----------------|-------------|------------------------|------------|
| Ca | 49,72 | 6,65 | 40,96 |
| P | 21,92 | 0,52 | 23 |
| Si | 17,2 | 60,46 | 25,26 |
| Mg | 3,64 | 6,46 | 2,69 |
| Al | 3,27 | 16,6 | 4,03 |
| Na | 1,97 | 1,2 | 1,89 |
| S | 0,883 | 0,074 | 0,93 |
| Fe | 0,49 | 5,99 | 0,35 |
| K | 0,371 | 0,936 | 0,504 |
| Cl | 0,13 | 0,097 | 0,17 |

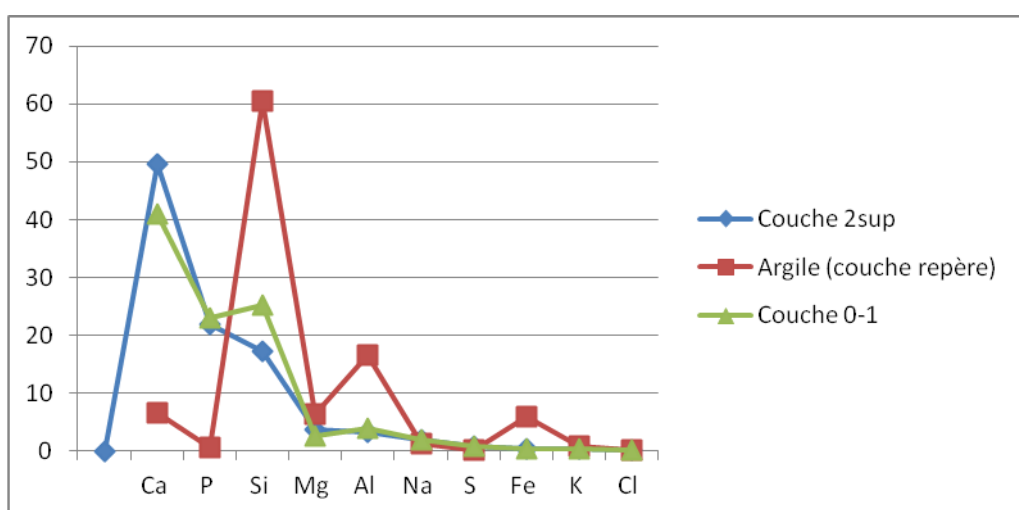


Fig. 28 Concentration des éléments majeurs des phosphates et des argiles de Benguéir

D'après le graphe (fig.28) les deux couches phosphatées ont des pourcentages proches en éléments majeurs, le troisième (Argile) diffère des deux premiers au niveau de la teneur en P (inférieur à 1%). Ce dernier est plutôt riche en Si, Mg, et en Al (fig28,), alors que les couches phosphatées sont caractérisées par une forte teneur en Ca et P.

Tab. 3 : tableau représente le teneur des éléments traces dans les trois couches en pourcentage(%)

| Elément trace | Couche 2sup | Argile (couche repère) | Couche 0-1 |
|---------------|-------------|------------------------|------------|
| Sr | 0,1289 | 0,0282 | 0,1026 |
| Cr | 0,09 | 0,079 | 0,02 |
| Ti | 0,0609 | 0,667 | 0,0873 |
| V | 0,0375 | 0,047 | 0,0217 |
| Zn | 0,0212 | 0,136 | 0,0132 |
| Zr | 0,00706 | 0,022 | 0,00804 |
| Ni | 0,006 | 0,038 | 0,0021 |

