AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Université de Lorraine, UMR 7359 GéoRessources CNRS-UL,
Equipe Valorisation des Ressources et des Résidus,
AREVA-MINES, SEPA – Service des procédés et Analyses

THESE

Présentée pour l'obtention du titre

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Géosciences

Par

Agathe DUVERGER

VALORISATION PAR FLOTTATION DES MINERAIS A FAIBLE TENEUR EN URANIUM : ETUDE DE LA TEXTURE ET DES EFFETS SYNERGIQUES DES REACTIFS DE FLOTTATION

TOME 1

M. Gérard COTE	Professeur, ENSCP	Rapporteur
M. Daniel FORNASIERO	Adjunct Professor, South Australia University	Rapporteur
M. Michel CUNEY	Directeur de recherche CNRS, UL, UMR 7566	Examinateur
Mme Inna FILIPPOVA	Chargée de recherche, UL	Examinateur
M. Stoyan GAYDARDZHIEV	Chargé de cours, Liege University	Examinateur
M. Jérémy NETO	Docteur, AREVA-MINES	Examinateur
M. Eric PIRARD	Professeur, Liege University	Examinateur
M. Lev FILIPPOV	Professeur, ENSG – UL, UMR 7359	Directeur de thèse

Soutenue publiquement le 9 Décembre 2013

A ma mère,

« La valeur d'une personne tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir »

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, M. Lev Filippov et Mme Inna Filippova pour m'avoir soutenue, m'avoir accordé leur confiance et transmis leurs connaissances scientifiques tout au long de la thèse.

Je souhaite également remercier M. Jérémy Neto pour ses conseils précieux.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans mes deux tuteurs de stage ingénieur, M. Jacques Thiry et M. Nicolas Durupt. Je vous en suis très reconnaissante. Merci de votre soutien.

Je n'oublie pas également que ce travail n'aurait pu être possible sans le soutien financier d'AREVA, du laboratoire GéoRessources et de l'ANRT (CIFRE). J'exprime ma vive reconnaissance à leurs dirigeants et représentants. Une pensée toute particulière revient à M. Pierre Schumacher et Mme Nathalie Foucal pour leur aide.

J'adresse mes vifs remerciements à M. Gérard Cote et M. Daniel Fornasiero pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse ainsi qu'au Président du jury, M. Michel Cuney et aux membres du jury : M. Eric Pirard, M. Jérémy Neto, M. Lev Filippov et Mme Inna Filippova, pour avoir accepté d'évaluer ma thèse. C'est, pour moi, un grand honneur.

Je tiens à souligner également ma grande gratitude auprès de l'ensemble des personnes composant l'équipe des ingénieurs et techniciens du STEVAL. Vos conseils m'ont été très précieux tout au long de cette recherche.

Un grand merci revient également à l'ensemble du personnel du service des procédés et analyses de l'établissement de Bessines, AREVA MINES, pour votre accueil et votre disponibilité lors de mes missions dans le Limousin.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à M. Michel Roget et Mlle Aurore Pigot pour leurs conseils techniques et leur amitié tout au long de ce travail.

L'étude de caractérisation n'aurait pu être réalisée sans l'aide précieuse de Mme Sandrine Mathieu, M. Jafar Ganbahja et M. Cédric Demeurie. Merci Sandrine pour toutes ces bonnes journées passées ensemble lors des nombreuses séances MEB.

De même, je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe de Géochimie organique du laboratoire GéoRessources. Le temps passé ensemble était des moments très intéressants scientifiquement. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Mme Catherine Lorgeoux, M. Pierre Faure et M. Raymond Michel pour leur disponibilité et leur aide quotidienne.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme Odile Barrès pour son aide apportée pour l'étude de spectroscopie infrarouge, pour son soutien.

J'adresse également une sincère pensée pour M. Yves Waldvogel pour son aide concernant l'étude des propriétés électrocinétiques des minéraux purs. Merci pour ton temps.

REMERCIEMENTS

Une pensée revient à l'ensemble de mes stagiaires que j'ai encadré. Un grand merci à : Absai, Lorelei, Pierre, Tom, Hugo, Anne, Catherine, Anne-Sophie, Gaétan, Eglantine.

Une thèse ne se réalise pas sans une vie au laboratoire bien remplie. J'adresse mes plus vifs remerciements à mes amis de thèse ayant déjà soutenu ou qui soutiendront bientôt. Je vous remercie de votre bonne humeur et de votre humour. Un grand merci donc à : Alexandre, Andreï, Claire, Fatima, Jenny, Julie, Lyudmila, Mathilde, Ogier, Oumar, Patrice, Quentin, Stanislav, Viacheslav, Yueming, Zineb.

De plus, un laboratoire sans les « chimistes » ne serait pas un laboratoire. Alors je tenais à vous remercier « Martine-Christine » ou « Christine-Martine », Pabla et Monique pour tous ces midis passés ensemble autour d'un bon repas.

Enfin, ce travail n'aurait pu avoir lieu sans le soutien inconditionnel de mes proches, ma famille. Merci beaucoup Guillaume pour tes conseils si précieux et si justes. Une pensée particulière revient à mes parents, si attentifs et si disponibles. J'adresse également une pensée toute particulière à Khurram et Jennifer. Je remercie l'ensemble de mes proches pour ce que vous êtes.

Résumé

La demande en énergie grandissante, les gisements d'uranium à faible teneur pourront être ceux exploités dans le futur. Le traitement conventionnel de minerais d'uranium utilise peu de procédés minéralurgiques de concentration permettant la réduction de consommation de réactifs de lixiviation. Le but de ce travail est de développer un procédé de valorisation visant l'amélioration du procédé d'exploitation (lixiviation alcaline en tas) prenant en compte la variabilité minéralogique et texturale du minerai.

Le gisement de Trekkopje, est composé d'une calcrète et d'une gypscrète. Le minéral porteur de l'uranium est la carnotite ($K_2(UO_2)_2[VO_4]_2.3H_2O$). Les minéraux de gangue sont composés de silicates tels que le quartz, les feldspaths, les micas et de minéraux du calcium, la calcite et le gypse (analyses en DRX, ICP-MS).

Un traitement d'images MEB a permis d'étudier les propriétés texturales et la surface exposée des inclusions dans les amas d'argiles. Dans la calcrète broyée à -200 µm, 50 % de l'ensemble de la carnotite est en moyenne associée aux amas d'argiles, composés à 98 % de palygorskite, 2 % d'illite, de montmorillonite et d'interstratifiés (analyses DRX et microsonde électronique de Castaing). La taille des grains de carnotite est à 95 % inférieure à 70 µm. La calcite est la principale inclusion dans les amas d'argiles avec un taux moyen d'inclusion de 12 % tandis que celui de la carnotite s'élève à 5 %. Le pourcentage de surface exposée moyen de ces minéraux, dans les amas, est de 6 % et de 3 %, respectivement, ceci indiquant que les inclusions ne devraient pas influencer le comportement des particules mixtes d'argile. Cependant, les essais de flottation sur minerai n'ont pas vérifié cette hypothèse.

Trois voies de séparation minérales ont été proposées en fonction de l'aptitude des minéraux à consommer le réactif de lixiviation : les minéraux calciques des silicates, la palygorskite des minéraux de gangue et la carnotite des minéraux de gangue.

Une étude des propriétés électrocinétiques en électrophorèse des silicates et des minéraux calciques a été réalisée afin de choisir les collecteurs et l'intervalle de pH optimal à une flottation sélective. Un pH basique proche de la neutralité est révélé optimal pour la séparation des minéraux de gangue avec des collecteurs cationiques ou anioniques en s'appuyant sur les valeurs de PIE des minéraux : silicates pH 1-2, palygorskite pH 3, carbonato-fluoro apatite pH 3-4 et minéraux du calcium pH 9-10.

Les isothermes d'adsorption des amines primaires avec un réactif non ionique obtenues par chromatographie gazeuse mettent en évidence leur coadsorption sur la surface des silicates à pH 8. La présence du réactif non ionique permet la formation d'une couche d'adsorption plus dense sur la surface minérale déduite des déplacements des bandes de vibration symétriques et asymétriques des groupements CH_2, CH_3 sur les spectres infrarouge en réflexion diffuse.

La palygorskite est séparée de l'ensemble de minéraux calciques et silicates purs à pH 8, avec un mélange de collecteurs tels qu'une amine primaire et un alcool aliphatique sans utiliser de déprimants spécifiques. Une séparation nette entre minéraux du calcium et des silicates est réalisée à pH 8 en combinant l'oléate de sodium avec le même réactif non ionique. Des effets synergiques des mélanges de réactifs ioniques avec un réactif non ionique ont été mis en évidence avec un abaissement de la consommation en réactif ionique de deux à dix fois.

Les essais de flottation en cellule mécanique de laboratoire de 1L sur le minerai ont confirmé les résultats obtenus en flottation des minéraux purs avec les collecteurs anioniques. L'élimination des minéraux du calcium (produit flotté contenant 16 % de l'uranium), des silicates (produit non flotté contenant 84 % de l'uranium) en utilisant une combinaison d'oléate de sodium et d'un alcool aliphatique est la voie de séparation par flottation retenue.

Cette étude conduit à des résultats exploitables par couplage des approches multi-échelle dans l'analyse et dans la résolution du problème posé.

Mots clés : Flottation, carnotite, silicates, minéraux calciques, sélectivité, effet synergique, collecteur de flottation, cationique, anionique, non ionique.

Summary

Due to the energy growing demand, uranium low grade ores may be those exploited in the future. Uranium ores conventional treatment doesn't often use mineral processing such as concentration methods for reducing leaching reagent consumption. The aim of this work is to develop an upgrading process to improve the operating process (alkaline heap leaching) taking into account the mineralogical and textural variability of the ore.

The Trekkopje deposit is composed of calcrete and a gypscrete. The uranium bearing mineral is carnotite (K_2 $(UO_2)_2$ $[VO_4]_2.3H_2O$). The gangue minerals are composed by silicates, such as quartz, feldspars, micas and Ca-minerals, calcite and gypsum (XRD and ICP-MS analysis).

A SEM image processing was used to study the textural properties and the exposed free surface of mineral inclusions in clay clusters. In calcrete milled to -200 µm, 50 % of all carnotite is associated with clay clusters, which are composed by 98 % of palygorskite, 2 % of illite, montmorillonite, and interbedded clays (XRD and microprobe analysis). The carnotite grain size is 95 % less than 70 µm. Calcite is the main inclusion in clay clusters. Indeed, the calcite inclusions average rate in the clay clusters is 12 % and 5 % for carnotite inclusion. And the free exposed surface percentage of these minerals in clay clusters is 3 % and 6 %, thus indicating that the inclusions should not affect the behavior of mixed clay particles. However, ore flotation essays didn't verify this hypothesis.

Three minerals separation have been proposed based on the mineral ability to consume leaching reagents: separating Ca-minerals from silicates, palygorskite from gangue minerals and carnotite from gangue minerals.

A study of silicates and Ca-minerals electrokinetic properties (electrophoresis) was carried out to select the collectors and the optimum pH range for selective flotation. Basic pH near neutral was proved to be optimal for the separation of gangue minerals with cationic or anionic collectors (silicates IEP - pH 1-2, palygorskite IEP - pH 3, carbonato-fluoro apatite IEP - pH 3-4 and IEP minerals calcium - pH 9 - 10).

The adsorption isotherms of the primary amines with a nonionic reagent obtained by gay chromatography highlight their coadsorption on the silicates surface at pH 8. The presence of nonionic reagent allows to the formation of a compact layer on the mineral surface, derived from the displacement of the symmetric and asymmetric vibration groups CH_2, CH_3 of the infrared diffuse reflectance spectra.

Palygorskite is separated from the pure Ca-minerals and silicates at pH 8, with a mixture of a primary amine and a nonionic reagent such as collectors, without using specific depressant. A clear separation of Ca-minerals and silicates is carried out at pH 8 by combining sodium oleate with aliphatic alcohols. The synergistic effects of ionic and nonionic reagents were highlighted with an ionic reagents consumption reduction by two to ten folds.

The ore flotation tests have confirmed the results obtained in pure mineral flotation with anionic collectors. The removal of Ca-minerals (floated product containing 16 % of uranium), silicates (nonfloated product containing 84 % of uranium) using a combination of sodium oleate and an aliphatic alcohol is the separation by flotation chosen solution.

This study led to exploitable results in solving the problem by coupling multi-scale approaches.

Keywords: flotation, carnotite, silicates, Ca-minerals, selectivity, synergetic effect, cationic, anionic, nonionic flotation collector.

Sommaire

INTRODUCTION 1

1. ETAT DE L'ART 7

1.1. GENERALITES SUR LE GISEMENT DE TREKKOPJE 7

1.1.1. Caractéristiques générales des calcrètes 9

1.1.1.1. Formation et types de calcrètes 9

1.1.1.2. Minéralogie générale des calcrètes 11

1.1.2. Calcrète du gisement de Trekkopje 11

1.1.3. Formation des minéralisations uranifères 12

1.1.3.1. Système métallogénique des minéralisations uranifères 12

1.1.3.2. Minéralisations uranifères : processus 15

1.2. TYPES DE TECHNIQUES METALLURGIQUES ET MINERALURGIQUES POTENTIELLEMENT APPLICABLES A CE GISEMENT 16

1.2.1. Techniques de lixiviation de minerai d'Uranium 16

1.2.1.1. La lixiviation acide 17

1.2.1.2. La lixiviation alcaline 17

1.2.1.3. Fabrication du yellow cake 18

1.2.1.4. Procédés industriels de lixiviation 19

1.2.2. Lixiviation et problèmes liés à la minéralogie des gisements d'uranium 19

1.2.3. Position du problème et approche méthodologique : proposition des procédés de séparation minérale proposés en amont de la lixiviation 20

1.3. FLOTTATION DIRECTE DES MINERAUX DE TYPE CARNOTITE 24

1.3.1. Etudes préliminaires sur la flottation directe de la carnotite 24

1.3.2. Etude de flottation des minéraux contenant des métaux de transition et lanthanides 26

1.3.2.1. Collecteur chélatant: hydroxamate 26

1.3.2.2. Collecteur comportant les groupements fonctionnels du phosphore 27

a. acide alkyl phosphonique 27

b. Collecteur : alkyl phosphorique ester et dialkyl phosphorique ester 28

1.3.2.3. Collecteur : sulfosuccinamate 29

1.3.3. Conclusion 29

1.4. FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE 30

1.4.1. Proposition de séparation silicate/silicate/phyllosilicate 30

1.4.1.1. Proposition de séparation des tectosilicates entre eux 32

1.4.1.2. Proposition de séparation des micas (biotite, muscovite) des tectosilicates 32

1.4.1.3. Comportement de flottation de la palygorskite en comparaison avec les autres types de silicates, tectosilicates et micas 33

1.4.2. Proposition de séparation silicate/minéraux du calcium 35

1.4.2.1. Flottation cationique 37

1.4.2.2. Flottation anionique 38

1.4.2.3. Proposition de flottation cationique ou anionique permettant la séparation des silicates des minéraux du calcium 40

1.4.3. Proposition de séparation des minéraux du calcium entre eux 40

1.4.4. Effets synergiques mélange de réactif cationique/anionique et non ionique 43

1.5. CONCLUSION 45

2. MATERIEL ET EQUILIBRES CHIMIQUES DES SURFACES MINERALES ET DES REACTIFS EN MILIEU AQUEUX 49

2.1. MINERAI ETUDIE : PREPARATION ET ANALYSES 49
2.1.1. Préparation 49
2.1.2. Analyses et composition minéralogique 50
2.1.3. Description cristallographique et minéralogique de la carnotite 53
2.2. MINERAUX PURS : ORIGINE, PREPARATION ET EQUILIBRES DES SURFACES MINERALES EN MILIEU AQUEUX 53
2.2.1. Origine des minéraux purs 53
2.2.2. Préparation 54
2.2.3. Identification des impuretés des minéraux purs 55
2.2.3.1. Description cristallographique et minéralogique des minéraux purs 56
a) Silicates : tectosilicates et phyllosilicates 56
b) Minéraux du calcium 59
2.2.3.2. Equilibres des surfaces des silicates et minéraux du calcium en milieu aqueux 60
a) Les silicates 61
b) Les minéraux du calcium 62
2.2.3.3. Influence des ions en solution provenant de la dissolution des minéraux du minerai sur les propriétés de surfaces des minéraux 66
a) Dissolution des silicates : cas de la palygorskite 66
b) Dissolution des minéraux du calcium et formation de précipités à divers pH. 67
c) Présence d'ions Ca^{2+} dans la pulpe : cas de la surface des silicates 71
d) Effet de Fe^{3+} dans la pulpe sur la flottation des silicates et des minéraux du calcium 72
2.3. ORIGINE, NOMENCLATURE ET EQUILIBRES CHIMIQUES DES REACTIFS DE FLOTTATION EN MILIEU AQUEUX 73
2.3.1. Propriétés physico-chimiques d'un tensioactif en solution aqueuse 73
2.3.2. Les collecteurs cationiques 76
2.3.2.1. Espèces prédominantes des collecteurs cationiques en fonction du pH. 76
2.3.2.2. Effet de l'ajout d'une fonction éther, amine ou acétyle dans la chaîne carbonée sur la réactivité des fonctions polaires des réactifs : cas des amines 79
2.3.2.3. Mode d'adsorption sur la surface minérale 80
2.3.3. Les collecteurs anioniques 81
2.3.3.1. Espèces prédominantes en fonction du pH 83
a) Les collecteurs anioniques solubles dans l'eau 83
b) Les collecteurs non-solubles dans l'eau 86
2.3.3.2. Mode d'adsorption sur les surfaces minérales 87
2.3.4. Collecteurs non ioniques 89
2.3.4.1. Espèces prédominantes en fonction du pH 89
2.3.4.2. Mode d'adsorption 90
2.3.5. Déprimants 90
2.3.5.1. Le silicate de sodium 91
a) Espèces en solution en fonction du pH. 91
b) Mode d'adsorption 92
2.3.5.2. L'hexamétaphosphate de sodium 93
2.3.5.3. L'amidon 93
2.4. EFFET SYNERGIQUE D'UN MELANGE DE TENSIOACTIF IONIQUE ET NON IONIQUE 95
2.5. CONCLUSION 96

3. METHODES EXPERIMENTALES 101

3.1. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET TEXTURALE DU MINERAI DE TREKKOPJE 102
3.1.1. Identification par diffraction des rayons X des minéraux purs et minerai de Trekkopje, faciès calcrète 102
3.1.1.1. Principe de la diffraction des rayons X 102
3.1.1.2. Appareillage 103
3.1.1.3. Préparation des échantillons 103
3.1.2. Reconstitution minéralogique à partir d'une analyse ICP-MS. 103
3.1.3. Microsonde électronique de Castaing 104
3.1.3.1. Principe de la méthode 104
3.1.3.2. Appareillage 104
3.1.3.3. Analyse quantitative – étalonnage 105
3.1.3.4. Principe de calcul des compositions chimiques des minéraux analysés 105
3.1.3.5. Limites de la méthode 106
3.1.3.6. Préparation des échantillons 107
3.1.4. Caractérisation texturale : MEB et traitement d'image 107
3.1.4.1. Principe d'un microscope électronique à balayage 108
3.1.4.2. Appareillage 108
3.1.4.3. Limites de la méthode 109
3.1.4.4. Préparation des échantillons 109
3.1.4.5. Méthode d'obtention de photographie à l'aide d'un microscope électronique à balayage 109
3.1.4.6. Principe du traitement d'images MEB 110
3.1.4.7. Limites des méthodes de caractérisation texturale et notion de stéréologie 112
3.1.4.8. Les méthodes stéréologiques 114
3.1.5. Identification de la localisation de l'Uranium : analyse au microscope électronique à transmission (MET) 116
3.1.5.1. Principe 117
3.1.5.2. Appareillage 117
3.1.5.4. Limites de la méthode 118
3.1.5.5. Préparation des échantillons 118
3.2. DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS DE MINERAI ET DE MINERAUX PURS 118
3.2.1. Principe de fonctionnement 118
3.2.2. Appareillage 119
3.2.2.1. Granulomètre laser HELOS BF 119
3.2.2.2. Granulomètre laser CILAS 1190F 120
3.2.3. Limites de la méthode 121
3.3. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES MINERAUX, METHODE BET 121
3.3.1. Principe 121
3.3.2. Appareillage 121
3.3.3. Préparation des échantillons 122
3.4. MESURE DU POTENTIEL ELECTROCINETIQUE 122
3.4.1. Généralités 122
3.4.2. Appareillage 123
3.4.3. Calibration du Zetaphorémètre IV 124
3.4.4. Calcul du potentiel zêta à partir des mobilités électrophorétiques mesurées 125
3.4.5. Protocole de mesure 125
3.4.6. Préparation des suspensions minérales 126
3.5. ETUDE DE LA DISSOLUTION DE LA PALYGORSKITE SUIVANT LE PH ET LA FORCE IONIQUE EN $NaNO_3$. 127
3.5.1. Principe 127
3.5.2. Appareillage 127

3.5.3. Préparation des échantillons à analyser ... *128*
3.6. ESSAIS DE FLOTTATION SUR MICROCELLULE MECANIQUE ... 129
3.6.1. Principe ... *129*
3.6.2. Description de l'appareil ... *129*
3.6.3. Tests de flottation ... *129*
3.7. ESSAIS DE FLOTTATION SUR CELLULE DE LABORATOIRE (1L) ... 130
3.7.1. Description de l'appareil ... *130*
3.7.2. Tests de flottation ... *130*
3.8. MESURE DE LA QUANTITE ADSORBEE – LA METHODE DES RESTES ... 131
3.8.1. Principe ... *131*
3.8.2. Essai d'adsorption ... *131*
3.8.3. Mesure de la concentration d'équilibre par chromatographie gazeuse ... *132*
3.8.3.1. Appareillage et principe de mesure ... 132
3.8.3.2. Calibration de l'appareil ... 134
3.8.3.3. Méthode de préparation des échantillons à l'analyse en chromatographie gazeuse ... 134
3.8.3.4. Quantification par GC-MS de la concentration à l'équilibre ... 138
3.8.3.5. Calcul des concentrations dans les solutions organiques analysées et aqueuses contactées ... 139
3.8.4. Calcul du degré de recouvrement ... *140*
3.9. ANALYSE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER EN REFLEXION DIFFUSE DES SURFACES MINERALES MISES EN CONTACT AVEC UN COLLECTEUR ... 140
3.9.1. Principe ... *140*
3.9.2. Appareillage ... *141*
3.9.3. Préparation des échantillons ... *141*

4. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET TEXTURALE DU MINERAI DE TREKKOPJE....145

4.1. IDENTIFICATION DES ARGILES ... 147
4.2. LE MINERAL PORTEUR DE L'URANIUM, LA CARNOTITE ... 149
4.2.1. Localisation de l'uranium dans le minerai de Trekkopje ... *149*
4.2.2. Etude de la libération de la carnotite en fonction du type de broyage ... *152*
4.2.3. Etude du pourcentage moyen de la surface exposée de la carnotite dans les amas argileux à divers broyage ... *156*
4.2.4. Conclusion ... *157*
4.3. CARACTERISATION TEXTURALE DES MINERAUX DE GANGUE ... 157
4.3.1. Les amas argileux ... *157*
4.3.2. Les silicates et les minéraux du calcium. ... *161*
4.3.2.1. Les silicates et phyllosilicates ... 161
a. Caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin ... 161
4.3.2.2. Les minéraux du calcium ... 166
a. Caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin ... 166
b. Caractérisation texturale. ... 166
4.4. LES PARTICULES FINES DU MINERAI : DESCHLAMMAGE ? ... 168
4.5. RESUME DES RESULTATS OBTENUS ... 170
4.6. CONCLUSION ... 171

5. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCINETIQUES DE L'INTERFACE MINERALE-SOLUTION AQUEUSE....175

5.1. ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE MINERALE ... 175
5.2. DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE - THEORIE ... 176
5.3. DESCRIPTION DU POTENTIEL ZETA ET IONS INFLUENCANT CELUI-CI ... 181
5.3.1. Le potentiel zêta ... *181*

5.3.2. Ions influençant le potentiel zêta 181
5.3.2.1. Les ions déterminant le potentiel 182
5.3.2.2. Les ions ou électrolytes indifférents 183
5.4. DEFINITION ET DETERMINATION DES POINTS ISOELECTRIQUES 185
5.5. RESULTATS ET DISCUSSION 185
5.5.1. Les minéraux du calcium 185
5.5.2. Les silicates 188
5.5.2.1. Les tectosilicates 188
5.5.2.2. Les phyllosilicates 190
5.5.3. Séparation des silicates et dissolution de la palygorskite 193
5.5.4. Différences de valeur absolue de charge globale de surface entre tectosilicates et phyllosilicates. 194
5.6. RESUME DES RESULTATS 196
5.7. CONCLUSION 197

6. ETUDE DE FLOTTABILITE DES MINERAUX PURS, RECHERCHE DE SEPARATION SELECTIVE ENTRE SILICATES/MINERAUX DU CALCIUM 203

6.1. SEPARATION SELECTIVE DE LA PALYGORSKITE DES SILICATES ET MINERAUX DU CALCIUM PAR FLOTTATION 203
6.1.1. Flottation cationique et effet synergique des réactifs 204
6.1.1.1. Les tectosilicates et phyllosilicates 204
6.1.1.2. Les minéraux du calcium 208
6.1.1.3. L'influence du pH sur la flottabilité des minéraux purs 211
6.1.2. Flottation anionique et effet synergique 213
6.1.3. Conclusion générale sur la séparation des minéraux de gangue par flottation cationique ou anionique, effet synergique des réactifs. 216
6.2. ETUDE DE SEPARATION DES MINERAUX DE CALCIUM ENTRE EUX ET DES SILICATES 217
6.2.1. Acide hydroxamique : AERO 6493, S-9849 217
6.2.2. Acide esterphosphorique : D2EHPA et Flotinor SM15 220
6.2.2.1. D2EHPA 220
6.2.2.2. Flotinor SM15 222
6.2.3. Acide phosphonique : HOSTAPHOT OPS 100 223
6.2.4. Sulfosuccinamate : AERO 845N 225
6.2.5. Effet synergique d'ajout de réactif non ionique à un réactif anionique : acide hydroxamique et D2EHPA 226
6.2.6. Recherche d'un déprimant sélectif pour augmenter le contraste de séparation entre la calcite et l'apatite à pH 8 228
6.2.7. Influence du pH sur la flottabilité des minéraux purs 236
6.2.8. Conclusion générale sur la séparation des minéraux du calcium des autres minéraux à l'aide collecteurs anionique et effets synergiques des réactifs 240
6.3. RESUME DES RESULTATS 241
6.4. CONCLUSION 242

7. ETUDE D'ADSORPTION DE COLLECTEUR CATIONIQUE ET EFFET DE L'AJOUT DE REACTIF NON IONIQUE SUR SON ADSORPTION SUR LES TECTOSILICATES ET PHYLLOSILICATES.....247

7.1. ADSORPTION D'UN COLLECTEUR SUR UNE SURFACE HOMOGENE 247
7.1.1. Equation générale d'équilibre 248
7.1.2. Origine et type de l'adsorption. 248
7.1.2.1. Intéraction normale adsorbat-adsorbant 249
7.1.2.2. Les liaisons latérales dans la couche adsorbée 250
7.1.3. Etude de la couche adsorbée par rapport à une phase de référence 251

7.1.4. La signification physique de l'isotherme au plan (ϑ, Δμ) *253*
7.2. ADSORPTION D'UN COLLECTEUR SUR UNE SURFACE HETEROGENE 256
7.3. RESULTATS 258
7.3.1. Isotherme d'adsorption *259*
7.3.1.1. Système tectosilicates-amine, tectosilicates-amine-réactif non ionique 259
7.3.1.2. Discussion 266
7.3.1.3. Système phyllosilicates-amine, phyllosilicates-amine-réactif non ionique 267
7.3.1.4. Discussion 271
7.3.1.5. Conclusion isothermes d'adsorption 272
7.3.2. Etude infrarouge de l'adsorption de réactif cationique et effet de l'ajout de réactif non ionique ... 272
7.3.2.1. Tectosilicates 275
7.3.2.2. Phyllosilicates 281
7.4. RESUME DES RESULTATS 286
7.5. CONCLUSION 287

8. FLOTTATION EN CELLULE DE LABORATOIRE : ETUDE DE SEPARATION MINERALE SUR LE MINERAI DE TREKKOPJE : CALCRETE ET CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE 291

8.1. FLOTTATION DIRECTE DE LA CARNOTITE 292
8.1.1. Calcrète *293*
8.1.1.1. Les acides hydroxamiques 293
8.1.1.2. Le D2EHPA 298
8.1.1.3. Le sulfosuccinamate 303
8.1.1.4. Les acides phosphoniques et ester phosphoriques 305
8.1.3. Conclusion sur la flottation directe de la carnotite – voie de valorisation 3 ..... *308*
8.2. FLOTTATION DIFFERENTIELLE DES MINERAUX DE GANGUE 309
8.2.1. Séparation des minéraux du calcium des silicates et phyllosilicates – Proposition de séparation 1 310
8.2.1.1. Calcrète 310
a. Oléate de sodium 310
b. Oléate de sodium + moussant Flomin 121 313
c. Oléate de sodium + PX4826 314
8.2.1.2. Conglomérat calcrète - gypscrète 319
a. Oléate de sodium 319
b. Oléate de sodium + PX4826 322
8.2.1.3. Conclusion 324
8.2.2. Flottation cationique, difficile séparation entre minéraux silicatés et minéraux du calcium 324
8.2.1.1. Amine primaire : CATAFLOT CSO 325
8.2.1.2. Monoétheramine : PX4815 327
8.2.1.3. Conclusion 330
8.3. RESUME DES RESULTATS 331
8.4. CONCLUSION 332

CONCLUSION GENERALE 337

BIBLIOGRAPHIE.....347

ANNEXES 379

Liste des figures

Figures du Chapitre 1

FIGURE 1-1 - CARTE GEOLOGIQUE DE NAMIBIE ((MORAN ET DAVIESS, 2007) 7
FIGURE 1-2 - MISE EN PLACE DE CALCRETES DANS UN ENVIRONNEMENT FLUVIATILE : CALCRETES « PEDOGENIQUES » FORMEES AU NIVEAU DE PLAINES D'INONDATIONS OU DE TERRASSES ALLUVIALES ET CALCRETES DITES « GROUNDWATER» FORMEES AU NIVEAU DES CHENAUX, DES ZONES PHREATIQUES SUPERFICIELLES OU DE FRANGES CAPILLAIRES (NASH ET MC LAREN, 2007) 9
FIGURE 1-3 - IDENTIFICATION DES CALCRETES PEDOGENIQUES ET DES CALCRETES ASSOCIEES AUX NAPPES PHREATIQUES (NASH ET MC LAREN, 2007) 10
FIGURE 1-4 – COUPE SCHEMATIQUE DU GISEMENT DE TREKKOPJE (MORAN ET DAVIESS, 2007) 12
FIGURE 1-5 –MODELE IDEAL DE LA MINERALISATION DE LA CALCRETE D'URANIUM (POWNCEBY ET AL., 2013, ADAPTE DE MANN ET DEUTCHER (1978) ET HOU ET AL. (2007)). 13
FIGURE 1-6 – SPECIATION DE L'ION $U(VI)O_2^{2+}$ EN FONCTION DU PH DANS LES EAUX NATURELLES (SODAYE ET AL., 2009) 13
FIGURE 1-7 - SPECIATION DU VANADIUM (V) EN FONCTION DU PH ET MISE EN RELATION AVEC LE TAUX DE PRECIPITATION DE LA CARNOTITE (BARTON, 1958) 14
FIGURE 1-8 - PROPOSITION 1 : SEPARATION DES MINERAUX DU CALCIUM, DES SILICATES 22
FIGURE 1-9 - PROPOSITION 2 : SEPARATION DES MINERAUX DU CALCIUM + SILICATE DE LA CARNOTITE ET DE LA PALYGORSKITE 22
FIGURE 1-10 - PROPOSITION 3 : SEPARATION DE LA CARNOTITE DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE 23
FIGURE 1-11 – MECANISME D'ADSORPTION PAR ECHANGE D'IONS DE SURFACTANT CATIONIQUE QUATERNAIRE A LONGUE CHAINE ALIPHATIQUE (SABAH ET AL., 2002) 34
FIGURE 1-12 - MECANISME D'ADSORPTION PAR LIAISON HYDROGENE DE SURFACTANT CATIONIQUE PRIMAIRE A LONGUE CHAINE ALIPHATIQUE (SABAH ET AL., 2002) 34
FIGURE 1-13 – PRODUITS DE SOLUBILITE DES MINERAUX DU CALCIUM 41

Figures du Chapitre 2

FIGURE 2-1 – PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS DU MINERAI DE TREKKOPJE, CALCRETE ET CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE, BROYES A DIFFERENTES MAILLE DE BROYAGE 50
FIGURE 2-2 – ARRANGEMENT DES ATOMES D'U, V, O ET K DANS LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CARNOTITE 53
FIGURE 2-3 – SCHEMA DE PREPARATION DES MINERAUX PURS 55
FIGURE 2-4 – STRUCTURE SCHEMATIQUE DE LA PALYGORSKITE D'APRES BRADLEY, 1940 (JONES AND GALAN, 1988) 57
FIGURE 2-5 - FIBRES DE PALYGORSKITE, MINERAI DE TREKKOPJE, FACIES CALCRETE (IMAGE MET TIREE DE CETTE ETUDE) 58
FIGURE 2-6 – CLASSEMENT DES MINERAUX DU CALCIUM EN FONCTION DE LEUR DENSITE DE SITE Ca^{2+} EN LEUR SURFACE 60
FIGURE 2-7 - HYDROLYSE DES CATIONS M^{N+} EN SURFACE DES MINERAUX APRES BROYAGE 61
FIGURE 2-8 – LIAISONS COVALENTES CASSEES APRES BROYAGE ET DEVELOPPEMENT DES CHARGES DE SURFACES DES SILICATES (D'APRES ALKAN ET AL., 2005) 62
FIGURE 2-9 – SPECIATION DES ESPECES EN SURFACE DE LA CALCITE EN SOLUTION AQUEUSE, SYSTEME OUVERT (D'APRES SOMASUNDARAN ET AL., 1985) 64
FIGURE 2-10 – SPECIATION DES ESPECES EN SURFACE PROVENANT DE LA DISSOLUTION DE LA FLUORITE EN FONCTION DU PH (MILLER ET HISKEY, 1972). 65
FIGURE 2-11 – ISOTHERMES DE SOLUBILITE A 25°C DE LA MONETITE, DE L'HYDROXYAPATITE ET DE LA CALCITE EN FONCTION DU PH (SOMASUNDARAN ET AL., 1985) 67
FIGURE 2-12 – ISOTHERMES DE SOLUBILITE DE LA FLUOROAPATITE (FAP), DE L'HYDROXYAPATITE (HAP), DE LA FLUORITE (CaF_2) ET DE LA CALCITE EN FONCTION DU PH EN SYSTEME OUVERT (SOMASUNDARAN ET AL. 1985) 68
FIGURE 2-13 – CONVERSION DE LA SURFACE DU GYPSE PAR DE LA CALCITE EN FONCTION DU PH EN SYSTEME OUVERT (SOMASUNDARAN ET AL. 1985) 69
FIGURE 2-14 – POTENTIEL ZETA DE LA FLUORITE EN FONCTION DU PH DANS LES CONDITIONS ATMOSPHERIQUES (MILLER ET HISKEY, 1972) 70

FIGURE 2-15 – DIAGRAMME DES LOGARITHMES DE CONCENTRATION POUR UN SYSTEME CA(II)-EAU CONTENANT 0,1 M DE CA(II) (SCOTT AND SMITH, 1993) 72
FIGURE 2-16 - DIAGRAMME DE PHASE D'UN TENSIOACTIF IONIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (MODIFIE D'APRES CASES ET VILLIERAS, 1992) 74
FIGURE 2-17 - DIAGRAMME THERMODYNAMIQUE DE SOLUBILITE DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE EN FONCTION DU PH (OBTENUE A PARTIR DE L'EQUATION II-43) 78
FIGURE 2-18 - SCHEMA DE LA COURBE DE DISSOCIATION DES AMINES EN FONCTION DU PH (LEJA, 1982) 79
FIGURE 2-19 - FORMULE CHIMIQUE SEMI-DEVELOPPEE DU CATAFLOT CSO (C16-18) ET DE L'HEXADECYLAMINE (C16) 79
FIGURE 2-20 – FORMULE CHIMIQUE SEMI-DEVELOPPEE DU PX4815 (3-(ISODECYLOXY)PROPYLAMINE C-13) 79
FIGURE 2-21 – FORMULE CHIMIQUE SEMI-DEVELOPPEE DU PX4817 (N-[ISODECYLOXY)PROPYL]PROPANE-1,3-DIAMINE (C-16) ... 80
FIGURE 2-22 – FORMULES SEMI-DEVELOPPEES DES COLLECTEURS ANIONIQUES SOLUBLES ET INSOLUBLES DANS L'EAU EMPLOYES DANS CETTE ETUDE 82
FIGURE 2-23 - DIAGRAMME THERMODYNAMIQUE DE SOLUBILITE DE L'OLEATE DE SODIUM EN FONCTION DU PH 84
FIGURE 2-24 – DIFFERENTES ESPECES DE REACTIFS ANIONIQUES SOLUBLES DANS L'EAU EN FONCTION DU PH 85
FIGURE 2-25 – DIFFERENTES ESPECES DE REACTIFS ANIONIQUES SOLUBLES DANS L'EAU EN FONCTION DU PH 87
FIGURE 2-26 – ADSORPTION DE L'ACIDE HYDROXAMIQUE SUR DES SITES HYDROXYDES METALLIQUES PAR CHELATION SUR LA SURFACE MINERALE A PH > PKA 88
FIGURE 2-27 - ADSORPTION DE L'ANION HYDROXAMATE SUR DES SITES CHARGES POSITIVEMENT METALLIQUES PAR CHELATION SUR LA SURFACE MINERALE A PH < PKA 89
FIGURE 2-28 - FORMULE SEMI-DEVELOPPEE DU PX4826 OU ISOTRIDECANOL 89
FIGURE 2-29 – DIAGRAMME DES ESPECES ET DE SOLUBILITE DE LA SILICE AMORPHE (STUMM ET MORGAN, 1970) 92
FIGURE 2-30 - CONFIGURATION DE L'AMYLOSE (LEJA, 1982) 94
FIGURE 2-31 - CONFIGURATION DE L'AMYLOPECTINE (LEJA, 1982) 94

Figures du Chapitre 3

FIGURE 3-1 – MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE JEOL JSM 7600F. 109
FIGURE 3-2 – ZONAGE D'UNE SECTION POLIE (ECHANTILLON CO1-1MM –X1) 110
FIGURE 3-3 – PHOTOGRAPHIE MEB JEOL JSM 7600 CO1-1MM (A) ; PHOTOGRAPHIE EN COMPOSANTE DE COULEUR APRES TRAITEMENT D'IMAGE PAR LE LOGICIEL NIS ELEMENT BASIC RESEARCH (B) 110
FIGURE 3-4 – SURFACES EXPOSEES DES MINERAUX INCLUS ET DE LA PHASE MINERALE MAJORITAIRE D'UNE PARTICULE MIXTE. 111
FIGURE 3-5 - DEFINITION DU CARACTERE TEXTURAL DEDUIT DU POURCENTAGE DE LA SURFACE EXPOSEE, (COETZEE ET THERON, 2007). 111
FIGURE 3-6 – DESCRIPTION D'UNE PARTICULE POLYPHASEE POUVANT ETRE RENDUE MONOPHASEE AU COURS DES OBSERVATIONS 2D (FRANDRICH ET AL., 1998). 113
FIGURE 3-7 – (A) DESCRIPTION DES RELATIONS ENTRE LE SOLIDE PORTEUR DE PARTICULES BINAIRES ET UNE LIGNE « TEST » ; (B) DESCRIPTION D'UNE LIGNE « TEST » (JONES ET HORTON, 1978) 113
FIGURE 3-8 – VISUALISATION DES LIGNES « TESTS » TRAVERSANT LA SECTION (BARBERY ET AL. 1979) 114
FIGURE 3-9 – TRANSFORMATION D'UNE LIGNE « TEST » TRAVERSANT LA SECTION EN DIFFERENTS SEGMENTS EN DES SEGMENTS NE COMPORTANT QU'UNE SEULE PHASE (BARBERY ET AL., 1979). 115
FIGURE 3-10 – CARTE DE CORRELATION ENTRE LA MOYENNE ET LA VARIANCE DE LA DISTRIBUTION DE LA PENTE VOLUMETRIQUE (EN ROUGE, VALEURS DE LA MOYENNE : $N_1^L = 0.488$ ET DE LA VARIANCE : $M_2^L = 0.059$ DE LA DISTRIBUTION DE LA PENTE LINEAIRE – EN BLEU, VALEURS DE LA MOYENNE : $N_1^V = 0.45$ ET DE LA VARIANCE : $M_2^V = 0.07$ DE LA DISTRIBUTION DE LA PENTE VOLUMETRIQUE), (JONES ET HORTON, 1978). 116
FIGURE 3-11 - DOUCHE COUCHE ELECTRONIQUE A L'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE ET PLAN DE STERN (FUERSTENAU ET PRADIP, 2005). 122
FIGURE 3-12 – VUE GLOBALE DU ZETAPHOREMETRE IV. 123
FIGURE 3-13 – PHENOMENE D'ELECTRO-OSMOSE : PROFILS DE VITESSE DU LIQUIDE DANS LA CELLULE DE MESURE. 124
FIGURE 3-15 - PRINCIPE D'UN APPAREIL A ABSORPTION ATOMIQUE PERKIN ELMER ANALYST 800 A DOUBLE FAISCEAU. 128

FIGURE 3-16 – CELLULE DE FLOTTATION MECANIQUE MINEMET, CAPACITE 180 ML (A) ; CELLULE DE FLOTTATION MECANIQUE MINEMET, CAPACITE 1 L (B). 130
FIGURE 3-17 – SCHEMA FONCTIONNEL D'UN APPAREIL POUR L'ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE. 133
FIGURE 3-18 – PRINCIPE DU QUADRIPOLE LINEAIRE (BOTTER ET BOUCHOUX, 1994). 134
FIGURE 3-19 – PROTOCOLE D'EXTRACTION ET D'ELUTION EN PHASE ORGANIQUE DES MOLECULES DE COLLECTEUR RESTANTES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES RECUPEREES APRES MIS EN CONTACT. 135
FIGURE 3-20 – MONTAGE EXPERIMENTAL PERMETTANT L'EXTRACTION DES MOLECULES HDA ET DOD SUR CARTOUCHE OASIS WATERS. 135
FIGURE 3-21 - COEFFICIENT D'EXTRACTION DE L'HEXADECYLAMINE 136
FIGURE 3-22 – COEFFICIENT D'EXTRACTION DU DODECANOL 136
FIGURE 3-23 - PROTOCOLE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS EN PHASE AQUEUSE AVANT ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE 137
FIGURE 3-24 – SILILATION D'UNE AMINE ET D'UN ALCOOL PRIMAIRE 137
FIGURE 3-25 – CHROMATOGRAMME DES MOLECULES D'HEXADECYLAMINE (HDA), D'HEXADECYLAMINE DEUTERE (HDAD), DE DODECANOL (DOD) ET DE DODECANOL DEUTERE (DODD). DEFINITION DES IONS PROPRES SUR LESQUELLES L'INTEGRATION A ETE EFFECTUEE. 138