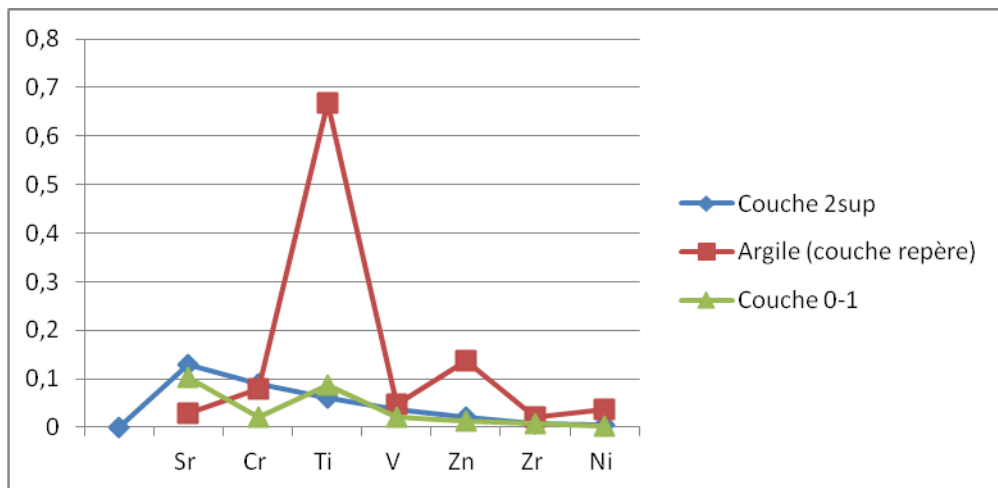


Fig. 29 : Concentration des éléments traces des phosphates et des argiles de Benguéirir

- Le niveau argileux possède des teneurs en Traces élevés par rapport au deux niveaux phosphatés de la 2sup et 0-1 qui ont des teneurs faibles en ces éléments, alors on conclue que les éléments traces se trouvent en forte teneur dans les niveaux argileux.
- Les oxydes des éléments majeurs les plus importants dans nos phosphates sont CaO, P₂O₅ et SiO₂, suivi par MgO et Al₂O₃. Dans les argiles c'est plutôt un pourcentage élevé en SiO₂, Al₂O₃ qui se démarque et qui est suivi par MgO, CaO puis Fe₂O₃.

Conclusion

Les résultats de cette étude ont permis d'établir une comparaison, basée sur les caractéristiques lithologiques, granulométriques, minéralogiques et principalement géochimiques entre les six couches de la série phosphatée principale de la Formation de Benguérir au Maroc. Les observations du terrain montrent que la lithologie du secteur Benguérir est formée par une alternance de formations dures tels que les calcaires, le gypse et les dolomies et de formations tendres tels que les argilites, les marnes et les phosphates.

A partir des analyses chimiques qui ont été faites au niveau des puits de chaque couche nous avons établi des cartes géochimiques de l'oxyde P_2O_5 , CO_2 afin de classer les couches phosphatées par qualité et aussi de confirmer qu'il y a une variation de l'élément principale BPL au niveau de la totalité de la mine.

Les différents résultats de l'étude granulométrique montrent une corrélation visible entre les pourcentages des différentes fractions dont les couches les plus riches en fractions rejets fins et gros sont les plus pauvres en fraction moyenne (fractions marchands) et inversement. Alors on peut dire que les variations des puissances des couches phosphatées tout le long des gisements phosphatés peuvent engendrer des variations dans le contenu minéralogique des différentes couches du minerai.

D'un point de vue géochimique, les éléments majeurs tels que P_2O_5 , CO_2 , MgO et SiO_2 sont présents avec des pourcentages variés d'une couche à une autre. On souligne une corrélation positive entre le, MgO/CO_2 , et des corrélations négatives entre MgO/ P_2O_5 , Cd/P_2O_5 , P_2O_5 /CO_2 , Cd/CO_2 et Cd/MgO et on constate l'absence de corrélation entre MgO /SiO_2 , CO_2/SiO_2 , Cd/SiO_2 et P_2O_5/SiO_2 .

D'après la méthode analytique la fluorescence X (FRX) utilisée pour la détermination des éléments majeurs et traces, les résultats montrent que les oxydes des éléments majeurs les plus importants dans nos phosphates sont CaO , P_2O_5 et SiO_2 , suivi par MgO et Al_2O_3 . Dans les argiles c'est plutôt un pourcentage élevé en SiO_2 , Al_2O_3 qui se démarque et qui est suivi par MgO , CaO puis Fe_2O_3 . Pour les éléments en traces, on constate une concentration du Cd dans les fractions les plus fines ($63 \mu m$) et des teneurs plus élevées en Ti , Cr , Zn et Ni dans les argiles par rapport aux phosphates.

Référence

AZMANY-FERKHANY, BOUJO et SALVAN (1986) : Phosphates, Gites minéraux marocains (Tome 3). Note et Mèm. serv. Géol. Maroc, N° 276.

BELFKIRA (1980) : Evolution sédimentologiques et géochimiques de la série phosphatée du Maactrichtien des Ouled Abdoun (Maroc). Thèse Doct. spec. Géol. Appl., Univ. Grenoble, 164 p.