Figures du Chapitre 4

FIGURE 4-1- INFLUENCE D'UNE INCLUSION SUR LES PROPRIETES DE SURFACE D'UNE PARTICULE MIXTE. 146
FIGURE 4-2 – DETERMINATION DU POURCENTAGE DE DIFFERENTS TYPES D'ARGILES DANS LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE (262 ANALYSES EN MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING) 147
FIGURE 4-3 - PROJECTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAUX DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE M^{+}-4SI-R^{2+} AVEC M^{+} = NA^{+} + K^{+} + ½ CA^{2+} ET R^{2+} = FE^{2+} + MN^{2+} + MG^{2+}. 149
FIGURE 4-4 – PHOTOGRAPHIES REALISEES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) FEI CM20, A. CRISTAUX DE PALYGORSKITE, CALCITE, APATITE DANS CO1-200 µM ATTRITE, B. CRISTAUX DE PALYGORSKITE, CALCITE, ILLITE DANS CO1-200 µM ATTRITE C. FUSEAU DE PALYGORSKITE, CRISTAUX DE CALCITE, SMECTITE ET ILLITE DANS CO1-200 µM NON-ATTRITE, D. AMAS D'ARGILE – PALYGORSKITE, ILLITE, CALCITE DANS CO1-200 µM NON-ATTRITE. 151
FIGURE 4-5 –SPECTRE EDS DE DEUX PALYGORSKITES (A ET C), D'UNE ILLITE (B) ET D'UNE MONTMORILLONITE (SMECTITE) (D). 152
FIGURE 4-6 – CARNOTITES, LIBRES, SEMI-INCLUSES ET INCLUSES DANS CO1-1MM (CALCRETE MINERAI DE TREKKOPJE) – A. CARNOTITES INCLUSE DANS PALYGORSKITE, B. CARNOTITES INCLUSE ET SEMI-INCLUSE DANS PALYGORSKITE, C ET D. CARNOTITES LIBRES 154
FIGURE 4-7 - ASSOCIATION DE LA CARNOTITE AVEC LA CALCITE A. DANS CO1-1MM – X10 ; B. DANS CO1-500 µM X7. 154
FIGURE 4-8 –POURCENTAGE MOYEN D'INCLUSION, DE SEMI-INCLUSION DE LA CARNOTITE DANS LA PALYGORSKITE ET DE CARNOTITE LIBRES EN FONCTION DU DEGRE DE BROYAGE 155
FIGURE 4-9 – TAILLE DE LA CARNOTITE, EFFET PEPITE – A. CO1-1 MM : CARNOTITE LIBRE AVEC FELDSPATH K EN INCLUSION, L > 120 µM ; B. CO1-200 µM : CARNOTITE LIBRE AVEC QUARTZ ET PALYGORSKITE EN INCLUSION, L > 200 µM. 155
FIGURE 4-10 - POURCENTAGES D'INCLUSION ET DE SURFACE EXPOSEE DE LA CARNOTITE DANS LES AMAS ARGILEUX EN FONCTION DU DEGRE DE BROYAGE 156
FIGURE 4-11 – POURCENTAGE MOYEN D'INCLUSION DES MINERAUX DE GANGUE DANS LES AMAS ARGILEUX A DIVERS DEGRE DE BROYAGE -1MM, -500 µM ET -200 µM. 158
FIGURE 4-12 –POURCENTAGE MOYEN DE SURFACE EXPOSEE DES MINERAUX DE GANGUE DANS LES AMAS ARGILEUX A DIVERS DEGRE DE BROYAGE -1MM, -500 µM ET -200 µM. 159
FIGURE 4-13 – DISPERSION DES RESULTATS DU POURCENTAGE D'INCLUSION DES MINERAUX DE GANGUE DANS LES AMAS DE PALYGORSKITE DANS LA CALCRETE BROYEE A -1 MM A. FORTE INCLUSION DE CALCITE ET SURFACE EXPOSEE DE LA CALCITE ELEVEE ; B FAIBLE INCLUSION DE CALCITE 160
FIGURE 4-14 –DISPERSION DES RESULTATS DU POURCENTAGE D'INCLUSION DES MINERAUX DE GANGUE DANS LES AMAS DE PALYGORSKITE DANS LA CALCRETE BROYEE A -500 µM A. FORTE INCLUSION DE CALCITE ET SURFACE EXPOSEE DE LA CALCITE ELEVEE ; B FAIBLE INCLUSION DE CALCITE 160

FIGURE 4-15 - DISPERSION DES RESULTATS DU POURCENTAGE D'INCLUSION DES MINERAUX DE GANGUE DANS LES AMAS DE PALYGORSKITE DANS LA CALCRETE BROYEE A -200 µM A. FORTE INCLUSION DE CALCITE ET SURFACE EXPOSEE DE LA CALCITE ELEVEE ; B FAIBLE INCLUSION DE CALCITE 160
FIGURE 4-16 – VARIABILITE DE COMPOSITION CHIMIQUE ET SUBSTITUTIONS DANS LE RESEAU CRISTALLIN DES SILICATES ET PHYLLOSILICATE. 162
FIGURE 4-17 – POURCENTAGE D'INCLUSION DANS LES FELDSPATHS POTASSIQUES EN FONCTION DU DEGRE DE BROYAGE. 163
FIGURE 4-18 – POURCENTAGE DE SURFACE EXPOSEE DANS LES FELDSPATHS POTASSIQUES EN FONCTION DU DEGRE DE BROYAGE... 164
FIGURE 4-19 –TYPE D'INCLUSION DANS LES FELDSPATHS POTASSIQUES A. INCLUSION D'ALBITE B. INCLUSION DE QUARTZ. 165
FIGURE 4-20 - DIVERSES INCLUSIONS DANS LE QUARTZ - A. ET D. INCLUSION DE PYRITE DANS LE QUARTZ, B. INCLUSION DE MONAZITE DANS LE QUARTZ, C. INCLUSION DE XENOTIME DANS LE QUARTZ. 165
FIGURE 4-21 - VARIATIONS DE COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES DE CALCITE (114 PARTICULES) 166
FIGURE 4-22 - DIVERS PARTICULES MIXTES DE MINERAUX DU CALCIUM - A. INCLUSION DE QUARTZ ET CELESTINE DANS DE LA CALCITE, B. INCLUSION DE CALCITE DANS LA FLUORITE, C. INCLUSION DE CALCITE ET FLUORITE DANS LA WOLLASTONITE, D. INCLUSION DE FLUORITE DANS LA CALCITE. 167
FIGURE 4-23 – REPARTITION DES MINERAUX COMPOSANT LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE SELON LA TAILLE DES MINERAUX, CO1-200 µM. 169

Figures du Chapitre 5

FIGURE 5-1- REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE 180
FIGURE 5-2 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EFFET DE L'ADDITION DE DIVERS TYPES D'ELECTROLYTES SUR LE POTENTIEL DE SURFACE, LE POTENTIEL ZETA ET L'EPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE : A. ADDITION D'ELECTROLYTES DETERMINANT LE POTENTIEL, B. ELECTROLYTES INDIFFERENTS ET C. ELECTROLYTES SPECIFIQUEMENT ADSORBE (MODIFIE A PARTIR DE YANG, 1995). 184
FIGURE 5-3 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA CARBONATO-FLUORO APATITE EN FONCTION DU PH, A. EN PRESENCE DE KCL A DIFFERENTES FORCES IONIQUES, B. EN PRESENCE DE $NaNO_3$ A DIFFERENTES FORCES IONIQUES 186
FIGURE 5-4 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DU QUARTZ EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 188
FIGURE 5-5 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DE L'ALBITE EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 189
FIGURE 5-6 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DU MICROCLINE EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 189
FIGURE 5-7 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DE LA BIOTITE EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 191
FIGURE 5-8 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DE LA MUSCOVITE EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 191
FIGURE 5-9 - EVOLUTION DU POTENTIEL ZETA DE LA SURFACE DE LA PALYGORSKITE EN FONCTION DU PH ET DU TYPE D'ELECTROLYTES A. KCL, B. $NaNO_3$. 192
FIGURE 5-10 – $[Mg^{2+}]$ PROVENANT DE LA DISSOLUTION DE LA PALYGORSKITE (+20-100µM) EN FONCTION DU PH ET DE DIFFERENTES FORCES IONIQUES DE $NaNO_3$. 193
FIGURE 5-11 - POTENTIEL ZETA DU QUARTZ, ALBITE ET MICROCLINE (A), DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE (B) DANS 10^{-1} M DE KCL EN FONCTION DU PH. 195
FIGURE 5-12 – POTENTIEL ZETA DU QUARTZ, ALBITE ET MICROCLINE (A), DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE (B) DANS 10^{-1} M DE $NaNO_3$ EN FONCTION DU PH. 195
FIGURE 5-13 –REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES POTENTIELS ZETAS DES MINERAUX DU CALCIUM ET DES SILICATES TIRES DE LA LITTERATURE ET DE CETTE ETUDE POUR UNE CONCENTRATION EN ELECTROLYTES INDIFFERENTS DE 10^{-1} M. 197

Figures du Chapitre 6

FIGURE 6-1 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ, DU MICROCLINE, DE L'ALBITE, DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE PAR FLOTTATION A PH 8 A L'AIDE DE CATAFLOT CSO SEUL (A) OU AVEC UN REACTIF NON IONIQUE PX4826 (B). 204
FIGURE 6-2 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ, DU MICROCLINE, DE L'ALBITE, DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE PAR FLOTTATION A PH 8 A L'AIDE DE PX4815 SEUL (A) OU AVEC UN REACTIF NON IONIQUE PX4826 (B). 204
FIGURE 6-3 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ, DU MICROCLINE, DE L'ALBITE, DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE PAR FLOTTATION A PH 8 A L'AIDE DE PX4817 SEUL (A) OU AVEC UN REACTIF NON IONIQUE PX4826 (B). 205
FIGURE 6-4 – FLOTTATION DE LA BIOTITE (A) ET DE LA MUSCOVITE (B) AVEC LE CATAFLOT CSO SEUL (PUCES EN GRAS) ET EN PRESENCE (PUCES VIDES) DE PX4826 (5.10^{-5} M) A PH 8. 207
FIGURE 6-5 - FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM AVEC CATAFLOT CSO SEUL OU EN PRESENCE DE PX4826 (5.10^{-5} M) A PH 8 (A) ; FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM AVEC PX4815 OU PX4817 SEUL OU EN PRESENCE DE PX4826 (5.10^{-5} M) A PH 8 (B) 210
FIGURE 6-6 - FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM ET DES SILICATES A L'AIDE DU CATAFLOT CSO ET PX4826 (5.10^{-5} M) SUIVANT LE PH 211
FIGURE 6-7 - FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM ET DES SILICATES A L'AIDE DE PX4815 ET PX4826 (5.10^{-5} M) SUIVANT LE PH 212
FIGURE 6-8 - FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM ET SILICATES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 214
FIGURE 6-9 - FLOTTATION DES MINERAUX DU CALCIUM ET DES SILICATES A PH 8 AVEC 2.10^{-5} M D'OLEATE DE SODIUM (AO) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN PX4826. 215
FIGURE 6-10 – FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 (MG/L) (A) ; A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN S-9849 (MG/L) (B). 219
FIGURE 6-11 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN D2EHPA (MG/L). 221
FIGURE 6-12 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FLOTINOR SM15 (MG/L). 222
FIGURE 6-13 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HOSTAPHOT OPS 100 (MG/L). 224
FIGURE 6-14 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 845N (MG/L). . 226
FIGURE 6-15 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 AVEC UN MELANGE D'AERO 6493 ET PX4826 (10 MG/L) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 (MG/L)..... 227
FIGURE 6-16 - FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE A PH 8 AVEC UN MELANGE DE D2EHPA (15MG/L) ET PX4826 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN PX4826 (MG/L)..... 227
FIGURE 6-17 – INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SILICATE DE SODIUM SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 20 MG/L D'AERO 6493 ET 10 MG/L DE PX4826 A PH 8. 229
FIGURE 6-18 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HEXAMETAPHOSPHATE DE SODIUM SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 20 MG/L D'AERO 6493 ET 10 MG/L DE PX4826 A PH 8. 230
FIGURE 6-19 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HEXAMETAPHOSPHATE DE SODIUM SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 20 MG/L D'AERO 6493 ET 10 MG/L DE PX4826 A PH 8. 230
FIGURE 6-20 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SILICATE DE SODIUM SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 100 MG/L D'AERO 845 N A PH 8. 231
FIGURE 6-21 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HEXAMETAPHOSPHATE DE SODIUM SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 100 MG/L D'AERO 845 N A PH 8. 232
FIGURE 6-22 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMIDON SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 100 MG/L D'AERO 845 N A PH 8. 232
FIGURE 6-23 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 10 MG/L DE SILICATE DE SODIUM A PH 8. 233

FIGURE 6-24 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 10 MG/L D'HEXAMETAPHOSPHATE DE SODIUM A PH 8. 234
FIGURE 6-25 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 SUR LA CARBONATO-FLUORO APATITE, LA CALCITE ET LA FLUORITE A L'AIDE DE 10 MG/L D'AMIDON A PH 8. 234
FIGURE 6-26 –INFLUENCE DU PH SUR LA FLOTTABILITE DES MINERAUX DE GANGUE (MINERAUX DU CALCIUM ET DES SILICATES) POUR 100 MG/L D'AERO 6493, 100 MG/L D'AERO 845N, 20 MG/L DE D2EHPA ET 10 MG/L DE FLOTINOR SM15. 237

Figures du Chapitre 7

FIGURE 7-1 - ISOTHERME DE FRUMKIN-FOWLER POUR UNE SURFACE HOMOGENE, REPRESENTATION SCHEMATIQUE (YANG, 1995. 253
FIGURE 7-2 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTES FORMES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION DES TENSIO-ACTIFS, OBTENUES SUR DES SURFACES HETEROGENES DE SOLIDES HYDROPHILES (CASES ET AL., 2002) 257
FIGURE 7-3 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DU QUARTZ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD. 259
FIGURE 7-4 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DU QUARTZ PAR HDA (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE HDA (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 260
FIGURE 7-5 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DU QUARTZ PAR DOD (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE DOD(B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 260
FIGURE 7-6 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DE L'ALBITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD 262
FIGURE 7-7 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE L'ALBITE PAR HDA (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE HDA (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 262
FIGURE 7-8 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE L'ALBITE PAR DOD (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE DOD (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 263
FIGURE 7-9 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DU MICROCLINE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD. 264
FIGURE 7-10 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DU MICROCLINE PAR HDA (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE HDA (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 264
FIGURE 7-11 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DU MICROCLINE PAR HDA (A) ET ZOOM SUR LA ZONE DE RECOUVREMENT Θ=1 A L'AIDE DE HDA (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8. 265
FIGURE 7-12 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DE LA BIOTITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD 267
FIGURE 7-13 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE LA BIOTITE PAR HDA (A) OU PAR DOD (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8 (ISOTHERMES D'ADSORPTION DE HDA (A) ET DE DOD (B) SUR LA BIOTITE) 268
FIGURE 7-14 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DE LA MUSCOVITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD 269
FIGURE 7-15 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE LA MUSCOVITE PAR HDA (A) OU PAR DOD (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8 (ISOTHERMES D'ADSORPTION DE HDA (A) ET DE DOD (B) SUR LA MUSCOVITE) 269
FIGURE 7-16 - QUANTITE DE HDA (A) ET DE DOD (B) ADSORBEE A LA SURFACE DE LA PALYGORSKITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HDA (A) OU EN DOD (B) (PH 8) SUIVANT LE TYPE DE MELANGE HDA – DOD 270
FIGURE 7-17 - TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE DE LA PALYGORSKITE PAR HDA (A) OU PAR DOD (B) EN FONCTION DU TYPE DE MELANGE HDA - DOD A PH 8 (ISOTHERMES D'ADSORPTION DE HDA (A) ET DE DOD (B) SUR LA PALYGORSKITE) 270
FIGURE 7-18 - SPECTRES INFRAROUGE EN TRANSMISSION DU DODECANOL ET DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE PURS SOUS FORME SOLIDE 275
FIGURE 7-19 - SPECTRES INFRAROUGES DU QUARTZ NON CONTACTE ET CONTACTE AVEC HDA ET DOD SEUL ET EN MELANGE (RATIO 2 :1 ET 1 :1) – MISE EN EVIDENCE DU DECALAGE DES POSITIONS DES BANDES CARACTERISTIQUES DES VIBRATIONS D'ELONGATION ASYMETRIQUES ET SYMETRIQUES DES GROUPEMENTS CH2 ET CH3 DE HDA ET DE DOD EN FONCTION DE LA CONCENTRATION. 276

Figures du Chapitre 8

FIGURE 8-1 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493. 294
FIGURE 8-2 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493. 294
FIGURE 8-3 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 (A) ET TAUX DE RECUPERATION DES FELDSPATHS ET TENEUR EN Al_2O_3 (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493. 296
FIGURE 8-4 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN AERO 6493 – EFFET DE L'AJOUT D'UN REACTIF NON IONIQUE SUR LE CONTRASTE DE SEPARATION ENTRE MINERAUX DU CALCIUM ET CARNOTITE..... 297
FIGURE 8-5 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN D2EHPA (CALCRETE). 299
FIGURE 8-6 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN D2EHPA (CALCRETE). 299
FIGURE 8-7 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 (A) ET TAUX DE RECUPERATION DES FELDSPATHS ET TENEUR EN Al_2O_3 (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN D2EHPA (CALCRETE). 300
FIGURE 8-8 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN D2EHPA – EFFET DE L'AJOUT D'UN REACTIF NON IONIQUE SUR LE CONTRASTE DE SEPARATION ENTRE MINERAUX DU CALCIUM ET CARNOTITE..... 301
FIGURE 8-9 - PHOTOGRAPHIE MEB JEOL J7600F DES AMAS DE PALYGORSKITE DANS LE FLOTTE OBTENU A L'AIDE DE D2EHPA (4000 G/T) A PH 8. 302
FIGURE 8-10 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE (AERO 845 N, 3 KG/T, PH 8). 303
FIGURE 8-11 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE (FLOTINOR SM 15 ACIDE ESTER PHOSPHORIQUE, 3 KG/T, PH 8). 306
FIGURE 8-12 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE (HOSTAPHOT OPS 100, ACIDE PHOSPHONIQUE, 3 KG/T, PH 8). 307
FIGURE 8-13 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CALCRETE). 310
FIGURE 8-14 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CALCRETE). 311
FIGURE 8-15 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 (A) ET TAUX DE RECUPERATION DES FELDSPATHS ET TENEUR EN Al_2O_3 (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CALCRETE)..... 311
FIGURE 8-16 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CALCRETE). 312
FIGURE 8-17 –SCHEMA DEFINISSANT LE RELAVAGE ET L'EPUISAGE. 312
FIGURE 8-18 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA PRESENCE DE MOUSSANT FLOMIN 121 AVEC 300 G/T D'OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CALCRETE). 313
FIGURE 8-19 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM ET PX4826 RATIO 2 :1, A PH 8 (CALCRETE)..... 315
FIGURE 8-20 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM ET PX4826, RATIO 2 : 1, A PH 8 (CALCRETE). 315

FIGURE 8-21 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 (A) ET TAUX DE RECUPERATION DES FELDSPATHS ET TENEUR EN Al_2O_3 (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM ET PX4826, RATIO 2 : 1, A PH 8 (CALCRETE). 316
FIGURE 8-22 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM AVEC OU SANS PX4826 A PH 8 (CALCRETE). ... 317
FIGURE 8-23 - PHOTOGRAPHIE MEB JEOL J7600F D'AMAS DE PALYGORSKITE DANS LE FLOTTE OBTENU A L'AIDE DE 300 G/T D'OLEATE DE SODIUM ET 150 G/T DE PX4826 A PH 8, FLOTTE 12. 318
FIGURE 8-24 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM, A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE). 319
FIGURE 8-25 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM, A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE - GYPSCRETE). 320
FIGURE 8-26 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE). 320
FIGURE 8-27 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DU CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM A PH 8. 321
FIGURE 8-28 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CARNOTITE ET TENEUR EN UTOTAL (A) ET TAUX DE RECUPERATION DE LA PALYGORSKITE ET TENEUR EN MGO (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM, A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE). 322
FIGURE 8-29 - TAUX DE RECUPERATION DE LA CALCITE ET TENEUR EN CAO (A) ET TAUX DE RECUPERATION DU GYPSE ET TENEUR EN STOTAL (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM, A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE). 322
FIGURE 8-30 - TAUX DE RECUPERATION DU QUARTZ ET TENEUR EN SiO_2 (A) ET TAUX DE RECUPERATION DES FELDSPATHS ET TENEUR EN Al_2O_3 (B) DANS LES FLOTTES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM ET PX4826, RATIO 2 : 1, A PH 8 (CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE). 323
FIGURE 8-31 - TAUX DE RECUPERATION DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DU CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OLEATE DE SODIUM ET PX4826, RATIO 2 : 1 A PH 8. 323
FIGURE 8-32 - TAUX DE RECUPERATION DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DANS LE FLOTTE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CATAFLOT CSO A PH 8 (CALCRETE). 325
FIGURE 8-33 - TAUX DE RECUPERATION DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DANS LE FLOTTE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CATAFLOT CSO ET SILICATE DE SOUDE A PH 8 (CALCRETE) - EFFET SYNERGIQUE DES REACTIF CATAFLOT CSO ET PX4826. 326
FIGURE 8-34 - TAUX DE RECUPERATION DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DANS LE FLOTTE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN PX4815 A PH 8 (CALCRETE) – EFFET SYNERGIQUE DES REACTIFS CATIONIQUES ET NON IONIQUE. 328