BENALIOULHAJ NOUREDINE (1991) : La formations à phosphates et à schistes bitumineux du bassin des Oulad Abdoun et du bassin de Timahdit ; (pétrographie, minéralogie, géochimie et environnement de dépôt), thèse de 3ème cycles, Université Louis Pasteur (Strasbourg).

BELAYOUNI, H. (1983) : Etude des la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui (Tunisie): application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse. Thèse Doct. ès-Sci. Univ.Orléans, France

BOUJO (1967) : Essai de synthèse des études effectuées sur la teneur en Magnésien des couches O et I dans les zones à faible recouvrement du gisement de Benguérir

CHAMPETIER, JOUSSEMENT (1979) : Découverte de nubéculaires et d'oncolithes en tant du'éléments phosphatés. Acad. Sci. Paris.

GALFATI BEN ROMDHANE I. (2010) : Study of phosphorites of Jbel Oum EL Khecheb and enviromental impact of phosphatic industry of Gafsa –Metlaoui basin

MARI TON - J. VIAU - L. CHARLOT C. LEMAIRE ET DIANOUX X (1968) : Caractères géologiques généraux du gisement de Benguérir ; rapport inédit S.E.G. N° 28

FEDAN (1989) : Evolution géodynamique d'un bassin intraplaque sur décrochements : le Moyen Atlas (Maroc) durant le Mésozoïque-Cénozoïque. Bull.Ins.Sc.

HITE (1978) : possible genetic relationship between evaporite, phosphorite and iron-rich sediments. The Mountain Geology.p107

JOURANI (1997) : Evolution lithostratigraphique de la série phosphatée dans le bassin des Gantour, Rap. Géol. N° 420

KAZAKOV (1950) : l'équilibre du système fluorapatite dans les conditions de formation des roches sédimentaires. Trav. Inst. Geol. Akad Nauk USSR. n° 114 , série géologie n° 40, pp 1-21.

OCP (2011) : Présentation institutionnelle, communication financière, Rapport et bilan de l'année 2011 du groupe OCP sa.

PIPERD.Z. 1974 : Gold and rare earth element in sediments from the east Pacific Rise. MarineGeol., 17:287-297..

RENARDD , 1980 : Etude géochimique de l'incorporation du manganèse et des éléments associées dans les nodules polymétalliques.Thèse Doct. esSci.Paris.




SLANSKY (1980) : géologie des phosphates sédimentaires. Mémoire des BRGM n° 114.

TLIG S., 1982 : Géochimie comparée des sédiments de l'Océan indien et de l'Océan Pacifique.Intéret du fractionnement minéralogique et de l'étude de plusieurs groupes d'éléments doséspar activation neutronique.Thèse Doct.ÈsSci.,Univ Paris Orsay,France.




TUREKIANK.K., KATZ A., L.CHAN:1973: Trace element trapping in pteropod tests.Limnol.Oceanogr.,18,240-249.

ANNEXES

I. Matériels du laboratoire

| APPAREIL | Nombre | Photo de l'appareil |
|---|--------|--|
| Spectroscopie d'absorption atomique SAA | 01 |  |
| Spectrophotomètre UV | 01 |  |
| Etuve | 03 |  |

| | | |
|-------------------------------------|------------------|--|
| <p>Four</p> | <p>01</p> |  <p>A Nabertherm furnace with a digital display showing 900°C and a control panel on the front. The furnace is covered with a protective mesh and has a warning label.</p> |
| <p>Plaque chauffante</p> | <p>04</p> |  <p>Two images of a heating plate. The left image shows the plate with a sample on it. The right image shows the plate with a sample that has been heated, showing a distinct pattern.</p> |
| <p>Calcimètre de Bernard</p> | <p>01</p> |  <p>A Bernard calcimeter, a vertical instrument used for measuring the amount of calcium in a sample. It consists of a glass tube and a scale.</p> |
| <p>Broyeur à disque</p> | <p>01</p> |  <p>A disk mill, a mechanical device used for grinding samples. It has a red body and a green motor.</p> |

| | | |
|-------------------------------------|------------------|--|
| <p>Balance de précision</p> | <p>02</p> |  |
| <p>Tamiseuse automatique</p> | <p>01</p> |  |
| <p>Agitateur automatique</p> | <p>01</p> |  |

II. Méthodes d'analyses utilisées

II.1 Gravimétrie

Cette méthode est basée sur la formation d'un précipité en ayant recours à un agent de précipitation approprié, l'élément à doser est précipité sous forme insoluble de formule connue, séparé par la suite à l'aide d'un filtre et on procède à un lavage et une calcination, qui nous permet de peser l'élément à sec.

II.2 Volumétrie

L'analyse volumétrique a un grand avantage par rapport à l'analyse gravimétrique en ce qui concerne la rapidité, cependant elle est moins précise. Les différentes analyses volumétriques sont basées sur les réactions instantanées. Ces réactions mettent en jeu un mélange H^+ et OH^- pour des dosages acido-basiques, un mélange d'électrons (cas des dosages des couples redox), ou par des agents complexant.

II.3 Colorimétrie

La colorimétrie est une méthode basée sur l'absorption d'un faisceau de lumière, son principe est le suivant:

Un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution à analyser, de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante, son principe est donc de mesurer la densité optique de la solution pour pouvoir y déterminer la concentration de celle-ci.

La colorimétrie est une méthode d'analyse quantitative basée sur la détermination de l'intensité de la coloration d'une solution et comparaison à des intensités données. donc c'est l'étude quantitative de l'interaction entre la lumière et la matière.

La densité optique de la solution dépend, donc de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times l \times C$$

Avec:

- A = Densité optique ou absorbance.
- I_0 = Intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution.
- ε = Coefficient d'extinction molaire de la solution.
- l = Longueur de la cuve contenant la solution (en Cm).

- C = concentration du corps a doser.

III- Les manipulations effectuées

III.1 Analyse granulométrique

III.1.a Principe :

C'est une étude permettant d'étudier et déterminer la distribution des tailles des éléments d'un sédiment granulaire.

III.1.b But :

L'essai a pour but de déterminer le rapport exprimé en pourcentage de la masse sèche du passant a travers un tamis d'ouverture d.

III.1.c Description de l'essai Analyse granulométrique

Le matériau séché, de masse M, est versé sur une série de tamis suivant la norme française AFNOR dont les ouvertures soit croissante du 63um du bas de la colonne vers le haut du 3150 Um. En partie inférieur, on dispose un tamis de 63um sur montant un fond étanche afin de récupérer les éléments fins(les argiles) qui passant à travers cette tamis.

Dans notre cas on récupère le refus qui se trouve dans l'intervalle **'3150um ,63]** dont cet intervalle caractérise les grains phosphatés, autrement dit tout ce qui inférieur a 63µm se sont des argiles et tout ce qui supérieur a 3150 se sont des éléments grossiers il faut l'éliminer.

Après l'opération de tamisage de la masse initial on obtient les refus suivants :

Le refus du tamis de taille 1000um est pesé. Soit M1 la masse de ce refus.

Ensuite, le refus du tamis de taille de 250um est pesé, soit M2 la masse de ce refus.

Puis, le refus de tamis de taille de 125 Um est aussi récupéré et pesé, Soit M3 la masse de refus.

Ainsi, le refus de 80 Um est pesé, Soit M4 et masse de ce dernier.

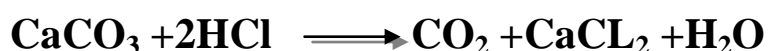
En fin, le refus de taille 63Um est pesé, soit M5 la masse de ce refus.

Après la récupération de ces refus on calcule le pourcentage par rapport à la masse initial ce dernier ils nous aurons donnée **le rendement de poids** de chaque refus, puis on effectué les analyses chimiques sur chaque refus a fin de déterminer la teneur de chaque refus de la série des tamis.

III.2 La calcimétrie (NF ISO 10693 juin 1995)

II.2.a Principe

Attaque du phosphate par l'acide chlorhydrique, en récipient fermé. Mesure de volume gazeux dégagé. Pour exprimer cette teneur en % de CO₂, on tient compte de la Température et de la Pression. L'attaque du carbonate de calcium par l'acide donne:



III.2.b Mode opératoire:

On pèse 1g d'échantillon broyé et l'introduire dans une fiole conique de 100ml ,Dans des tubes a hémolyse, introduire 5ml d'acide chlorhydrique à 50% après on introduit les tubes à hémolyse dans la fiole conique, sans renverser le liquide, utiliser pour cela une pince brucelles. Puis incliner la fiole pur verser le contenu des tubes à hémolyse sur l'échantillon. En suite on agite la fiole, sans interruption, jusqu'au moment ou le niveau du liquide dans le tube mesureur ne varie plus (durée d'agitation très variable : 3 à 10 minutes, selon la teneur des carbonates).