Liste des Tableaux

Tableaux du Chapitre 1

TABLEAU 1-1- COMPOSITION MOYENNE MINERALOGIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE (CALCRETE), MODIFIE, D'APRES COETZEE ET THERON, (2007) 21
TABLEAU 1-2 – TAUX D'ASSOCIATION MOYEN DE LA CARNOTITE AVEC LES MINERAUX DE GANGUE, CALCRETE BROYEE A -1MM, MINERAI DE TREKKOPJE, MODIFIE D'APRES COETZEE ET THERON, (2007). 21
TABLEAU 1-3 – COLLECTEURS ET DEPRIMANTS EMPLOYES POUR LA FLOTTATION SELECTIVE DE LA CARNOTITE (HANDLEY, 1949) 25
TABLEAU 1-4 – CONSTANTES DE STABILITE DES HYDROXAMATES METALLIQUES (MILLER ET AL., 2002)..... 26
TABLEAU 1-5 - CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DU TITANE, DU VANADIUM ET DE L'URANIUM..... 28
TABLEAU 1-6 - POINTS ISOELECTRIQUES DE LA CALCITE, DU GYPSE, DE LA FLUORITE ET DE DIVERS TYPES D'APATITES..... 36
TABLEAU 1-7 - DIFFERENTES ESPECES A LA SURFACE DES MINERAUX DU CALCIUM A PH 8..... 39
TABLEAU 1-8 – MELANGE DE COLLECTEURS DANS LA FLOTTATION DES GISEMENTS SILICATES ET DE MINERAUX DE CALCIUM (MODIFIE D'APRES SIS ET CHANDER, 2003) 44

Tableaux du Chapitre 2

TABLEAU 2-1 -COMPOSITION MOYENNE MINERALOGIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE (CALCRETE), MODIFIE, D'APRES COETZEE ET THERON, (2007) 51
TABLEAU 2-2 – RESULTATS D'ANALYSE CHIMIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE, DE LA CALCRETE..... 52
TABLEAU 2-3 – RECONSTITUTION MINERALOGIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE, DE LA CALCRETE..... 52
TABLEAU 2-4 - RESULTATS D'ANALYSE CHIMIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE, DU CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE..... 52
TABLEAU 2-5 - RECONSTITUTION MINERALOGIQUE DU MINERAI DE TREKKOPJE, DU CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE..... 52
TABLEAU 2-6 – ORIGINE DES MINERAUX PURS..... 54
TABLEAU 2-7 – COMPOSITION MINERALOGIQUE DES MINERAUX PURS – IMPURETES..... 56
TABLEAU 2-8 – SPECIFICITES MINERALES ET CRISTALLINES DES SILICATES (TECTOSILICATES ET PHYLLOSILICATES) 57
TABLEAU 2-9 - SPECIFICITES MINERALES ET CRISTALLINES DES MINERAUX DU CALCIUM..... 59
TABLEAU 2-10 – POINT DE CHARGE NULLE (PCN) DE LA FLUORITE EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO_2 (MILLER ET HISKEY, 1972) 70
TABLEAU 2-11 – DESCRIPTION DES COLLECTEURS CATIONIQUES..... 76
TABLEAU 2-12 – SOLUBILITE DES ALKYL AMINES SUIVANT LA LONGUEUR DE LA CHAINE ALIPHATIQUE (RALSTON ET AL., 1944 ; SCHUBERT, 1967)..... 78
TABLEAU 2-13 – DESCRIPTION DES CARACTERISTIQUES DES COLLECTEURS ANIONIQUES 81
TABLEAU 2-14 – DESCRIPTIF DES MELANGES CONSTITUANTS DIFFERENTS REACTIFS ANIONIQUES COMMERCIAUX UTILISES. 83
TABLEAU 2-15 - DESCRIPTION DES COLLECTEURS NON IONIQUES..... 89
TABLEAU 2-16 - DESCRIPTION DES DEPRIMANTS ET CARACTERISTIQUES 90

Tableaux du Chapitre 3

TABLEAU 3-1 – TYPE DE CRISTAL MONOCHROMATEUR EN FONCTION DES ELEMENTS A ANALYSER..... 107
TABLEAU 3-2 – SPECIFICITES DES COMPOSANTS DU DETECTEUR DU GRANULOMETRE LASER HELOS BF 120
TABLEAU 3-3 – SPECIFICITES DES COMPOSANTS DU DETECTEUR DU GRANULOMETRE LASER CILAS 1190F 120
TABLEAU 3-4 – SPECIFICITES DE FONCTIONNEMENT DU ZETAPHOREMETRE IV ET DU MICROSCOPE POUR LA MESURE DU POTENTIEL ZETA 124
TABLEAU 3-5 – FORMULES DE CONVERSION DE LA MOBILITE ELECTROPHORETIQUE EN POTENTIEL ZETA ET CONDITIONS DE VALIDITE. 125
TABLEAU 3-6 – LIMITES DE PH POUR LESQUELLES LA FORCE IONIQUE RESTE CONSTANTE 126
TABLEAU 3-7 – CARACTERISTIQUES DES MINERAUX UTILISES POUR LES ESSAIS D'ADSORPTION 132

Tableaux du Chapitre 4

TABLEAU 4-1– TAUX D'ASSOCIATION DE LA CARNOTITE AVEC LES MINERAUX DE GANGUE POUR UN BROYAGE -1 MM, MODIFIE D'APRES COETZEE ET THERON (2007). 153
TABLEAU 4-2 – POURCENTAGE MOYEN DES INCLUSIONS DE LA CARNOTITE, DES MINERAUX DE GANGUE MAJEURS ET ACCESSOIRES DANS LES AMAS DE PALYGORSKITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE POUR DES DEGRES DE BROYAGE DE -1 MM, -500 µM ET -200 µM. 158
TABLEAU 4-3 – POURCENTAGE MOYEN DES SURFACES EXPOSEES DE LA CARNOTITE, DES MINERAUX DE GANGUE MAJEURS ET ACCESSOIRES DANS LES AMAS DE PALYGORSKITE DE LA CALCRETE DU MINERAI DE TREKKOPJE POUR DES DEGRES DE BROYAGE DE -1 MM, -500 µM ET -200 µM. 159
TABLEAU 4-4 - CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DU FER ET DU TITANE. 163
TABLEAU 4-5 – POURCENTAGES MOYEN D'INCLUSION DANS LES PARTICULES DE CALCITES A DIVERS DEGRES DE BROYAGE -1 MM, -500 µM ET -200 µM 167
TABLEAU 4-6 - POURCENTAGES MOYEN DE SURFACE EXPOSEE DANS LES PARTICULES DE CALCITES A DIVERS DEGRES DE BROYAGE -1 MM, -500 µM ET -200 µM 168

Tableaux du Chapitre 6

TABLEAU 6-1 – SURFACE SPECIFIQUE BET EN M^2/G DES SILICATES (-100+20 µM) 208
TABLEAU 6-2 – CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU NIOBIUM, DU TANTALE, DU VANADIUM ET DE L'URANIUM. 218
TABLEAU 6-3 - TYPES DE DEPRIMANTS DES MINERAUX DU CALCIUM (SIS ET CHANDER, 2003) 228

Tableaux du Chapitre 7

TABLEAU 7-1 – SURFACE SPECIFIQUE BET (M2/G) DU QUARTZ, DU MICROCLINE, DE L'ALBITE, DE LA BIOTITE, DE LA MUSCOVITE ET DE LA PALYGORSKITE (-20µM). 258
TABLEAU 7-2 – AIRES DE LA SECTION DES MOLECULES D'HEXADECYLAMINE CHLORURE ET DE DODECANOL. 258
TABLEAU 7-3– DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DU QUARTZ. . 278
TABLEAU 7-4 – DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DE L'ALBITE. . 279
TABLEAU 7-5 – DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DU MICROCLINE. 280
TABLEAU 7-6 – DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DE LA BIOTITE. 283
TABLEAU 7-7 – DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DE LA MUSCOVITE. 284
TABLEAU 7-8 – DIFFERENCES EN POSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DES GROUPEMENTS DES CHAINES ALKYL DU CHLORURE D'HEXADECYLAMINE ET DU DODECANOL, $N_{AS}(CH_3)$, $N_{AS}(CH_2)$, $N_S(CH_3)$ ET $N_{AS}(CH_2)$, ADSORBES A LA SURFACE DE LA PALYGORSKITE 285

Tableaux du Chapitre 8

TABLEAU 8-1– TAUX DE RECUPERATION ET TENEURS DE L'ENSEMBLE DES MINERAUX DE GANGUE ET DE LA CARNOTITE DANS LES PRODUITS FLOTTES ET NON FLOTTES AVEC L'UTILISATION DE 3 KG/T D'AERO 6493 A PH 8 295
TABLEAU 8-2 – TENEUR EN ELEMENTS CONSTITUANTS LES MINERAUX DE GANGUE ET LA CARNOTITE DE LA CALCRETE TREKKOPJE DANS LE FLOTTE ET LE NON FLOTTE OBTENUS A L'AIDE DE 3000 G/T D'AERO 845 N A PH 8. 304
TABLEAU 8-3 - TENEUR EN ELEMENTS CONSTITUANTS LES MINERAUX DE GANGUE ET LA CARNOTITE DE LA CALCRETE TREKKOPJE DANS LE FLOTTE ET LE NON FLOTTE OBTENUE A L'AIDE DE 3000 G/T DE FLOTINOR SM15 A PH 8. 306
TABLEAU 8-4 - TENEUR EN ELEMENTS CONSTITUANTS LES MINERAUX DE GANGUE ET LA CARNOTITE DE LA CALCRETE TREKKOPJE DANS LE FLOTTE ET LE NON FLOTTE OBTENUE A L'AIDE DE 3000 G/T DE HOSPTAPHOT OPS 100 A PH 8. 308
TABLEAU 8-5 – TENEURS EN ELEMENTS CONSTITUANTS LES MINERAUX DE LA CALCRETE DE TREKKOPJE DANS LE FLOTTE, LE NON FLOTTE ET DANS LA CALCRETE (ESSAI DE FLOTTATION NUMERO 1 : OLEATE DE SODIUM 300 G/T, PH 8). 313
TABLEAU 8-6 – TENEURS EN ELEMENTS CONSTITUANTS LES MINERAUX DE LA CALCRETE DE TREKKOPJE DANS LE FLOTTE, LE NON FLOTTE ET DANS LA CALCRETE (ESSAI DE FLOTTATION NUMERO 5 : OLEATE DE SODIUM 300 G/T + 55 G/T DE FLOMIN 121, PH 8). . 314
TABLEAU 8-7 – TENEUR EN ELEMENT CONSTITUANT LES MINERAUX DE LA CALCRETE DE TREKKOPJE DANS LES PRODUITS FLOTTES ET NON FLOTTES ET DANS L'ECHANTILLON DE DEPART (3 KG/T CATAFLOT CSO, PH 8). 326
TABLEAU 8-8 – TENEUR EN ELEMENT CONSTITUANT LES MINERAUX DE LA CALCRETE DE TREKKOPJE DANS LES PRODUITS FLOTTES ET NON FLOTTES ET DANS L'ECHANTILLON DE DEPART (3 KG/T CATAFLOT CSO, PH 8). 327
TABLEAU 8-9 - RENDEMENT POIDS FLOTTE ET NON FLOTTE OBTENUS A L'AIDE DE PX4815 A PH 8. 328
TABLEAU 8-10 – TENEUR EN CARNOTITE DANS LES PRODUITS FLOTTES ET NON FLOTTES 329
TABLEAU 8-11 – TENEUR EN MINERAUX DE GANGUE ET EN CARNOTITE DANS LES PRODUITS FLOTTE ET NON FLOTTE AVEC 100 G/T DE PX4815 329

Introduction

1. Production mondiale d'uranium et techniques conventionnelles

2. Les objectifs de la recherche

3. L'orientation de l'étude

INTRODUCTION

1. Production mondiale d'uranium et techniques conventionnelles

L'uranium est un des métaux clé de ce siècle dans la production d'énergie à l'échelle mondiale. En effet, la demande en énergie est toujours grandissante et de ce fait la demande en uranium suit cette tendance.

Le procédé industriel le plus communément utilisé pour extraire l'uranium de ces gisements est la lixiviation in situ (45 % de la production) (World Nuclear Association, 2013). Les 55 % restants sont produits par extraction du minerai soit en open pit soit en mine souterraine suivi par des étapes de concassage, broyage, lixiviation en milieu sulfurique ou lixiviation alcaline suivant le type de minerai exploité. L'uranium sous forme d'oxyde en solution aqueuse est récupéré par des procédés d'extraction tels que l'échange d'ions. L'uranium est ensuite précipité sous forme de yellow cake. Dans le cas de lixiviation acide le yellow cake peut être sous forme d'ammonium diuranate, de peroxyde d'uranium (Himsley, 1980 ; Litz et Coleman, 1980). Dans le cas de lixiviation alcaline du minerai, le yellow cake est sous forme de sodium diuranate.

En 2012, KazAtomProm, AREVA et Cameco sont les trois entreprises leader dans la production d'uranium. Trois pays se partagent 64 % de la production mondiale d'uranium : l'Australie, le Canada et le Kazakhstan. Les mines actuellement exploitées peuvent contenir des teneurs en uranium de l'ordre du pourcent comme pour le Canada (Cigar Lake), mais plus généralement de l'ordre du millier de ppm (anciennes mines d'uranium en France par exemple).

Du fait de la demande grandissante en uranium pour les années à venir, l'industrie de l'uranium se porte sur l'exploitation de gisement d'uranium à faible teneur et à fort tonnage comme celui de Trekkopje, situé en Namibie ou sur les résidus miniers à faible teneur en uranium. Ces gisements sont actuellement considérés comme les gisements du futur.

Le gisement uranifère de Trekkopje comporte une minéralogie complexe. La carnotite, minéral porteur de l'uranium, a une teneur moyenne de 100 ppm dans le minerai et est associée à des argiles appelées palygorskite (45 %). C'est un minerai constitué de silicates et de minéraux du calcium. La présence de minéraux de calcium rend difficile la lixiviation en milieu sulfurique puisque ce sont des minéraux consommateurs d'agent lixiviant acide. La lixiviation alcaline est alors la voie préconisée pour récupérer l'uranium. Cependant, la présence de la palygorskite et du gypse entraine une augmentation de la consommation en agent de lixiviation alcaline.

Dans la perspective de diminuer les coûts de production, une amélioration du procédé est requise. La minéralurgie est le procédé qui pourrait le permettre.

Dans les années cinquante, des études conventionnelles d'enrichissement et de séparation minérale ont été réalisées sur des minerais d'uranium. Des techniques de tri minéralurgique de diverses natures ont été étudiées : tri granulométrique, densimétrique, radiométrique. Ainsi, à l'usine de Cluff (Canada), une séparation densimétrique a permis d'enrichir significativement le minerai (de 7 % à 35 % en uranium). La littérature donne quelques résultats intéressants concernant la flottation de la carnotite : les études réalisées par Handley (1949) montent qu'il est possible d'enrichir le minerai d'Uravan au Colorado, Etats-Unis par flottation en utilisant une combinaison de réactif anionique (acide gras) et de collecteur cationique (amine aliphatique) (de 0,23 % à 0,57 %). Le minerai d'Uravan est un minerai silicaté contenant une proportion non négligeable de minéraux calciques. De plus, Petrovitch (1975) a démontré qu'il est possible de séparer la carnotite de minéraux silicatés à l'aide de réactifs tels que des aryl-hydroxaldimines ou de l'acide methyliminocresolcresilique. Sur des teneurs faibles la plupart des études n'ont pas permis de développer la minéralurgie dans le traitement des minerais d'uranium.

Le choix de la technique séparative se réalise généralement de par les différentes propriétés évoquées ci-dessous :

- la composition minéralogique du minerai
- la maille de libération de l'espèce minérale à valoriser
- les propriétés des minéraux à séparer : densité, radioactivité, susceptibilité magnétique, forme, couleur
- les propriétés de surfaces des minéraux dans le but de les séparer par flottation.

Les minéraux de gangue du minerai de Trekkopje comportent des propriétés minérales similaires. Seules les propriétés de surface pourront être modulées pour obtenir un contraste de séparation lors du procédé minéralurgique de flottation.

2. Les objectifs de la recherche

Le projet Namibien de Trekkopje présente une teneur moyenne en uranium à peine inférieure à 0,01 % (100 ppm).

Les objectifs principaux de cette étude sont :

- de déterminer les caractéristiques minéralogiques et texturales des minéraux, ainsi que la localisation et la forme de l'uranium dans le minerai
- de séparer sélectivement les minéraux contenant l'uranium des minéraux de gangue et/ou de réaliser une séparation des minéraux permettant l'application de procédé hydrométallurgique simple sur le concentré d'uranium
- d'étudier les effets synergiques de réactifs de flottation pour l'amélioration du procédé de séparation.

3. L'orientation de l'étude

La recherche a été développée selon diverses étapes évoquées ci-après :

- Caractérisation des matériaux : minerai, minéraux purs :
    - Caractérisation minéralogique et texturale de la calcrète de Trekkopje, maille de libération de la carnotite
    - Caractérisation complète des minéraux purs (ICP-MS, DRX, DRIFT, BET)
    - Etude des propriétés électrocinétiques des minéraux purs
- Etude des conditions favorables à la séparation par flottation sur minéraux purs – choix de réactifs, de pH – étude en cellule mécanique de flottation (180 mL) sur minéraux purs et modélisation des comportements de flottation
- Etude des effets synergiques des réactifs sur les rendements de flottation des minéraux purs, mélange de réactifs de type cationique/non ionique ou anionique/non ionique – étude en cellule mécanique (180 mL)
- Etude de l'effet de l'ajout de réactif non ionique sur l'adsorption d'un réactif cationique sur la surface des silicates (tectosilicates – phyllosilicates) – chromatographie gazeuse et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT)
- Confirmation des résultats de flottation obtenus sur minéraux purs en cellule de flottation de laboratoire de 1L (essais sur minerai).

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1. Généralités sur le gisement de Trekkopje

1.2. Types de techniques métallurgiques et minéralurgiques potentiellement applicables à ce gisement

1.3. Flottation directe des minéraux de type carnotite

1.4. Flottation des minéraux de gangue

1.5. Conclusion

1. ETAT DE L'ART

1.1. GENERALITES SUR LE GISEMENT DE TREKKOPJE

Le gisement de Trekkopje, gisement composé de calcrète et gypscrète contenant le minéral valorisable porteur de l'uranium, la carnotite, est situé à 70 km au nord-est de Swakopmund en Namibie (cf. **Figure 1-1**). Il s'inscrit dans des dépôts sédimentaires superficiels de type calcrète, et gypscrète formés dans des paléochenaux (cf. **Figures 1-2**). La recherche a été portée sur la calcrète (principalement) et sur un mélange de calcrète et gypscrète.

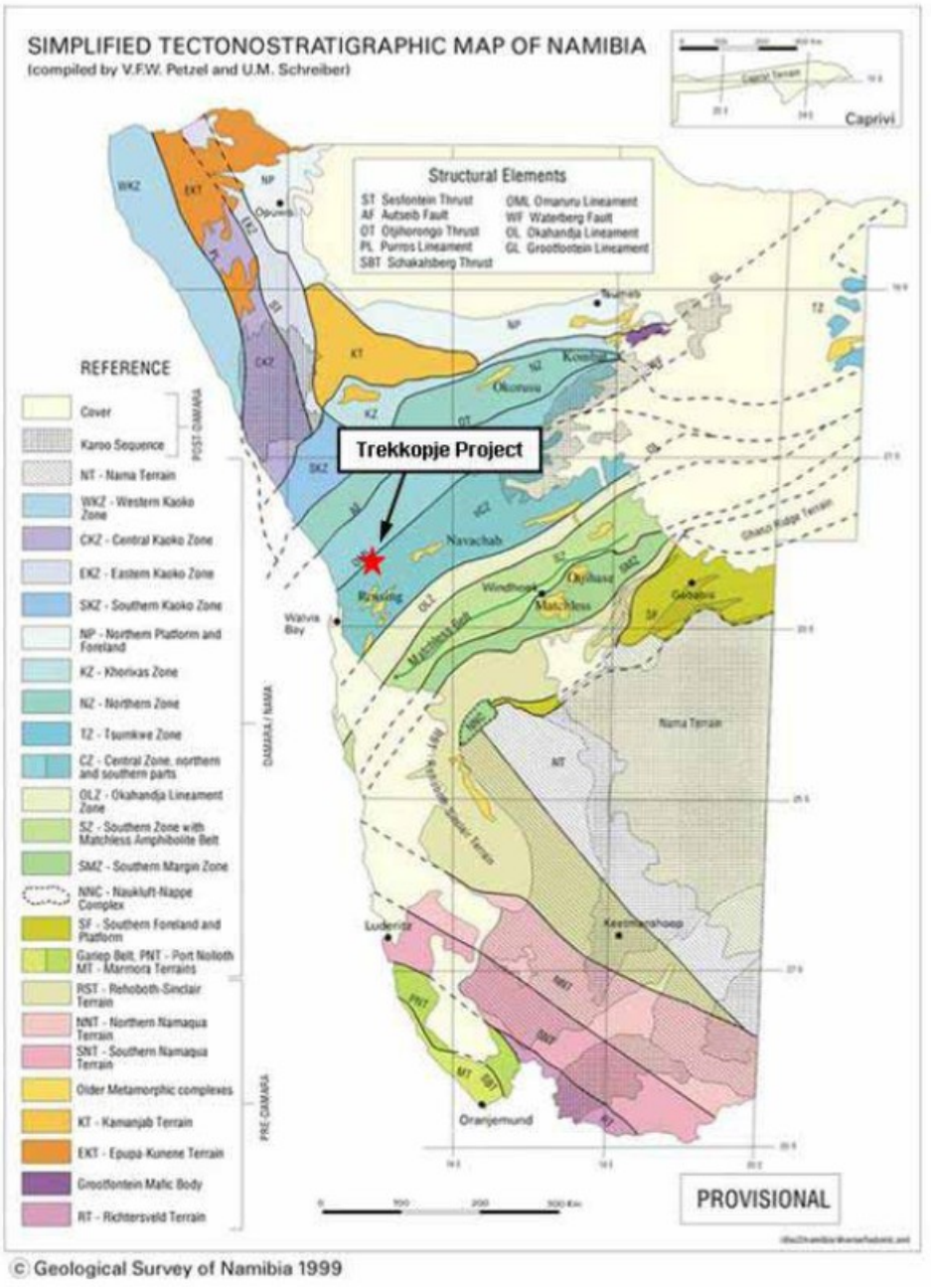


Figure 1-1 - Carte géologique de Namibie ((Moran et Daviess, 2007)

C'est un gisement à faible teneur en uranium de l'ordre de 100 ppm en moyenne, avec un tonnage proche de 35000 kilotonnes. Divers zonages de la teneur en uranium sont remarquables. Elle est comprise entre 30 et 500 ppm suivant les zones étudiées (la calcrète - ≈100 ppm en moyenne et la gypscrète - jusqu'à 500 ppm. La principale minéralisation s'étend sur une aire d'approximativement 16 km de long et 4 km de large. Ce gisement sera exploité en open pit, conventionnement avec des explosifs et pelles mécaniques. Le minerai sera transporté par camion jusqu'à la première étape de concassage, puis acheminé par convoyeurs jusqu'aux autres étapes du traitement.