Noter la Température et le volume dégagé.

Expression des résultats:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m(\text{CO}_2)}{\text{P.E}} \times 100$$

(P.E : prise d'essai) avec $m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times M(\text{CO}_2)$

Si on considère le gaz carbonique est un gaz parfait on aura donc :

$$P_0 V_0 = n_0 RT_0$$

Avec P₀ , V₀ , T₀ (Pression initiale, Volume initial et Température initial)

Après l'ajout de l'acide chlorhydrique et après la stabilisation du système on a :

$$P_1 V_1 = n_1 RT_1$$

D'après 1 et 2 on a :

$$\frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} = \frac{n_1 T_1}{n_0 T_0}$$

Or $P_1 = P_{\text{atm}} - P_t$

$$\frac{m}{M} = \frac{(P_{\text{atm}} - P_t) \times V_1}{P_0 V_0} \times n_0 \times \frac{T_0}{T_1}$$

$$m = \left(\frac{(P_{\text{atm}} - P_t) \times V_1}{P_0 \times V_0} \times n_0 \times \frac{T_0}{T_1} \right) \times M$$

on considère que P_t (pression de vapeur saturée proportionnelle à la Température) est négligeable devant P_{atm} , on a donc :

$$\%CO_2 = \left(\frac{P_{\text{atm}} V_1}{P_0 V_0} \times n_0 \times \frac{T_0}{T_1} \right) \times M \times 100$$

$$\%CO_2 = \left(\frac{P_{\text{atm}} n_0 T_0}{P_0 V_0 T_1} \times M \times 100 \right) \times V_1$$

$$\%CO_2 = K \times V_1$$

III.3 Dosage de la silice totale (matière siliceuse)

III .3.a Principe

Dosage gravimétrique basé sur l'insolubilisation de la silice par l'attaque à l'acide chlorhydrique en présence du bore (acide borique) pour complexer le fluor. Filtration de précipité, calcination et pesée.

III.3.b Mode opératoire :

On pèse 0,1mg près 3g de l'échantillon à analyser préalablement broyé et séché à 105°C, après on introduire cette prise d'essai dans un bêcher de 250ml. On ajoute 3g d'acide borique, puis quelque ml d'eau distillée. Après on ajoute 30cc d'acide chlorhydrique concentré. Couvrir d'un verre de montre, on place le bêcher sur plaque chauffante sous la hôte. et chauffer sous hotte jusqu'à évaporation puis enlève le verre de montre et maintenir l'attaque jusqu'à mise à sec.

Reprendre avec 10ml d'acide chlorhydrique et 50ml d'eau distillée .puis couvrir un verre de montre et porter a l'ébullition. Laisser bouillir pendant 5min puis laver le verre de montre et filtrer sur filtre sans cendre à chaud.

Laver le précipite a l'eau (300ml) en prenant soin de bien laver les bords de filtre. Après en place dans un four réglé à 900C pour calcination pendant au moins une heure laisser refroidir et peser le poids du précipite (P).

Expression des résultats:

$$\%SiO_2 = \frac{m}{P.E} \times 100$$

P.E: poids de la prise d'essai de l'échantillon à analyser (2g).

m: masse du précipité après calcination en (g).

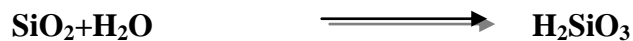
Remarque:

On utilise l'acide borique car il forme avec le fluor un complexe fluoroborate plus stable que le complexe silice-fluore, ce qui libère la silice de fluor et permet de la doser.

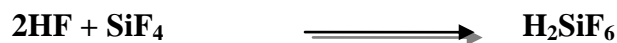
La silice existe sous deux formes:

Silice réactive : SiO_3^{2-} , H_2SiF_6

Silice non réactive : SiO_2



En absence de H_3BO_3 :On a :



Avec SiF_4 est très volatil \rightleftharpoons Perte de silice.

En présence de H_3BO_3 :



III.4 Dosage de magnésium méthode spectrométrique (NF EN 12947 AOUT 2000).

III.4.a Principe

Mesure par absorption atomique de MgO en présence d'un tampon spectral (le nitrate de lanthane pour éviter l'interférence du Calcium) à une longueur d'onde $\lambda=285.2\text{nm}$.

III.4.b Réactifs

- ✓ Acide Perchlorique
- ✓ Nitrate de Lanthane

▪ Préparation de Nitrate de Lanthane:

Peser 50g de Nitrate de Lanthane, l'introduire dans une fiole de 100ml, homogénéiser et agiter jusqu'à dissolution de LaNO_3 , puis jauger avec l'eau distillée.

▪ Solutions étalons de magnésium :

- ✓ Solution mère (SM) à 400mg/l préparée a partir de magnésium métallique (décapée à l'acide chlorhydrique très dilué, rincé puis séché) 400mg plus 150ml d'eau distillée et 50ml d'acide perchlorique.
- ✓ Solution fille 1 (SF1) : à 80mg/l , préparée par dilution de (SM) (100ml dans 500ml)

| Les étalons | SF1 (en ml) | HClO ₄ (en ml) | LaNO ₃ (en ml) |
|----------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| T ₀ | 0 | 1 | 25 |
| T ₁ | 2.5 | 1 | 25 |
| T ₂ | 5.0 | 1 | 25 |
| T ₃ | 7.5 | 1 | 25 |
| T ₄ | 12.5 | 1 | 25 |

Introduire chacun des étalons dans des fioles de 500ml, jauger avec de l'eau distillée.

III.4.c Mode opératoire

On met 1g de l'échantillon (phosphate) dans un bécher de 250ml mouillées avec quelques millimètres d'eau distillé. Puis On ajoute 25ml d' HClO_4 , et on chauffe sur plaque chauffante jusqu'à attaque complète (disparition de la fumée blanche). Apres On transvase dans une fiole de 500ml, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, on homogénéise et on filtre. Dans une fiole de 250ml, on met 10ml du Nitrate de Lanthane, et 10ml du filtrat, on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée et on homogénéise. En suite On règle l'appareil à une longueur d'onde $\lambda=285.2\text{nm}$ et en fin On mesure l'absorption atomique des étalons et des solutions à analyser.

III.5 Dosage du cadmium-méthode spectrométrique (ME-L-5.11-00-01)

III.5.a Principe:

Mise en solution de l'échantillon par l'attaque perchlorique, mesure de la teneur en Cadmium par spectroscopie d'absorption atomique dans une flamme air-acétylène à une longueur d'onde $\lambda=228.8\text{nm}$.

III.5.b Réactifs:

- ✓ Acide perchlorique.
- ✓ Solution de cadmium (1g/L) préparée à partir d'un sel soluble de Cd.
- ✓ $(\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O})$ pour l'analyse.

▪ Préparation des étalons :

Solution mère I (SM1) à 1g/l de Cadmium à base de sel soluble de Cd ($\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$)

Faire une dilution, soit 10ml de (SM1) plus 15ml d' HClO_4 puis compléter à 1 litre avec l'eau distillée (SM2=10 $\mu\text{g/ml}$).

Solution de CaO à 50g/l=SM3 : préparer à partir de 89.29g de CaCO_3 dans 1 litre d'eau distillée, à faire dissoudre par addition de HClO_4

▪ Préparations des témoins:

Dans une série des fioles de 250ml, introduire les volumes des solutions selon le tableau ci-après :

| Témoins | Masse de Cd par ml | Vol. de SM2 | VOL. de SM3 | Vol. d' HClO_4 |
|----------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| T ₀ | 0 $\mu\text{g/ml}$ | 0 ml | 25 ml | 18.5 ml |
| T ₁ | 0.25 $\mu\text{g/ml}$ | 6.25 ml | 25 ml | 18.5 ml |
| T ₂ | 0.5 $\mu\text{g/ml}$ | 12.5 ml | 25 ml | 18.5 ml |
| T ₃ | 1.00 $\mu\text{g/ml}$ | 25 ml | 25 ml | 18.5 ml |

puis compléter au trait de jauge avec l'eau distillé.

III.5.c Mode opératoire:

On pèse 2g de l'échantillon finement broyé et préalablement séché à 105°C dans un bécher de 250ml, puis on ajoute 25ml d' HClO_4 et chauffe sur plaque chauffante jusqu'à attaque complète, après refroidissement transvaser dans une fiole de 100ml on complète au trait de jauge en fin on homogénéise et on filtre.