Ce gisement n'est pas actuellement exploité. Le procédé d'exploitation par voie hydrométallurgique est pratiquement déterminé. Le procédé d'exploitation est encore en phase d'amélioration. Il devrait l'être dans les prochaines années, suivant les conditions du marché de l'uranium.

Au vue de la teneur très faible en carnotite, donc en uranium, et de la composition minéralogique de ce gisement contenant un taux non négligeable en calcite (pour la calcrète) et en gypse (pour la gypscrète), la voie hydrométallurgique même par voie alcaline est applicable mais non économiquement intéressante. En effet, 0,1 % de sulfate (gypse) dans le minerai consomme 1 kg/t de carbonate de sodium. Dans la volonté, d'exploiter ce gisement avec des coûts moindres en exploitation, une amélioration du procédé est nécessaire. Comment améliorer le procédé d'exploitation ?

Il est connu pour la plupart des gisements de fer, de zinc, de niobium, de tantale (comme le gisement de Mabounié, au Gabon), de Terres Rares et d'autres types d'éléments utilisés dans l'industrie de construction, chimique, pharmaceutique etc. que des procédés de séparation de minéraux (par divers types de procédés minéralurgiques tels que la séparation magnétique, séparation par gravité (liqueur dense), le tri granulométrique, la flottation etc.) sont appliqués en amont des procédés hydrométallurgiques et/ou pyrométallurgiques afin de valoriser le minéral porteur de la minéralisation. Par ces procédés minéralurgiques, trois types de résultats sont recherchés :

- soit un abaissement du tonnage,
- soit une réalisation d'un concentré en minéral porteur de la minéralisation
- et/ou une élimination des minéraux pouvant gêner les procédés en aval comme la lixiviation, dans le cas de la non-séparation directe du minéral porteur de la minéralisation des minéraux de gangue.

Ces procédés minéralurgiques en amont d'un procédé hydrométallurgique ou pyrométalurgique rendent économiquement possible l'exploitation d'un gisement difficilement exploitable. En effet, les résultats des procédés minéralurgiques permettent un abaissement conséquent de la consommation en réactif dans le cas de procédé hydrométallurgique et également rendent possible l'application de procédé hydrométallurgique le moins couteux et le plus simple tel que la lixiviation acide en tas.

1.1.1. Caractéristiques générales des calcrètes

1.1.1.1. Formation et types de calcrètes

Les calcrètes sont des formations géologiques sédimentaires correspondant à des accumulations de carbonates de calcium. Elles résultent de processus de cémentation et de remplacement des sédiments initiaux par des carbonates de calcium dans des zones vadoses proches de la surface, calcrètes pédogéniques (cf. **Figures 1-2**) ou dans des zones superficielles des nappes phréatiques, calcrète phréatique (Wright and Tucker, 1991 ; Khadkikar et al., 1998). C'est le cas des calcrètes du gisement de Trekkopje (cf. **Figure 1-3**). Ces croûtes calcaires se forment sous un climat aride à subaride avec des précipitations saisonnières comprises entre 100 et 700 mm en moyenne (Goudie, 1983).

Les contextes géomorphologiques associés aux calcrètes sont très variés : elles peuvent être identifiées au sein de cônes alluviaux, de milieux palustres, de terrasses alluviales, de systèmes fluviatiles ou de glacis (Nash et Mc Laren, 2007).

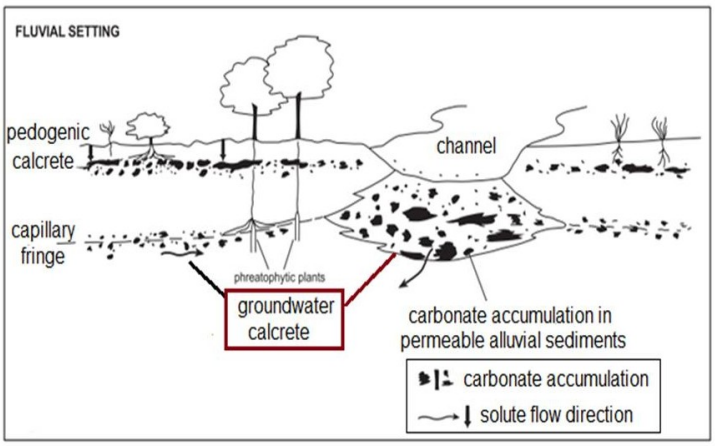


Figure 1-2 - Mise en place de calcrètes dans un environnement fluviatile : calcrètes « pédogéniques » formées au niveau de plaines d'inondations ou de terrasses alluviales et calcrètes dites « groundwater» formées au niveau des chenaux, des zones phréatiques superficielles ou de franges capillaires (Nash et Mc Laren, 2007)

Les calcrètes pédogéniques correspondent à des calcrètes peu matures. Le phénomène de carbonatation des sols provient de l'apport par les précipitations en saison humide d'ions Ca^{2+} et de processus biologiques qui ont lieu au niveau des racines de la végétation ou grâce à des microorganismes ou microbes. Les dépôts de carbonates au sein d'un horizon du sol se réalisent par illuviation (cf. **Figure 1-3**). Il en résulte deux types de calcrètes pédogéniques telles que les calcrètes pédogéniques laminaires et les calcrètes pédogéniques pisolithiques (Gile et al., 1966 ; Machette, 1985).

Les calcrètes phréatiques se forment plus profondément, au niveau de la frange capillaire ou juste sous le niveau supérieur de la zone phréatique affectée de déplacements de masses d'eaux souterraines (Tandon et Narayan, 1981 ; Maizels, 1987 ; Kaemmerer et Revel, 1991 ; Purvis et Wright, 1991 ; Khadkikar et al., 1998, 2000 ; Nash et Smith, 1998, 2003 ; Nash et McLaren, 2003 ; Nash et Mc Laren, 2007). Dans le cas de formation de calcrète

phréatique épaisse et massique, un long processus de dépôt évaporitique est décrit. Ces grands événements évaporitiques dans la formation des calcrètes phréatiques n'a seulement été observé que dans des sédiments Quaternaires de l'Australie centrale (Mann et Horwitz, 1979 ; Arakel et McConchie, 1982 ; Jacobson et al., 1988 ; Arakel et al., 1989) et dans les sédiments carbonifères de l'est du Canada (Jutras et al., 2007).

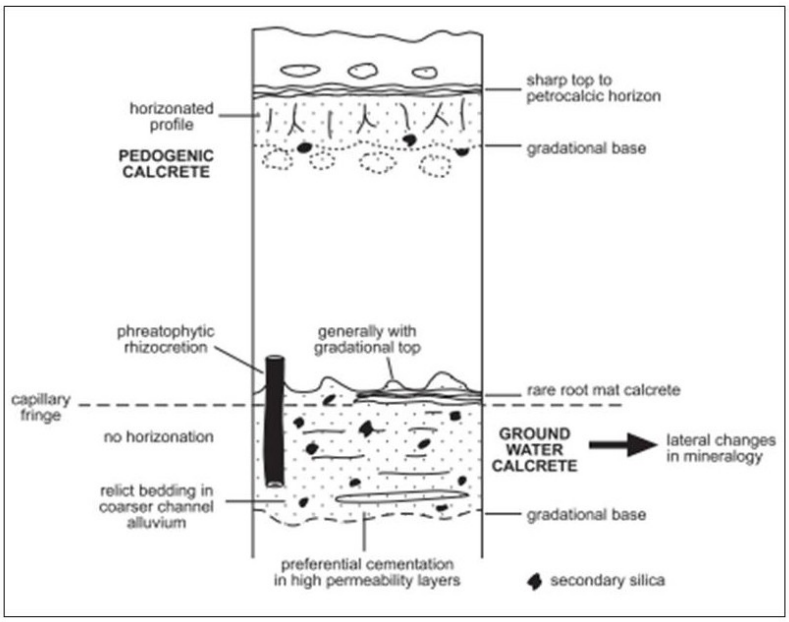


Figure 1-3 - Identification des calcrètes pédogéniques et des calcrètes associées aux nappes phréatiques (Nash et Mc Laren, 2007)

Divers mécanismes sont à l'origine de la formation de ces calcrètes :

- la frange capillaire entraîne une ascension des carbonates en solution qu'elle contient, jusqu'à la surface et l'évaporation génère leur précipitation en surface (modèle « per ascensum »),
- le déplacement, et le remplacement des sédiments initiaux par des carbonates sont à l'origine de la formation de ce type de formation géologique. Ils se forment de larges corps de carbonates authigéniques dont leur précipitation résulte de la circulation des eaux souterraines proches de la zone de capillarité.
- Les calcrètes font parties d'un cycle marqué par des épisodes de sédimentation puis d'érosion (cycle supérieur à 10 000 ans). A partir d'une profondeur de 5 à 7 mètres, les calcrètes sont massives et plus rarement fracturées (Pimentel et al., 1996 ; Nash et Mc Laren, 2007). Dans les systèmes fluviatiles, des corps de quelques mètres d'épaisseur sont connus sur une dizaine à une centaine de kilomètres de long pour des largeurs de 10 km.

1.1.1.2. Minéralogie générale des calcrètes

Deux types de minéralogies doivent être distinguées, celle héritée du sédiment hôte et celle de la cémentation. Dans le cas d'une calcrète dont le sédiment hôte est un sable argileux, deux types de minéralogie sont observés :

- Le quartz et les feldspaths constituent les minéraux du sédiment hôte. Plus rarement, des chersts et des sédiments volcanoclastiques sont présents (Khalaf, 2007)
- La matrice de cette formation géologique est constituée de divers types de minéraux :

    - de la calcite faiblement magnésienne (Wright and Tucker, 1991). Initialement, les calcrètes peuvent comporter de la dolomite mais cette dernière ne constitue que très rarement le minéral principal excepté dans les dolocrètes phréatiques. En effet, lorsque la calcite précipite, le ratio Mg/Ca augmente ce qui entraine la précipitation de la dolomite. Par ailleurs, dans les calcrètes de paléochenaux en Namibie, on observe également une cimentation par du gypse, gypscrète (Bowell et al., 2009) et plus rarement et en faible quantité par de la barytine (Khalaf 2007), provenant de la saturation en sulfates des eaux par évaporation d'eau de mer.

    - des argiles provenant du sédiment initial telles que la kaolinite et l'illite.
    - des argiles authigéniques représentées majoritairement par la palygorskite. Cette argile précipite du fait de la diminution des ions carbonates et de la forte augmentation en magnésium du fluide minéralisateur (Nash et al., 2007). La smectite issue de l'altération à basse température de la palygorskite peut être également observée (Golden and Dixon, 1990). La formation géologique contenant l'ensemble des minéraux cités ci-avant ayant un pourcentage élevé en palygorskite peut être également appelée palycrète.

1.1.2. Calcrète du gisement de Trekkopje

La calcrète du gisement de Trekkopje est de type « phréatique » et est localisée au sein de paléochenaux alluvionnaires. Ces zones sont les sites d'accueil des minéralisations uranifères (Cuney, 2000). Les paléochenaux (cf. **Figure 1-4**) sont constitués d'alluvions, de galets, de graviers et de matériels détritiques organiques : matériels typiques des chenaux. Ces roches détritiques sont issues de l'érosion de l'orogène Panafricaine et des roches namibiennes ; elles ont rempli les vallées incisées et les chenaux.

La cimentation du matériel clastique a commencé au Tertiaire, et le processus de sédimentation et de cémentation s'est réalisé par étapes intermittentes avec dépôt de calcite, dolomite, plus mineure, célestine et barytine. En moyenne, les horizons de calcrète persistent jusqu'à une profondeur de 20 mètres, les horizons exceptionnels persistent à 30 mètres.

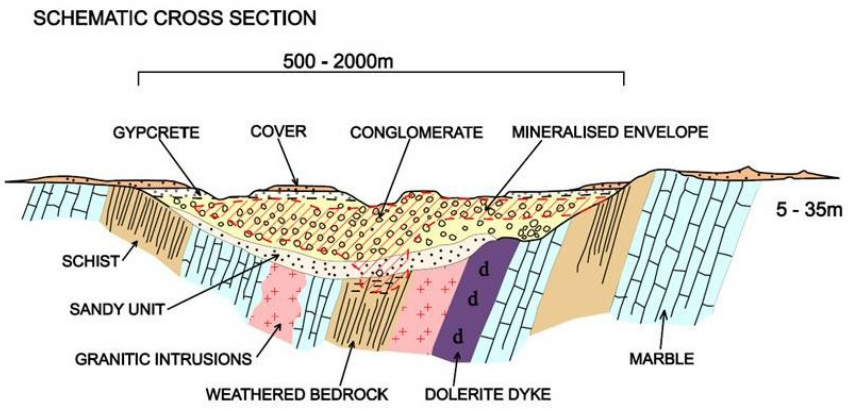


Figure 1-4 – Coupe schématique du gisement de Trekkopje (Moran et Daviess, 2007)

Les calcrètes se sont mises en place dans cet environnement sédimentaire, comme il a été précisé auparavant, sous climat aride à semi-aride. Dans ces conditions climatiques, la saturation des eaux en carbonates CO_3^{2-}, sulfates SO_4^{2-}, en magnésium, Mg^{2+}, en calcium, Ca^{2+} et en silicium, Si^{4+} est favorisée lors des périodes sèches. La précipitation des minéraux du calcium et de la palygorskite est possible. L'augmentation de la température et du pH accompagnée d'une baisse de la pression partielle en CO_2 favorisent la précipitation de $CaCO_3$ et par là même, les processus de calcrétisation (Alonzo-Zarza, 2003). D'après Carlisle, 1983, les calcrètes phréatiques se forment préférentiellement à des endroits où la nappe est près de la surface d'évaporation.

Par ailleurs, Golden et Dixon (1990) ont montré que la précipitation de la palygorskite commençait par une agglomération des fibres de palygorskite en flocculis. Les flocculis ainsi formés sédimentent pour former la matrice finale. A partir d'une certaine salinité, les fibres argileuses forment des structures tridimensionnelles ce qui limite leur sédimentation.

Dans les horizons de surface, le taux de précipitation des carbonates est plutôt faible et les fibres d'argile ont une mobilité importante. Dans les horizons inférieurs, la quantité de carbonates précipités est déjà très importante ce qui réduit la mobilité de cette argile dans les horizons de sols. La palygorskite précipite en comblant des pores de la roche (Neaman et al., 2004).

1.1.3. Formation des minéralisations uranifères

1.1.3.1. Système métallogénique des minéralisations uranifères

La source de l'uranium est associée à l'orogenèse Panafricaine (800 Ma – 480 Ma) qui entraîne la formation de granites intrusifs riches en zircons et en monazites, porteurs d'uranium ; elle est aussi associée à la formation de granites intrusifs datant de 528 Ma, liée à une période post-tectonique et de granites anorogéniques datant de 124 – 137Ma ; ces granites sont la source de teneur modérément élevée d'uranium. Enfin, les granites les plus récents sont issus de la rupture du continent Gondwana (130-80 Ma), ils constituent une source ultime

de roches fournissant des teneurs de 20–30 ppm d'uranium (Bowell, 2009). L'ensemble de ces granites, exhumés, subissent un lessivage météorique intense mettant en solution l'uranium (sous forme d'ion uranyle VI). Le lessivage des schistes d'âge Précambrien et du Mésozoïque dans l'arrière-pays du Namib, provoque la mise en solution d'ions vanadates V (Pownceby et al., 2013).

La **Figure 1-5** reporte le mécanisme de minéralisation en uranium des calcrètes (Powceby et al., 2013, adapté de Mann et Deutcher (1978) et Hou et al. (2007)). L'uranium et le vanadium sont mobilisés au sein de paléochenaux suite à la circulation de fluides oxydants souterrains et alcalins au sein de bassins semi fermés sous la forme de complexes stables de $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $VO_2(OH)^{4-}$ (Bowell, 2009 ; Sodaye et al., 2009). La **Figure 1-6** illustre la spéciation de l'ion $U(VI)O_2^{2+}$ dans l'eau. La **Figure 1-7** illustre la spéciation du vanadium V(V), dans l'eau.

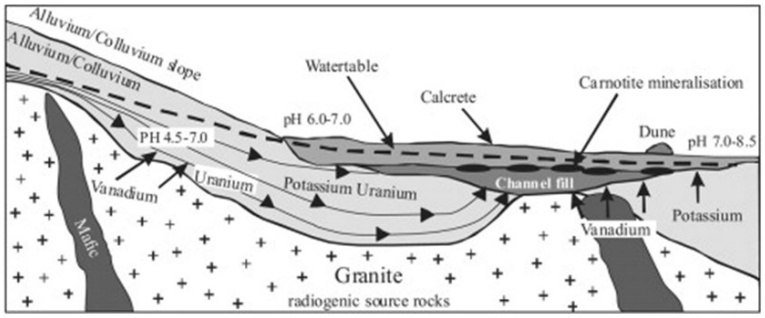


Figure 1-5 –Modèle idéal de la minéralisation de la calcrète d'uranium (Pownceby et al., 2013, adapté de Mann et Deutcher (1978) et Hou et al. (2007)).

Les minéralisations uranifères, s'inscrivant dans les paléochenaux décrits ci-avant, s'étendent depuis la surface jusqu'à 25 mètres de profondeur mais sont principalement présents sur les dix premiers mètres (Cunningham, 2008).

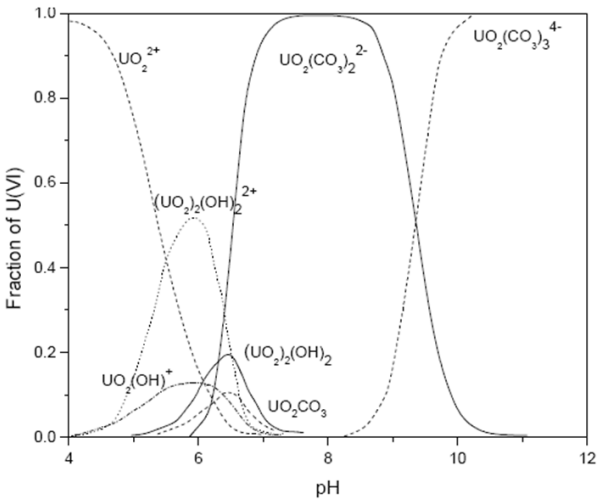


Figure 1-6 – Spéciation de l'ion $U(VI)O_2^{2+}$ en fonction du pH dans les eaux naturelles (Sodaye et al., 2009)

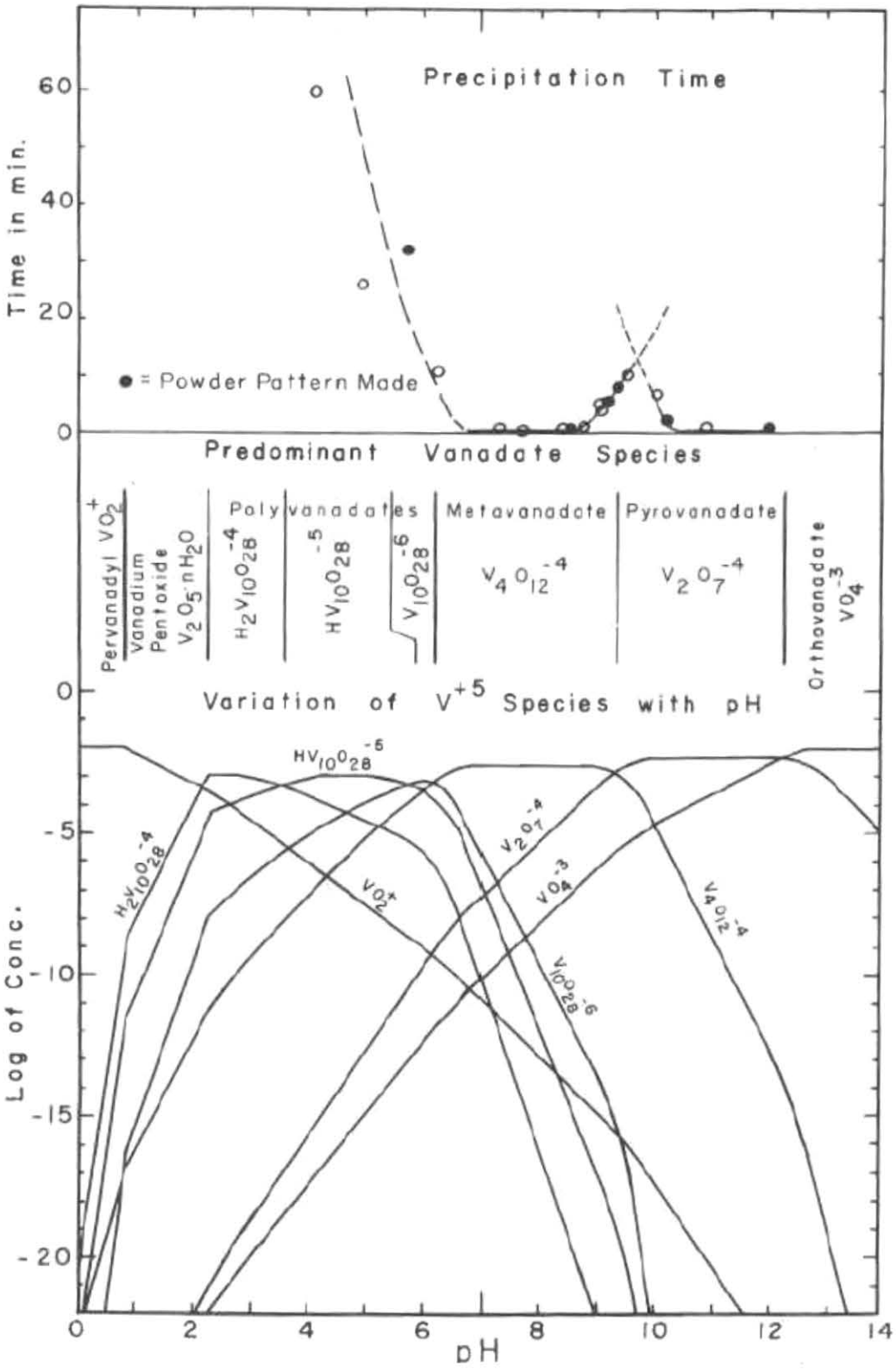


Figure 1-7 - Spéciation du Vanadium (V) en fonction du pH et mise en relation avec le taux de précipitation de la carnotite (Barton, 1958)

1.1.3.2. Minéralisations uranifères : processus

Dans ce type de formations géologiques telles qu'une calcrète ou gypscrète, la minéralisation uranifère est principalement portée par un vanadate d'uranium, la carnotite de formule $K_2(UO_2)_2$ $(VO_4)_2.3H_2O$, (Bowell, 2009, 2011 ; Cuney, 2000 ; Cunningham, 2008). D'autres phases minérales uranifères comme l'andersonite ($Na_2K_3UO_3(CO_3)_3(H_2O)_6$), la liebigite ($Ca_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{10}$), la rutherfordine ($UO_2CO_3$), la swartzite ($CaMgUO_2(CO_3)_3(H_2O)_{12}$), la tyuyamunite ($Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.5\text{-}8H_2O$) et la uranocalcarite [$Ca(UO_2)_3(CO_3)(OH)_6.6H_2O$] sont aussi présentes mais en plus faibles quantités.