Dernièrement on mesure par absorption atomique dans une flamme air-acétylène , a une longueur d'onde de 228.8nm

III.6 Dosage de P₂O₅ (BPL): Méthode colorimétrie.

III.6.a Principe:

Les ions orthophosphorique forment un complexe jaune avec les ions vanadiques et molybdiques (phosphovanadomolybdique) qui fait l'objet du dosage spectrophotométrique à une raie d'analyse de 430 nm.

III.6.b Réactifs:

- ✓ Acide perchlorique
- ✓ Solution Vanadomolybdique

Préparation du vanadomolybdique:

La solution vanadomolybdique est préparée à partir du mélange de 3 solutions suivantes:

- ✓ Solution A: Préparer 2L d'une solution d'acide nitrique (1/3 d'acide nitrique et 2/3 d'eau distillée).
- ✓ Solution B: Dissoudre 5g de vanadate d'ammonium (NH₄VO₃) dans 100mL d'H₂O distillé bouillante dans une fiole de 2L, puis ajouter 40mL d'acide nitrique (HNO₃), compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ✓ Solution C: Dissoudre à chaud dans 500mL d'eau distillée 100g de heptamolybdate d'ammonium dans une fiole de 2L. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée, après refroidissement mélanger les trois solutions dans l'ordre A+B+C.

NB :

Le respect de l'ordre de ce mélange est basé sur la nature des mélanges, Or les deux solutions A et B contiennent des nitrates donc il est plus préférable de les mélanger en premier temps et après on ajoute la solution C.

III.6.c Mode opératoire

On pèse dans un bécher de 250ml 1g de phosphate séché et broyé, après ajouter 15ml d'acide perchlorique concentré, en suite couvrir d'un verre de montre et effectuer l'attaque sur plaque chauffante, Après disparition des fumées blanches, retirer le bécher et le laisser refroidir.

Transvaser dans une fiole jaugée de 500ml, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Filtrer sur papier filtre plissé dans une fiole erlenmeyer de 100ml Pipeter de la

solution filtrée et l'introduire dans une fiole jaugée de 100ml. Ajouter 25ml du complexant (le vanadomolybdique) Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, agiter.

Préparation des solutions étalons.

On prépare les étalons a l'aide du phosphate mono ammonique ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ou mono potassique (KH_2PO_4) préalablement séché pendant 2h à 110 °C.

On utilise des produits purs de titre contrôlé pour l'analyse, et on procède comme suit : Constituer une solution mère en introduisant 32.417g des phosphates mono ammonique ou 38.722g du phosphate mono potassique dans une fiole jaugée de 1000ml.

Dissoudre dans environ 500ml d'eau. Apres dissolution, compléter au volume. La solution contient 20mg d'anhydre phosphorique au millilitre (20mg/ml).

Préparer alors cinq solutions étalons a l'aide de la solution mère conformément au tableau suivant :

| Solution étalon | Solution mère (en ml) | Vol. d' HClO_4 | Eau distillée |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| T₀ | 0 | 15ml | Compléter dans tous les cas à 500ml |
| T₁ | 5 | 15ml | |
| T₂ | 10 | 15ml | |
| T₃ | 15 | 15ml | |
| T₄ | 20 | 15ml | |

Introduire chacun de ces volumes dans une fiole de 500ml, ajouter 15ml d' HClO_4 puis jauger avec l'eau distillée. 5ml de chacune de ces solution contiennent respectivement 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 mg d'anhydride phosphorique.

Mesure colorimétrique.

Dans une série de fioles jaugées de 100ml. préparer:

- ✓ Les solutions étalons T_0 , T_1 , T_2 , T_3 , T_4 contenant 5ml de chaque solution.
- ✓ Une prise d'essai de 5ml de la solution à étudier.
- ✓ Introduire 25ml du réactif (vanadomolybdique) dans les fioles et ajuster à 100ml avec l'eau distillée et agiter.
- ✓ Effectuer les lectures au spectrophotomètre à 430nm.

NB: avant de passer l'échantillon au spectrophotomètre, régler l'appareil a zéro avec l'eau distillée, ensuite rincer la cuvette avec chaque solution pour éviter la contamination.