La prédominance de la carnotite par rapport à d'autres phases minérales uranifères dans ces formations géologiques peut être expliquée par le fait que cette phase est la plus stable dans les conditions de formation décrites ci-après.

Suite à l'évaporation des eaux souterraines dans les chenaux, les conditions d'oxydo/réduction et de pH de ces eaux évoluent. Ce dernier se stabilise entre 6 et 8, provoquant la déstabilisation des complexes de carbonate d'uranyle et d'hydroxyde de vanadate formés à la suite de la solubilisation de l'uranium et du vanadium (cf. **Figures 1-6 et 1-7**). Ces complexes se dissocient pour former UO_2^{2+} et $V_4O_{12}^{4-}$ (métavanadate) lesquels, si l'évaporation permet une saturation en ces ions, s'associent pour former la carnotite suivant la formule en **Equation (I-1**) (Barton, 1958) :

$$4K^+ + 4UO_2^{2+} + V_4O_{12}^{4-} + 6H_2O \leftrightarrow 2K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot H_2O + 8H^+ \qquad \text{(I-1)}$$

Cependant, ce n'est pas la seule réaction de précipitation possible. De simples calculs, selon Barton, (1958), montrent que les seuls anions de vanadium de la forme $(H_{2n}V_mO_{3m+n})^{m-}$, incluant $H_2VO_4^-$, $H_2V_2O_7^{2-}$, $H_4V_2O_8^{2-}$, et d'autres formes peuvent intervenir dans la réaction de précipitation. Ces derniers ont leur maximum de concentration pour des pH compris entre 7 et 9,5, région du pH de stabilité des métavanadates.

La précipitation de l'uranium se localise dans la zone axiale des vallées, là où le toit de la nappe peut être soumis à une intense évaporation. Il se produit des précipitations de carbonates de calcium et de magnésium, de gypse auxquels se mêlent de la carnotite dans les zones de dépôts superficiels. De cette façon, les chenaux calcrétisés sont le signe d'anciens épisodes pluvieux précédant ces minéralisations (Cuney, 2000).

Les minéraux constituant la calcrète et la gypscrète sont détritiques en ce qui concernent les silicates sauf la palygorskite : quartz, microcline, albite, biotite, muscovite et sont issues de la calcrétisation en ce qui concerne la calcite, l'apatite, la fluorite et le gypse.

La composition minéralogique du minerai de Trekkopje, de la calcrète et d'un mélange de calcrète et gypscrète est plus détaillée ci-après**.** L'ensemble de ces minéraux constituent la gangue de ce minerai.

1.2. TYPES DE TECHNIQUES METALLURGIQUES ET MINERALURGIQUES POTENTIELLEMENT APPLICABLES A CE GISEMENT

1.2.1. Techniques de lixiviation de minerai d'Uranium

Conventionnellement la technique de récupération de l'uranium des minerais à forte ou faible teneur en uranium est réalisée par un traitement consistant à solubiliser cet élément, contenu dans les minéraux, en solution aqueuse par un procédé de lixiviation. Un traitement aval des solutions aqueuses obtenues contenant l'uranium solubilisé et également un grand nombre d'ions provenant de la lixiviation des minéraux de gangue du minerai suit la première étape de traitement. Il consiste à récupérer de façon préférentielle l'uranium des autres ions en solution par un procédé d'extraction liquide-liquide de l'uranium ou à l'aide de résines échangeuses d'ions.

Les procédés de lixiviation suivant sont potentiellement utilisable suivant le type de gisement d'uranium à traiter tels que :

- la lixiviation en milieu chlorhydrique,
- la lixiviation en milieu sulfurique sous pression (HPAL),
- la lixiviation en milieu sulfuro-fluoro-silicique,
- la lixiviation en milieu sulfuro-oxalique,
- la lixiviation en milieu sulfurique avec ajout de NaF,
- la lixiviation alcaline (Na_2CO_3-$NaHCO_3$),
- la lixiviation en milieu sulfurique à l'atmosphère suivie par une lixiviation à l'acide fluorhydrique,
- la lixiviation en milieu sulfurique à l'atmosphère suivie par une fusion à la soude et une reprise acide,
- la biolixiviation à l'aide d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Les deux procédés les plus communément utilisés sont la lixiviation acide (H_2SO_4, HCl et un oxydant type SO_2/O_2 ou présence d'ion ferrique Fe^{3+}) et la lixiviation alcaline (Na_2CO_3-$NaHCO_3$) (Abhilash et al., 2009). Le choix d'un des deux procédés se fait selon la minéralogie du gisement. Si le gisement contient une teneur importante en carbonates ou sulfates, la lixiviation alcaline est choisie (Merritt, 1971 ; Lunt et al., 2007). Ces deux types de minéraux sont de grand consommateur de réactif acide. Pour rendre l'exploitation de l'uranium économiquement viable, la lixiviation alcaline est préférée pour ce type de gisement. La lixiviation acide est généralement celle utilisée puisque la cinétique de dissolution des éléments est plus rapide et les particules grossières sont plus facilement lixiviées (Lunt et al., 2007, Youlton et Kinnaird, 2013).

1.2.1.1. La lixiviation acide

Les **Equations I-2 à I-8** décrivent la dissolution de l'uranium par lixiviation acide à l'aide de H_2SO_4, acide le plus communément utilisé (Shakir et al., 1992 ; Ding et al., 2013).

$$UO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2OH^- \quad \text{(I-2)}$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad \text{(I-3)}$$

$$UO_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} \quad \text{(I-4)}$$

$$UO_3 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O \quad \text{(I-5)}$$

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2SO_4 \quad \text{(I-6)}$$

$$UO_2SO_4 + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_2^{2-} \quad \text{(I-7)}$$

$$UO_2(SO_4)_2^{2-} + SO_4^{2-} \rightarrow UO_2(SO_4)_3^{4-} \quad \text{(I-8)}$$

La présence de minéraux de fer dans le minerai est à l'origine de la présence d'ions ferriques en solution après lixiviation, lesquels sont de très bons oxydants de l'uranium. Généralement, dans un gisement d'uraninite 50 % de l'uranium est sous forme U(VI) (ion uranyle soluble) et 50 % de l'uranium sous forme réduite U(IV), forme ionique insoluble dans l'eau (Avvaru et al., 2008). Les ions ferriques permettent une oxydation de ces ions U(IV) sans ajout d'oxydant type SO_2/O_2 (Lottering et al., 2008).

La nature électrochimique du procédé de lixiviation est confiné dans une fenêtre spécifique de pH et Eh. Dans le système sulfates, U^{6+} existe comme $UO_2(SO_4)_n^{2n-2}$ et pas sous la forme UO_2^{2+} (Hayes, 2003).

Dans le cas de la carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.3H_2O$), la forme de l'uranium est sous forme oxydé, ions uranyl hexavalents, UO_2^{2+} (Eckstrand et al., 1995). On peut proposer la réaction de la carnotite en milieu acide (cf. **Equation I-9)** L'ion UO_2^{2+} réagit avec les ions sulfates pour former au final un complexe $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ (cf. **Equation I-8**).

$$K_2(UO_2)(VO_4)_2 \cdot 3H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + 2UO_2^{2+} + V_2O_8^{6-} + 2H^+ + SO_4^{2-} + 3H_2O \quad \text{(I-9)}$$

1.2.1.2. La lixiviation alcaline

La lixiviation alcaline fait intervenir généralement la combinaison de deux réactifs : Na_2CO_3 et $NaHCO_3$, lesquels sont les réactifs les plus communs utilisés en industrie (Sreenivas et al., 2013). Les réactions de dissolution de l'uranium sont reportées dans les **Equations I-10 à I-13**.

Oxydation de l'ion U^{4+} en U^{6+}

$$2UO_2 + O_2 \leftrightarrow 2UO_3 \quad \text{(I-10)}$$

Dissolution et complexation de l'ion U^{6+} avec les ions carbonates

$$2UO_3 + 2Na_2CO_3 + 4NaHCO_3 \rightarrow 2Na_4UO_2(CO_3)_3 + 2H_2O \quad \text{(I-11)}$$

Prévention de la re-précipitation de l'uranium dissous lors de la réaction avec du bicarbonate de sodium

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3 + 2NaOH \quad \text{(I-12)}$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad \text{(I-13)}$$

L'ion U^{6+} se complexe avec CO_3^{2-} se trouvant dans la phase aqueuse pour former des ions carbonates d'uranyle. Ces complexes varient selon le pH. Pendant que les complexes neutres sont prédominants à des pH compris entre 5 et 6,5, les espèces divalentes – $[UO_2(CO_3)_3]^{2-}$ sont présentes entre pH 6,5 et 7,6. Pour des pH compris entre 7,6 et 12, l'espèce prédominante est $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ (El-Nadi, 2005 ; Sreenivas et al., 2013).

Le réactif $NaHCO_3$ est ajouté dans le circuit de lixiviation afin de neutraliser NaOH formé à partir de la réaction de formation de $Na_4UO_2(CO_3)_3$ (cf. **Equation I-12**).

1.2.1.3. Fabrication du yellow cake

L'uranium récupéré est ensuite traité afin de produire un yellow cake. Dans le cas de lixiviation acide le yellow cake peut être sous forme d'ammonium diuranate, de magnésium diuranate ou de peroxyde d'uranium (Himsley, 1980 ; Litz et Coleman, 1980). Dans le cas de lixiviation alcaline du minerai, le yellow cake est sous forme de sodium diuranate. Ce produit n'est pas suffisamment pur pour être commercialisé. Plusieurs étapes de purification sont réalisées pour enlever le vanadium du produit obtenu et sera reconvertit en diuranate d'ammonium ou de peroxyde d'uranium (cf. **Equations I-17** et **I-18**).

Les **Equations I-14, I-15 et I-16** illustrent les réactions de précipitation de ces différents yellow cake. Le yellow cake produit à partir de peroxyde d'hydrogène contient le moins d'impuretés, le vanadium, le molybdène et les phosphates ne précipitent pas lors d'ajout de peroxyde d'hydrogène et restent en solution aqueuse.

Diuranate d'ammonium

$$2UO_2(SO_4)_3^{4-} + 6NH_3 \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4SO_4^{2-} \quad \text{(I-14)}$$

Peroxide d'uranium

$$UO_2(SO_4)_3^{4-} + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O + 3SO_4^{2-} + 2H^+ \quad \text{(I-15)}$$

Diuranate de sodium

$$2UO_2(CO_3)_3^{4-} + 14NaOH \rightarrow Na_2U_2O_7 + 6Na_2CO_3 + 8OH^- + 3H_2O \quad \text{(I-16)}$$

Suppression du vanadium par grillage

$$Na_2U_2O_7 + NaVO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2U_2O_7 + VO_3^- + CO_3^{2-} + 3Na^+ \quad \text{(I-17)}$$

Suppression du sodium par métathèse

$$Na_2U_2O_7 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 2Na^+ + SO_4^{2-} \quad \text{(I-18)}$$

Le diuranate d'ammonium ou le peroxyde d'uranium est ensuite filtré et séché afin d'obtenir un solide de 100 % de U_3O_8.

1.2.1.4. Procédés industriels de lixiviation

Divers procédés peuvent être employés en lixiviation tels que :

- la lixiviation en tas (procédé pouvant être utilisé dans le cas de la mine de Trekkopje)
- la lixiviation en réacteur
- la lixiviation in situ

La lixiviation en tas est réalisée sur un tas de minerai préalablement broyé, tamisé. Ce tas est déposé sur une couche imperméable, évitant toute contamination du sol et sous-sol par les jus de lixiviation. Une étape d'imprégnation du minerai est préalablement effectuée avant sa mise en tas.

Lorsque le tas est construit, la mise en percolation de la solution de lixiviation est réalisée. Les jus riches en uranium sont récoltés en périphérie du tas. Ces jus sont ensuite traités afin d'obtenir en bout de traitement le yellow-cake.

1.2.2. Lixiviation et problèmes liés à la minéralogie des gisements d'uranium

Comme il en a été discuté brièvement auparavant, le type de minéraux constituant la gangue détermine le type de procédé de lixiviation. Dans le cas du minerai de Trekkopje, la présence en forte teneur de la calcite pourrait obliger la lixiviation alcaline.

En effet, la calcite est un grand consommateur de réactif H_2SO_4 ou HCl (Merritt, 1971). D'après la réaction en **Equation I-19**, la calcite au contact de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique forme du dioxyde de carbone.

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Ca^{2+} + CO_{2(g)} + SO_4^{2-} + H_2O \qquad \text{(I-19)}$$

La formation de ce gaz déplace l'équilibre de la réaction vers la droite et augmente donc la consommation en acide.

De plus, les minéraux de type phyllosilicates sont reconnus comme de grands consommateurs de réactifs acides (Lottering et al., 2008) mais approvisionnent de façon bénéfique le procédé hydrométallurgique en ions ferriques, permettant l'oxydation de l'uranium sous forme VI.

Cependant, pour des lixiviations acides opérées à de pH inférieurs à 1, et à des températures élevées, la présence de ces types de minéraux dans la composition minéralogique amène à la formation d'un gel visqueux attribué à une polycondensation des ions Si(IV) provenant de la lixiviation (Haque et Lalibete, 1987 ; Bodas, 1996 ; Macnaughton et al., 2000 ; Nosrati et al., 2009 ; Tan et al., 2009 ; Nosrati et al., 2011 ; Nosrati et al., 2012).

Pour permettre l'exploitation de façon économique de ce gisement, une lixiviation alcaline pourrait être requise. Cependant, la présence de gypse dans ce minerai peut exclure ce

procédé de lixiviation (IAEA, 1990). En effet, ce dernier réagit avec les réactifs alcalins pour former du carbonate de calcium et des sulfates de sodium en solution (cf. **Equation I-20**). Une grande consommation en réactif alcalin est requise lors de la présence de gypse dans le minerai (DiFeo et al., 2004).

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4 \quad \text{(I-20)}$$

Dans le cas de lixiviation alcaline, les minéraux silicatés tels que le quartz, le microcline et l'albite pouvant être en grande quantité dans le minerai sont des consommateurs de réactifs de lixiviation et se dissolvent seulement sous des conditions de lixiviation agressive à haute température et pression (cf. **Equations I-21**). Ceci est un plus pour cette technique car en solution, en fin de procédé de lixiviation, les espèces provenant de la dissolution de ces silicates ne sont pas en grande quantité. La dissolution de l'orthose et de l'albite amène à la formation des espèces suivantes : Na_2SiO_3 et $NaAlO_3$.

$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2NaHCO_3 \quad \text{(I-21)}$$

Les silicates ne sont pas des minéraux gênant la lixiviation alcaline des minéraux du calcium. La présence de la palygorskite en teneur allant jusqu'à 10 % pourrait augmenter de façon conséquente la consommation en réactif de lixiviation du fait de sa structure et de sa porosité (cf. **Chapitre 2**).

D'après la littérature, la lixiviation alcaline sur le minerai de Trekkopje pourrait être applicable. Cependant, le choix du procédé hydrométallurgique ne pourra être réalisé que si des études de la composition minéralogique, des associations minérales au sein du minerai de Trekkopje et de la maille de libération du minéral porteur de l'uranium sont accomplies.

1.2.3. Position du problème et approche méthodologique : proposition des procédés de séparation minérale proposés en amont de la lixiviation

Avant toutes recherches bibliographiques sur le type de séparation à effectuer, une étude bibliographie sur la composition minéralogique et des associations minérales a été réalisée. Les **Tableaux 1-1 et 1-2** illustrent les compositions moyennes de la calcrète du minerai de Trekkopke et des associations minérales issues de l'étude bibliographique.

En regard des **Tableaux 1-1 et 1-2**, la minéralogie de la calcrète de Trekkopje est complexe du fait de la présence de minéraux calciques en grande proportion (calcite entre 30 et 15 %, gypse entre 4,78 et 0,01 %) mais également de celle de tectosilicates (70 à 40 %) et de palygorskite (comprise entre 15 et 5 %), cette dernière étant associée à 45 % de la totalité de la carnotite présente dans le minerai, laquelle comporte une teneur faible (en moyenne 100 ppm).

D'après les renseignements ci-dessus, la lixiviation alcaline en tas pourrait être envisageable cependant du fait de la complexité minéralogique et texturale de ce minerai, il a

été envisagé de réaliser une étude de séparation minéralurgique en amont du procédé industriel de lixiviation. Ceci permettra également de réduire considérablement le tonnage, partie également coûteuse et donc de rendre ce gisement plus économiquement exploitable. Cependant pour appréhender les divers comportements de séparation des minéraux, une étude complémentaire minéralogique, texturale est proposée avant de tester ces trois hypothèses sur le procédé. Les résultats sont reportés dans le **Chapitre 4**. La littérature disponible et des informations techniques provenant de la société ne sont pas suffisantes pour conclure à un type de séparation minérale.

Minéraux	Moyenne (%)	Maxima (%)	Minima (%)
quartz	38,40 %	41,66 %	31,40 %
calcite	24,44 %	30,92 %	13,99 %
feldspath K	22,74 %	27,75 %	17,54 %
palygorskite	9,41 %	14,28 %	5,44 %
albite	7,24 %	9,52 %	4,43 %
gypse	1,89 %	4,78 %	0,01 %
goethite	0,86 %	1,74 %	0,55 %
muscovite/biotite	0,69 %	0,85 %	0,40 %
ilménite	0,22 %	0,72 %	0,06 %
apatite	0,17 %	2,00 %	0,01 %
carnotite	0,04 %	0,124 %	0,003 %
autres	0,09 %	0,26 %	0,02 %

Tableau 1-1- Composition moyenne minéralogique du minerai de Trekkopje (calcrète), modifié, d'après Coetzee et Theron, (2007)

Taux d'association moyen entre la carnotite et les minéraux de gangue		
Phyllosilicates	Palygorskite	45.18%
	Biotite	5.01%
	Muscovite	1.93%
Silicates	Quartz	1.68%
	Feldspath-K	5.85%
	Albite	0.81%
Carbonate	Calcite	5.74%
Sulfate	Gypse	2.30%
Phosphate / oxyde	Autres	5.43%
Résine	**Carnotite (libre)**	**26.07%**

Tableau 1-2 – Taux d'association moyen de la carnotite avec les minéraux de gangue, calcrète broyée à -1mm, minerai de Trekkopje, modifié d'après Coetzee et Theron, (2007).

En conclusion de cette étude bibliographique (cf. **Tableaux 1-1 et 1-2**), trois types de séparation, en début d'étude ont été proposées dans la thèse. Les **Figures 1-8, 1-9 et 1-10** résument le type de séparations proposées.

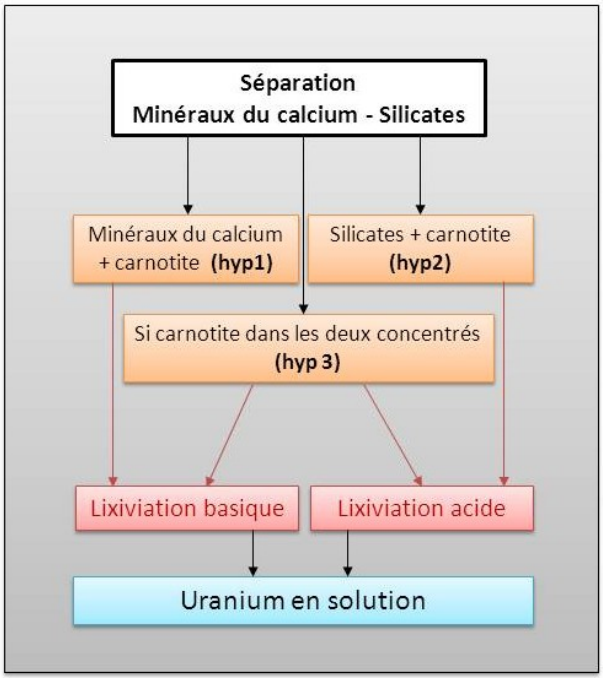


Figure 1-8 - Proposition 1 : séparation des minéraux du calcium, des silicates

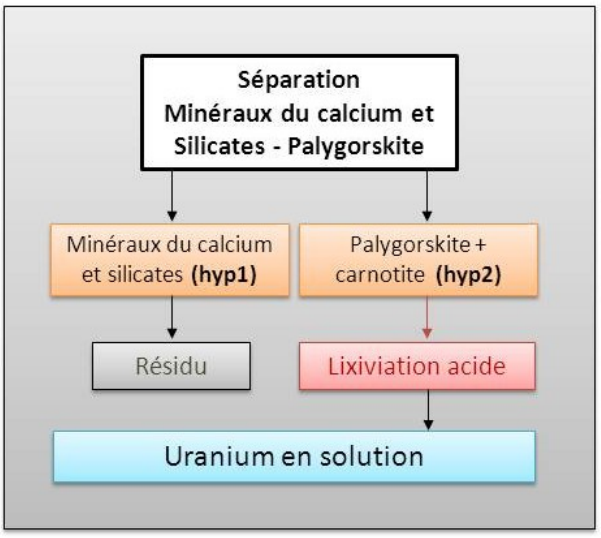


Figure 1-9 - Proposition 2 : séparation des minéraux du calcium + silicate de la carnotite et de la palygorskite

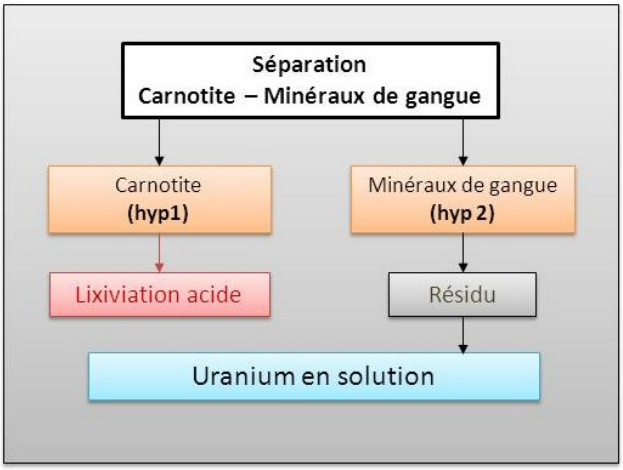


Figure 1-10 - Proposition 3 : séparation de la carnotite de l'ensemble des minéraux de gangue

Dans le cas de la **Proposition 1** (séparation des minéraux calciques des minéraux silicatés), si la carnotite se retrouve dans le concentré de minéraux calciques, une lixiviation alcaline pourrait être envisagée sur ce concentré tout en sachant qu'il faudra séparer le gypse des autres minéraux calciques. Dans le cas où la carnotite se retrouve dans le concentré de silicates et phyllosilicates, une lixiviation acide, procédé hydrométallurgique, le moins couteux, devrait être appliquée. Il est cependant possible qu'une partie de la carnotite se retrouve dans les deux concentrés. Si c'est le cas, il serait intéressant de réaliser les deux types de lixiviation pour ne pas perdre de l'uranium.

Dans le cas d'une séparation de la palygorskite et de la carnotite des autres minéraux de gangue ou de la proposition de séparation 2 (cf. **Figures 1-9 et 1-10**), une lixiviation acide serait adéquate comme traitement aval.

La flottation directe de la carnotite ne pourra être réalisée que si la carnotite est totalement libérée dans le minerai. C'est pourquoi, une étude de la texture des minéraux a été effectuée dans cette étude (cf. **Chapitre 4**).

Plusieurs méthodes de concentration d'uranium sont connues, incluant le triage du minerai par tri radiométrique utilisé à Rössing en Namibie (Lunt et al., 2007), gravimétrique (Lunt et al., 2007), tri par densité (séparation en milieu dense) et la flottation de minéraux d'uranium à haute teneur dans un minerai (Handley 1949, Petrovitch 1976, 1978).

Dans le cas de la valorisation par procédé minéralurgique du minerai de Trekkopje à faible teneur en uranium, seule la flottation est un procédé envisageable. En effet, 95 % de la carnotite a une taille inférieure à 70 µm (d_{95}carnotite = 70 µm) et 60 % de cette dernière a une taille inférieure à 30 µm (d_{60}carnotite =30 µm) (Coetzee et Theron 2007). Ces carnotites sont principalement associées à la palygorskite à 45 % pour un broyage à -1mm (cf. **Chapitre 4**) et ce sont des argiles très facilement dispersibles (Neaman et al., 1999) et parfois de tailles micrométriques (cf. **Chapitre 2**, **Paragraphe 2.2.3.1**).

Si le procédé de séparation est tourné dans la volonté de séparer les minéraux de gangue entre eux, seule la flottation est envisageable dans le sens où aucun minéral n'est magnétique et tous présentent des densités minérales très proches (entre 2.5 et 2.8). Un tri gravimétrique pourrait être éventuellement envisagé mais des études de distribution granulométriques des minéraux de gangue devraient être réalisées pour conclure (cf. **Chapitre 4**).

1.3. FLOTTATION DIRECTE DES MINERAUX DE TYPE CARNOTITE

Aucune publication ne relate l'application de la flottation de la carnotite sur ce gisement (calcrète ou gypscrète) mais seulement sur des gisements similaires. Par conséquent, la recherche bibliographique s'est tournée sur les conditions de flottation des carnotites ou des minéraux ayant potentiellement le même comportement de flottation de cette dernière et celles des minéraux de gangue.

1.3.1. Etudes préliminaires sur la flottation directe de la carnotite

Divers auteurs reportent la possibilité de séparer la carnotite de minéraux de gangue soit proches de ceux du minerai de Trekkopje, soit différents des minéraux de Trekkopje mais ayant des propriétés de surfaces similaires aux minéraux de gangue cités ci-avant.

D'après Handley, 1949, la séparation de la carnotite (teneur U_3O_8 0,23 % et V_2O_5 1,45 %) par flottation d'un minerai à matrice carbonatée et contenant des minéraux de gangue silicatés (Uravan, Colorado, Etats-Unis) a été réalisée obtenant un rendement de flottation de ce vanadate d'uranium de 83,3 % après une étape de flottation et l'ajout des fines deschlammées préalablement à l'étape de flottation. La pulpe (30 % de solide broyé à sec à -10 mesh et deschlammé puis broyé en humide à -150 mesh) est conditionnée pendant 20 min à pH 8,7 à 25°C avec un mélange de collecteurs et de déprimants décris dans le **Tableau 1-3**. Il est seulement important de noter que la quantité de collecteur cationique (amine aliphatique) doit représenter 3 à 8 % poids de collecteur anionique (acide gras). Le ratio 1:20 ou 1:25 entre l'amine et l'acide gras est considéré comme optimal.

Les minéraux silicatés ainsi que les minéraux carbonatés (ou minéraux du calcium) sont déprimés avec ajout de silicate de sodium pour lequel le ratio entre SiO_2 et Na_2O est à 3,2. La soude est le régulateur de pH utilisé. Le mode d'adsorption du silicate de sodium sur la surface minérale des minéraux du calcium et des silicates est reporté au **Chapitre 2.**

Le broyage en humide du minerai permettant la libération de la carnotite sans produire beaucoup de fines est la condition essentielle à l'obtention d'une aussi grande récupération de la carnotite dans ces conditions.

Collecteurs	Consommation
Huile de ricin émulsifié	0,55 kg/t
Indusoil (mélange d'acide gras et résines acides)	1,364 kg/t
Huile de castor sulfonatée	0,44 kg/t
« lorol » amine émulsifiée (mélange d'amine aliphatique C>8)	0,066 kg/t
Fuel	0,99 kg/t
Déprimants	
Silicate de sodium	3,3 kg/t à 40 %
Soude	11 kg/t

Tableau 1-3 – Collecteurs et déprimants employés pour la flottation sélective de la carnotite (Handley, 1949)

Le concentré et le résidu ont été analysés et comportent 0,57 % et 0,057 % d' U_3O_8 respectivement. Ce procédé semble fonctionner pour un type de minerai assez semblable à celui de Trekkopje. Comme il a été précisé ultérieurement la libération de la carnotite est essentielle pour réaliser cette concentration par flottation. Les études de caractérisation (**Chapitre 4**) préciseront si ce procédé pourrait être envisageable. Il faut seulement considérer que le grand nombre de réactifs utilisés pour obtenir ce résultat est pour une application à l'échelle industrielle assez complexe au point de vue technique et également au point de vue économique.

D'après Petrovitch, 1975, d'autres réactifs tels que des aryl-hydroxaldimines ou de l'acide méthyl iminocrésolcrésilique pourraient être employés pour flotter directement la carnotite d'un minerai silicaté (phyllosilicates de type micas (biotite ou muscovite) et aluminosilicates). Cependant, ce sont des réactifs qui ne sont pas actuellement commercialisés. Les utiliser impliquerait un coût élevé.

Une dernière piste pour permettre la flottation directe de la carnotite a été soulevée par Petrovitch, 1976 (rendement de 88 % de l'uranium). Il préconise l'oxydation des surfaces des carnotites libres du minerai, préalablement concassé, broyé et classifié entre 80 et 120 mesh. Ce phénomène est possible par l'utilisation d'une molécule chimique comportant un groupement $–NH_2$ tel que de l'acétamide en présence d'acide hypochloreux ou hypochlorite et NaClO. C'est une méthode envisageable mais impliquant également de nombreuses étapes de préparation des surfaces et impliquant un nombre conséquent de réactifs.

D'autres réactifs, développés actuellement, permettant la séparation de minéraux de terres rares, de niobium et de tantale, ayant des propriétés chimiques similaires à celles du vanadium et de l'uranium, devraient être susceptibles de permettre la flottation de la carnotite. Le **Paragraphe** suivant explique les conditions de flottation de ces minéraux par rapport à des minéraux de gangue similaires à ceux constituant le minerai étudié.

1.3.2. Etude de flottation des minéraux contenant des métaux de transition et lanthanides

1.3.2.1. Collecteur chélatant: hydroxamate

De nombreuses recherches ont été effectuées sur la flottation sélective des minéraux du fer, du cuivre, du tantale, du niobium et des terres rares à l'aide d'alkylhydroxamate. Il a été mis en évidence que ce réactif est efficace dans des pH proches de la neutralité à basique (8-9) pour la séparation sélective de ces minéraux par flottation (Peterson et al., 1965 ; Gorlovskii et al., 1968 ; Bogdanov et al., 1973; Evrard et al., 1975; Fuerstenau et al., 1982 ; Ni et al., 2012). Fuerstenau et al. (1967, 1970) ont reporté l'efficacité de l'hydroxamate sur la flottation sélective des minéraux du fer : 95 % de l'hématite est flottée en utilisant 2.10^{-4} M d'alkyl hydroxamate de potassium à pH 9.

D'après Miller et al., 2002, l'adsorption des alkyls hydroxamates se réalise par chélation (chemisorption) sur les cations hydroxylés ou directement sur ces cations (Fuerstenau et al., 1967) des minéraux contenant des métaux de transition tels que Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+} et des lanthanides tels que Ce^{3+} (cf. **Chapitre 2**).

La constante de stabilité de ces chélates métalliques M-AHA varie en fonction du type de cations des métaux de transition, lanthanides ou des alcalino-terreux. Le **Tableau 1-4** reporte ces constantes de stabilité pour une température de 20°C.

Cation	H^+	Ca^{2+}	Fe^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Yb^{3+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
log K	9,35	2,4	4,8	5,16	5,45	5,96	6,1	6,52	6,61	7,95	11,42

Tableau 1-4 – Constantes de stabilité des hydroxamates métalliques (Miller et al., 2002)

Le **Tableau 1-4** démontre la possibilité d'adsorption des alkyl hydroxamates sur les minéraux du calcium, même si la constante de stabilité du complexe Ca-AHA est la plus faible. D'après Pradip et Fuerstenau, 1983, 1985, la sélectivité d'adsorption de l'octylhydroxamate est plus prononcée pour des minéraux porteurs de terre rares tels que la bastnaésite (minéral de cérium) que pour la calcite et la barite, à pH 8-9, à concentration en collecteur égale. Dans ces conditions, la bastnaésite est récupérée à 80 % alors que la calcite et la barite à 25 et 30 % respectivement.

Chen et al, 2005, ont prouvé qu'un minéral de calcium magnésien, la dolomite et la colombite ont les mêmes comportements de flottation à pH 6-8 pour des concentrations inférieures à 100 mg/L. La calcite est un minéral qui flotte en présence de 100 mg/L d'acide benzohydroxamique entre pH 8-9.

Dans certaines conditions, les phyllosilicates (la muscovite, Shubov et al., 1990 ; utilisation de IM 50 10-15 g/t à pH basique) flottent après adsorption d'alkyl hydroxamate à leur surface. D'après Whu et Zhu, 2006, contrairement à ce qui a été émis par Ni et al., 2012, le quartz ne flotte pas en utilisant 100 mg/L d'acide hydroxamique à tous pH.

Sodaye et al., 2009 et Rao et al., 2006, relatent la possibilité d'adsorber l'uranium sous forme de complexe $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ sur des polymères comprenant deux groupes fonctionnels d'acide hydroxamique.

De plus, de nombreuses recherches ont été effectuées sur la complexation de l'ion UO_2^{2+} avec des acides hydroxamiques par extraction liquide-liquide (May et al., 1998 ; Casellato et al., 1984 ; Al-Jarrah et al., 1981 ; Maggio et al., 1966). En définitive, les acides hydroxamiques sont de très forts complexants des actinides dans les conditions d'extraction liquide-liquide.

De plus, d'après Bogdanov et al., 1973, la constante de stabilité du complexe vanadium-acide hydroxamique est proche de celle des cations des métaux de transition. Il est donc envisageable de penser que ce réactif peut s'adsorber également sur les sites de l'uranium de la surface minérale de la carnotite.

Compte tenu de la minéralogie du minerai de Trekkopje (cf. **Chapitre 2**) et malgré les résultats obtenus sur divers types de minéraux de gangue tels que les minéraux de calcium, silicates et phyllosilicates, un axe de recherche en début de cette étude a été émis concernant la possible flottation sélective de la carnotite en jouant sur les paramètres de flottation tels que le pH et la concentration en collecteur.

1.3.2.2. Collecteur comportant les groupements fonctionnels du phosphore

a. acide alkyl phosphonique

Ce réactif est bien connu pour former des liaisons covalentes avec les éléments composants les métaux de transitions, tout comme le réactif présenté précédemment. Les acides phosphoniques sont communément utilisés pour valoriser des minerais contenant des minéraux de terre rare, de niobium ou de tantale comme la fersmite (Ca, Ce, Na)(Nb, Ta, $Ti)_2(O,OH,F)_6$ et le pyrochlore ($(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH-F)$) et de métaux de transition comme la cassitérite SnO_2 par flottation à des pH inférieurs à 5 (Collins et al., 1968 ; Zheng et al., 1997; Ren et al., 2004; Chen et al., 2005).

D'après Ni et al., 2012, la séparation du quartz des pyrochlores est possible à pH 4 et 7 en utilisant 30 mg/L et 50 mg/L d'acide diphosphonique respectivement. La séparation entre les deux espèces minérales est plus nette à pH acide. Dans ces conditions, la calcite n'est pas séparée du pyrochlore.

Le mécanisme d'adsorption des acides phosphoniques sur les minéraux précités est de type chemisorption (Ren et al., 2004). Ceci est expliqué en détail au **Chapitre 2**.

Puisque les propriétés des éléments des métaux de transition, des terres rares, sont presque similaires à celle du vanadium et de l'uranium, ce type de réactif a été choisi pour

permettre la flottation de la carnotite malgré le fait que dans certaines conditions la calcite et les minéraux du calcium flottent.

b. Collecteur : alkyl phosphorique ester et dialkyl phosphorique ester

Les alkyls esters phosphoriques et les dialkyls diesters phosphoriques sont connus pour être des réactifs permettant la flottation des minéraux du titane comme la pérovskite, ilménite et rutile mais non sélectifs par rapport aux minéraux de gangue de type minéraux du calcium (Bulatovic, 1999 ; Fu et al. 2005). Le **Tableau 1-5** reporte les configurations électroniques du titane, du vanadium et de l'uranium.

élément	Numéro atomique	Configuration électronique
titane	22	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$
vanadium	23	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$
uranium	92	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$

Tableau 1-5 - Configurations électroniques du titane, du vanadium et de l'uranium

Compte tenu du fait que le titane a une configuration électronique quasi-similaire à celle du vanadium, il est tout à fait probable que ce type de réactif s'adsorbe à la surface des sites d'uranium et permette la flottation de particules de carnotite. Cependant, suivant la réserve quant à la possible flottation de la calcite avec ce type de réactif en même temps que le minéral valorisable, il est important de chercher les conditions optimales de séparation de la carnotite et les minéraux du calcium.

Un réactif, le D2EHPA, di-2-éthylhexylphosphorique acide pourrait être intéressant pour la flottation directe de la carnotite. En effet, ce dernier est usuellement employé pour réaliser des extractions d'ions de métaux de transition tels que les terres rares (Preston et al., 1996; Morais et al., 2004), d'ion uranyle (Singh et al., 2005), d'ion vanadate (Biswak et Mondal, 2002; Biswak et al., 2004), zinc, cobalt et nickel (Cheng, 2000; Sole et al., 2005; Darvishi et al., 2005; Pereira et al., 2007; Darvishi et al., 2007), cuivre (Forrest and Hugues, 1978; Owuzu, 1998), (cf. **Chapitre 2**).

Ce réactif n'est pas utilisé pour la flottation des minéraux contenant les métaux de transition. Il a été testé seulement par Das et al., 2003, pour flotter sélectivement les oxydes de fer tels que l'hématite. Il est possible de flotter cette dernière à pH 4,5 utilisant 200 g/t de D2EHPA. Le mode d'adsorption de ce réactif sur la surface minérale n'est pas encore actuellement connu mais il est probable que son adsorption soit de type chélation (cf. **Chapitre 2**).

Tout comme il en a été discuté concernant les réactifs précités, il est très probable que le D2EHPA puisse s'adsorber sur les sites de l'uranium ou du vanadium de la carnotite et flotter cette dernière. Il y a cependant une réserve émise quant à la flottation directe de la

carnotite par ce réactif, compte tenu du fait que la calcite est en grande proportion dans ce minerai et qu'il est également très probable que ce réactif s'adsorbe sur les sites Ca^{2+} ou les sites du calcium hydroxylés des minéraux du calcium, formes des cations à la surface minérale suivant le pH de la solution. En effet, Pereira et al. (2007) ont démontré que ce réactif peut extraire les ions Ca^{2+} de solution aqueuse en solution organique.

1.3.2.3. Collecteur : sulfosuccinamate

Le sulfosuccinamate est un réactif de flottation souvent utilisé pour valoriser des minerais contenant de nombreux minéraux porteurs de métaux de transition tels que la cassitérite, SnO_2, l'hématite, Fe_2O_3, la galène, PbS, la cérusite, $PbCO_3$, l'anglésite, $PbSO_4$, la sphalérite, ZnS et la chalcocite, Cu_2S, (Arbiter, 1969), à des pH compris entre 2 et 10 (Filippov et Houot, 1997). Il a été également démontré que les minéraux du calcium tels que la calcite, l'apatite, la fluorite et le gypse ont pu être valorisés à partir de minerais silicatés, en utilisant du tétrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadécylsulfosuccinamate, le pH n'étant pas indiqué (Day et Hartjens, 1974). Le mode d'adsorption de ce réactif peut être de deux types soit électrostatique soit moléculaire avec les groupements positifs de la surface des minéraux dans le cas d'un pH supérieur au logarithme de la constante d'acidité du couple R-COOH/R-COO^-, ou de type moléculaire dans le cas inverse (cf. **Chapitre 2**). Elle pourra s'accompagner par la précipitation de sels formés en solution sur la surface minérale, à partir de la combinaison des fonctions carboxyliques de cette molécule et des ions en solution.

Tout comme l'ensemble des réactifs décrits auparavant, potentiellement susceptibles de s'adsorber sur la surface de la carnotite, une réserve est émise quant à la flottation directe de la carnotite du fait de la présence en forte teneur de minéraux du calcium et l'éventuelle libération de la carnotite.

1.3.3. Conclusion

Certains auteurs ont émis la possibilité de séparer sélectivement la carnotite de minéraux de gangue, minéraux du calcium et silicates. Cependant, les conditions de flottation sont assez complexes et au point de vue industrielle ne sont pas économiquement intéressants.

Divers types de réactifs susceptibles de flotter la carnotite ont été alors proposés en début d'étude tels que les alkyl hydroxamates, les alkyls esters ou diesters phosphoriques. Il y a cependant une réserve commune émise pour ces réactifs compte tenu du fait que les minéraux du calcium sont en grande proportion dans le minerai de Trekkopje, et que ces réactifs sont susceptibles de s'adsorber sur la surface de ces minéraux. Le **Tableau 1-4** réfère des constantes de stabilité de ces réactifs avec les ions Ca^{2+}. Les tests de flottation sur le minerai permettront d'affirmer ou d'infirmer cette réserve.

1.4. FLOTTATION DES MINERAUX DE GANGUE

Suivant les propositions 1 et 2 (cf. **Figures 1-8 et 1-9**), deux types de séparation de minéraux de gangue pour faciliter le processus de lixiviation de l'uranium ont été émis. La première concerne la séparation des minéraux du calcium des silicates et la deuxième concerne la séparation des minéraux du calcium et silicates de la palygorskite. Cette séparation réalisée permettra d'abaisser de façon conséquente la masse totale de minerai à traiter hydrométallurgiquement et donc d'abaisser les coûts de production.

La présence de minéraux d'argile tels que les smectites ou palygorskites augmente de façon conséquente la consommation en réactifs de lixiviation (cf. **Paragraphe 1.2.2**).

De plus, la présence de gypse dans le minerai de Trekkopje à forte teneur (de l'ordre de 10 %), dans la roche gypscrète, limite l'application d'une lixiviation alcaline pour récupérer l'uranium (Bowell et al., 2001). Une séparation des minéraux du calcium entre calcite, apatite et fluorite du gypse serait essentielle. De plus, d'après Pol'kin, 1987, une séparation des minéraux du calcium des autres minéraux de gangue, permettrait de façon conséquente un abaissement de la consommation en réactifs de lixiviation acide.

Trois propositions de séparation des minéraux de gangue sont décrites dans cette partie :

- la séparation entre différents type de silicates,
- la séparation entre silicates et minéraux du calcium,
- la séparation entre minéraux du calcium

1.4.1. Proposition de séparation silicate/silicate/phyllosilicate

Dans le cadre de cette étude, au niveau de la séparation des minéraux silicatés, la séparation des tectosilicates des phyllosilicates (palygorskite, particulièrement, mais également de la muscovite et de la biotite) serait intéressante du fait de l'influence de ces minéraux sur la gélation des jus de lixiviation acide et de leur influence sur la consommation de réactif hydrométallurgique. Les silicates sont flottés par les collecteurs cationiques, essentiellement des amines, dont l'adsorption se fait par le phénomène électrostatique. La charge de la surface et, par conséquent, le potentiel zêta, devient alors le paramètre principal qui détermine l'efficacité de l'adsorption, d'hydrophobation de la surface et de flottation.

Le point isoélectrique ou PIE de ces derniers est le point pour lequel le potentiel zêta du minéral est nul. De nombreux auteurs ont étudiés le potentiel zêta des silicates. Ce dernier pour les silicates est négatif pour des pH supérieurs à 1-2 en général avec certaines variations suivant le type de silicates étudiés, tectosilicates ou phyllosilicates. Les phyllosilicates tels que la muscovite et la biotite ont un point isoélectrique se trouvant aux alentours de pH 2 -3 suivant le type d'électrolytes utilisés (Nishimura et al., 1992 ; Xu et al., 2013). Les tectosilicates tels que le quartz et les feldspaths (albite et orthose) ont des points isoélectriques

proches de pH 1-2 (Parks, 1965 ; Herrera-Urbina et Fuerstenau, 1994 ; Fuerstenau et Pradip, 2005 ; Karagüzel et al., 2005 ; Karagüzel, 2010).

Mangalhães et al., 2009, ont étudié l'électromobilité de trois types de palygorskites provenant des mines de Boa Vista et São Pedro au Brésil, en utilisant des méthodes acoustiques. Les points isoélectriques de ces trois types de palygorskite se trouvent respectivement à pH 2,6, 2,7 et 3,3. La différence des points isoélectriques peut être expliquée par le fait que la palygorskite est une argile contenant de nombreuses impuretés ou des éléments en substitution dans son réseau cristallin. La charge globale de surface de la palygorskite est négative à partir du pH 2,6-3,3.

Le type de mesure employée pour mesurer le potentiel zêta ne changent pas le point isoélectrique de ces minéraux (Lyons et al., 1981 ; Scales et al., 1988 ; Scales et al., 1990 ; Nishimura et al., 1992).

Cependant se dernier varie en fonction du rapport solide/liquide de la suspension (Nosrati et al., 2012). Plus ce rapport augmente et plus le point isoélectrique se trouve autours de pH 5 -7 pour les micas. Ce changement de point isoélectrique est expliqué par le fait que pour un rapport solide/liquide élevé de la suspension, les phénomènes d'adsorption d'ions provenant de la dissolution du minéral en suspension, ne sont pas négligeables (comparé à une suspension composés d'un faible rapport solide/liquide). De ce fait, pour connaître la charge globale de surface du minéral étudié, en s'affranchissant de ces phénomènes de dissolution du minéral et d'adsorption de ces ions à la surface, les mesures de potentiels zêta devraient être réalisée avec une suspension ayant un faible pourcentage solide/liquide.

L'influence des substitutions présentent dans le système cristallin des minéraux pourrait changer le potentiel zêta des silicates et des phyllosilicates En effet, la variation de potentiel zêta de la biotite et des feldspaths est attribuée au fait de la présence de substitutions importante du Fe par divers type d'élément (Alonso, 2006 ; Gülgönül, 2004 ; Gulgonul et al., 2008). Malgré le fait que la charge globale de surface des silicates est largement étudiée, il serait donc intéressant d'étudier cette propriété de surface des minéraux purs dont le comportement de flottation à l'aide de divers types de collecteurs (cf. **Chapitres 5** et **6**).

Il a été mis en évidence par divers auteurs (Herrera-Urbina et Fuerstenau, 1994 ; Demir et al., 2001, 2003 ; Petosa et al., 2013) que l'emploi de divers type d'électrolytes pour la mesure du potentiel zêta des minéraux peut changer significativement ou non les résultats concernant la charge globale de surface de ces minéraux suivant le type d'électrolytes employés selon leur charge : ion monovalent ou divalent et également le type d'anions employés tels que Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- et PO_3^-. Ces effets sont expliqués plus en détail au chapitre 5. Ceci aurait pour effet de changer le potentiel zêta de la surface de ces minéraux. Il serait donc intéressant d'étudier également ceci sur les divers minéraux purs étudiés dans cette étude afin de confirmer cet effet sur la surface des minéraux étudiés. Cet effet pourrait

permettre le changement des propriétés de surfaces des minéraux rendant possible éventuellement des séparations impossibles des minéraux dont les surfaces minérales restent dans leur état initial.

Au vu des résultats des charges globales de surfaces des silicates, la séparation de ces derniers par flottation est difficile du fait que la surface minérale est négative pour des pH supérieurs à 2-3. Cette propriété ne devrait pas être alors la propriété principale permettant la séparation entre ces minéraux. Cependant, cette propriété est importante pour la compréhension de l'adsorption des réactifs de flottation. Les **Paragraphes** suivant démontrent ceci.

1.4.1.1. Proposition de séparation des tectosilicates entre eux

A titre indicatif, il est également possible de réaliser des séparations minérales entre tectosilicates tels que le quartz des feldspaths en utilisant des amines de type étheramine et étherdiamine en présence de réactif non ionique à des pH autours de 1,5, 2, en milieu sulfurique (Filippov, 2011, Vidyahar et al., 2002b, 2007). Auparavant cette séparation était réalisée à l'aide d'acide fluorhydrique à des pH 1,5, 2 à l'aide de réactif cationique. Ce type de séparation n'est pas indispensable dans le cadre de cette étude.

1.4.1.2. Proposition de séparation des micas (biotite, muscovite) des tectosilicates

La muscovite et la biotite sont des phyllosilicates de formule respective $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ et $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$. Ces micas ont une structure cristalline composée de deux couches de tétraèdre de silicium et une couche d'octaèdre d'aluminium qui est centrale (Bailey, 1984, 1988). Dans le cas de la muscovite, cette couche d'octaèdre est dioctaédrale avec seulement deux tiers des positions octaédriques possibles étant remplis (Bailey, 1984). La substitution du silicium par de l'aluminium s'opère tous les quatre sites de silicium dans les feuillets de siloxane tétraédriques, ceci amenant à une charge négative sur la surface de cette couche tétraédrique. La balance de charge de cette couche est réalisée par des cations interfoliaires lesquels, dans le cas de la muscovite sont du potassium, pour la biotite, ce sont le potassium, le fer et le magnésium. La muscovite et la biotite ont un plan de clivage parfait {001} lequel expose les ions potassium interfoliaires. Dans les suspensions aqueuses, des ions intercouches sont transférés rapidement en solution, une charge négative sur le plan de clivage {001} se forme.

L'adsorption de collecteurs cationiques tels que les amines sur la surface de la muscovite est de type électrostatique (Xu et al., 2013) jusqu'à un pH de 9-10. Au-delà de ce pH, l'adsorption des amines est gérée plus généralement par l'adsorption d'amines aliphatiques non chargées sur la couche de surfactants chargés positivement adsorbés préalablement de façon électrostatique. L'adsorption de ces amines neutres $R\text{-}NH_2$ à des pH

supérieurs à 10 se réalise en plusieurs couches rendant moins hydrophobe la surface de ces minéraux (Pugh et al., 1996 ; Claesson et al., 1992).

D'après Zekulić et al., 2004, il est possible de séparer les micas (biotite, muscovite) du quartz et des feldspaths en utilisant des amines primaires à longue chaîne aliphatique (Armoflot 64, Akzo Nobel et Aero 3030C, Cytec) à pH 3-3,5 (Shimoiizada et al., 1976 ; El Salmawy et al., 1997).

D'après Rao et al., 1995 et Rao et Forssberg, 1997, une séparation sélective entre les deux types de micas, à pH 10,2 a été réalisée en utilisant un mélange de collecteur anionique (oléate de sodium ou safacide) et un collecteur cationique. L'utilisation de mélange de collecteur que ce soit de type ionique/ionique ou ionique/non ionique augmente de façon conséquente la flottation et la sélectivité (Hosseini et Forssberg, 2007 ; Vidyadhar et Hanumantha Rao, 2007 ; Vidyadhar et al. 2012) (cf. **Paragraphe 1.4.4**). Cependant, le mécanisme d'adsorption des mélanges de collecteur cationique/anionique dans le procédé de flottation n'est pas encore totalement élucidé (cf. **Chapitre 2**).

Il est donc possible de s'affranchir de la présence de ces micas dans le cas où leur teneur dans le minerai est importante.

1.4.1.3. Comportement de flottation de la palygorskite en comparaison avec les autres types de silicates, tectosilicates et micas

La palygorskite fait partie de la famille des argiles TOT, 2:1. Elle contient deux feuillets tétraédraux à 2 dimensions continue mais un feuillet octaédral non continu tout comme la sépiolite (Brindley, 1959). C'est une argile en ruban et comporte de nombreuses propriétés spécifiques comme une grande porosité, une grande surface spécifique (Serna and Van Scoyoc, 1979), et une grande capacité d'échanges cationiques (Galan, 1996). Elle comporte des canaux dont leur structure permet la pénétration de réactif organiques, inorganiques ou des ions en solution. Ses caractéristiques spécifiques sont reportées en détail au **Chapitre 2** et ses conditions de formation sont décrites au **Paragraphe 1.1.2** de ce chapitre. La présence de cette argile dans la composition des deux roches du minerai de Trekkopje n'est pas recommandée pour le procédé de lixiviation acide ou alcalin. Il serait donc intéressant de séparer la palygorskite des autres minéraux de gangue tels que les tectosilicates, les phyllosilicates (biotite et muscovite) et les minéraux du calcium. De plus, dans le minerai, la palygorskite est à 45 % associée à la carnotite pour des broyages -1mm. La séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue deviendrait alors primordiale dans le cas où la carnotite ne serait pas libérée pour un certain degré de broyage.

Dans la littérature, il n'est aucunement reporté la possibilité de séparer la palygorskite d'autres types de minéraux. Cependant, des recherches ont été réalisées sur le potentiel zêta de la palygorskite et également sur les mécanismes d'adsorption de surfactant anioniques et cationiques sur la surface de la sépiolite, une argile ayant une structure similaire à celle de la

palygorskite et de ce fait, ayant des propriétés similaires. Tout comme ce qui a été expliqué sur la charge de surface de la muscovite et de la biotite, ce raisonnement peut être également émis pour la palygorskite qui comprend un plan de clivage bon sur le plan {110}. Les ions Mg^{2+} qui se trouvent sur le bord des canaux (feuillets octaédraux) partent en solution en suspension aqueuse et les plans (surfaces) se chargent négativement. Plus le pH est acide plus les ions Mg^{2+} sont relâchés en solution (Singer et Norrish, 1974 ; Özdemir et al., 2007). Ceci est expliqué plus en détail au **Chapitre 2**.

Pour des pH basiques, les sites à la surface de la palygorskite sont de type MO^- et $M(OH)^{2-}$ avec M = Si, Al ou Mg. Pour des pH plus acides, les groupements à la surface sont de type MOH et MOH_2^+ (cf. **Chapitre 2**). Ces groupements se forment par des réactions acido-basiques à la surface minérale.

Ces deux types d'argiles peuvent de par leur structure adsorber à leur surface et dans leur microporosité des réactifs organiques comme des agents surfactant cationiques et anioniques, suivant le pH.

L'adsorption de ces réactifs cationiques (amines primaires ou amines quaternaires) est gouvernée par un procédé d'échange d'ion entre l'ion ammonium du réactif et l'ion magnésium du feuillet octaédral (Shuali et al., 1989 ; Sabah et al., 2002). Concernant les amines primaires, dans les premières étapes d'adsorption de ces réactifs, l'adsorption peut également se réaliser via des liaisons hydrogènes avec l'eau zéolitique des canaux. Les **Figures 1-11** et **1-12** illustrent ces deux mécanismes d'adsorption. Des interactions de Van der Waals entre les chaines alkyl des amines peuvent également s'effectuer.

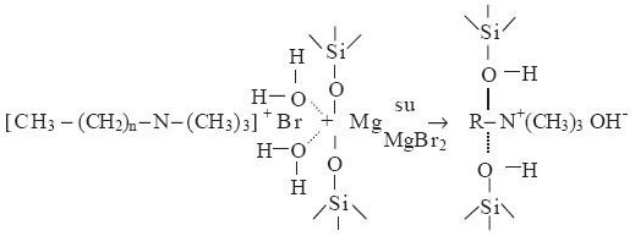


Figure 1-11 – Mécanisme d'adsorption par échange d'ions de surfactant cationique quaternaire à longue chaîne aliphatique (Sabah et al., 2002)

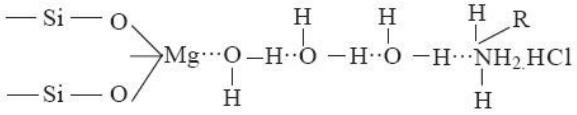


Figure 1-12 - Mécanisme d'adsorption par liaison hydrogène de surfactant cationique primaire à longue chaîne aliphatique (Sabah et al., 2002)

De plus, d'après Özdemir et al., 2007, il est également possible d'adsorber à la surface de la sépiolite des réactifs anioniques (sodium dodécylsulfate et sodium dodecylbenzènesulfonate) à la surface et dans les canaux ou pores de la sépiolite, malgré le

fait que la charge globale de surface de ce minéral soit globalement négative à partir de pH 3. A pH 8,5, la charge globale de surface de la sépiolite est négative et les intéractions électrostatiques entre les sites de la surface et les collecteurs anioniques sont peu probables. D'après Özdemir et al., 2007, la présence des ions Mg^{2+} dans la structure cristalline de la sépiolite, est le facteur clé pour l'adsorption de collecteurs anioniques. Deux modes d'adsorption ont été mis en évidence sur la surface de la sépiolite pour les surfactants anioniques :

- Adsorption par liaison hydrogène entre O^- de la tête polaire du réactif anionique et H^+ de l'eau zéolitique reliée par liaison hydrogène à Mg^{2+} de la surface du feuillet octaédral
- Complexation ou attraction électrostatique entre Mg^{2+} du feuillet octaédral et la tête polaire anionique du surfactant

Cependant, le taux de recouvrement θ du sodium dodécylsulfate a été estimé à 18 % pour une température de 25°C (Özdemir et al., 2007). De ce fait, l'utilisation d'argile de type sépiolite n'est pas indiquée pour l'adsorption de réactifs de type anioniques et leur utilisation pour dépolluer les eaux industrielles contenant ces derniers n'est pas recommandée.

De part cette étude bibliographique, il a été clairement mis en évidence la possibilité d'adsorber à la surface de la sépiolite des surfactants cationiques. Il est alors possible d'émettre la même hypothèse concernant l'efficacité de l'adsorption de surfactant cationiques pour la palygorskite sachant que sa structure cristalline et ses propriétés sont quasi-similaires à celles de la sépiolite.

Cependant, malgré le fait, que la palygorskite pourrait avoir une forte capacité à adsorber à sa surface des surfactants cationiques, il n'a pas été démontré qu'il serait possible de rendre suffisamment la surface de ce minéral hydrophobe pour permettre la flottation de ce minéral. Des essais de flottation concernant la palygorskite à l'aide de collecteurs cationiques et même anioniques devraient être réalisés afin de conclure sur cette hypothèse. Une combinaison de réactif type cationique/non ionique devra également être testée dans le but d'améliorer l'hydrophobation de la surface de la palygorskite. Les résultats sont reportés en **Chapitre 6**.

1.4.2. Proposition de séparation silicate/minéraux du calcium

Les surfaces des minéraux du calcium et des silicates ont des propriétés de surface différentes selon le pH de la suspension eau/minéral. Beaucoup de chercheurs ont étudié les propriétés électrocinétiques et donc, les charges de surface globales des minéraux du calcium en fonction du pH. Moulin et Roques, 2003, ont passé en revue l'ensemble des données concernant le potentiel zêta (ou charge de surface globale) de la calcite. Ils ont démontré que les valeurs des points isoélectriques de cette dernière varient largement et sont compris entre

5,4-10,8. Ils en ont conclus que la mesure du potentiel zêta de la calcite varie en fonction de la méthode de mesure. Mais la cause de variation la plus importante et qu'il faut maitriser, est la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère. Cette dernière doit être contrôlée lors de la mesure afin d'éviter la re-précipitation de calcite nouvellement formée (cf. **Chapitre 5**). Le **Tableau 1-6** reporte l'ensemble des points isoélectriques des divers minéraux du calcium étudiés.

Pour ces minéraux, la charge globale de surface est négative pour des pH supérieurs au point isoélectrique et positive pour des pH inférieurs au point isoélectrique.

D'après le **Tableau 1-6**, il est tout à fait clair que les points isoélectriques de la fluorite varient tout comme ceux de la calcite. Il a été mis en évidence par Miller et Hiskey, (1972) que la surface de la fluorite est sujette à la carbonatation si la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère n'est pas contrôlée (cf. **Chapitre 2**). Le point isoélectrique du gypse est fixé à pH 10.

Minéraux	Point isoélectrique	Références
calcite	5,4-10,8 10,35	Moulin et Roques (2003) Hu et Xu (2003)
gypse	10	Sposito (1984)
fluorite	7 6,2-8,8 10,2 9,5	Choi (1963) Rao (1968) Miller et Hiskey (1972) Marinakis et Shergold (1985)
fluoro-carbonato apatite	2,85 – 4,86 4,8	Cases et al. (1989) Perrone et al. (2002)
fluoro-apatite	**4 → 6 (après 2 semaines de conditionnement)** **7**	Somasundaran, (1968) Bell et al., (1973)
hydroxyapatite	**8**	Amankonah (1985)

Tableau 1-6 - Points isoélectriques de la calcite, du gypse, de la fluorite et de divers types d'apatites

Concernant le point isoélectrique de l'apatite, celui-ci peut varier également. Deux explications peuvent être émises :

- La substitution des groupements PO_4^{3-} par CO_3^{2-} peut rendre la charge globale de surface de ce minéral plus négative que la surface d'une hydroxyapatite sans substitution de ces groupements.
- Le temps de conditionnement peut être également à l'origine de cette variation par dissolution de la surface. Plus le temps de conditionnement est long et moins la charge

de surface est négative. Des réactions d'équilibration de la surface minérale avec le milieu aqueux ont eu lieu

En comparant les charges globales de surface des silicates et des minéraux du calcium étudiés, en fonction du pH, un pH entre 3 et 4 devrait permettre de séparer les silicates, de l'ensemble des minéraux du calcium, ayant tous deux des charges globales de surface contraires. Cependant, le seul minéral du calcium ayant une charge globale de surface négative pour des pH neutres est la carbonato-fluoroapatite. Le potentiel zêta reflète la charge globale de surface du minéral étudié, laquelle comporte des sites de surface ou groupements chimiques à la surface positifs et négatifs. Même si la charge globale de surface est négative, il existe à la surface du minéral des groupements chimiques chargés positivement.

Dans le but de réaliser une séparation des silicates des minéraux du calcium, il devrait être possible de réaliser cette séparation à l'aide de collecteurs cationiques (collecteurs communément utilisés pour ce type de séparation) ou des collecteurs anioniques (Sekulić et al., 2004 ; Fuerstenau et Pradip, 2005).

1.4.2.1. Flottation cationique

Les mécanismes d'adsorption des amines sur les silicates ont été élucidées par de nombreux chercheurs (Buckenham et Rogers, 1954 ; Sandvik et Solbakken, 1968 ; Smith et Akhtar, 1976 ; Smith et Scott, 1990 ; Andersen et al., 1991). Deux types d'adsorption des amines est possible en fonction du pH :

- Pour des pH inférieurs au pKa de dissociation des amines (cf. **Chapitre 2**), l'adsorption est de type électrostatique entre la tête polaire du surfactant chargée positivement et les sites de la surface du minéral chargé négativement (dans le cas où le pH de la suspension est supérieur au point isoélectrique ou point de charge nulle du minéral.
- Pour des pH supérieurs au pKa de dissociation des amines en solution aqueuse, l'adsorption du réactif cationique est de type moléculaire, le réactif étant sous la forme de R-NH_2.

Selon Filippov et al., 2010b, l'adsorption des éthers diamines ou éthers amines augmentent l'hydrophobicité de surface des silicates comparée à des amines. La force d'adhésion entre les particules minérales et les bulles augmente avec l'augmentation du dosage du surfactant cationique. Cependant, la performance de ces deux types de réactifs sur la flottation du quartz dépend de la taille des particules de ce minéral. En effet, Viera et Peres, 2007, ont démontré que les éthers monoamines sont des surfactants efficaces pour des particules ayant une taille comprise entre -74+38 µm. En revanche, les éthers diamines sont des réactifs plus efficaces pour des particules de quartz pour grossières tels que -297+150 µm et -150+74 µm.

L'adsorption des amines sur la surface des minéraux du calcium ont été également étudiés (Hanna et Somasundaran, 1976, Mishra, 1979). Suivant le pH de la solution, différentes espèces peuvent exister sur la surface des minéraux du calcium. Concernant les espèces sur la surface de la calcite, basés sur des résultats expérimentaux d'électrocinétique et de titration, Pokrovsky et al., 2000, ont proposé la formation de ces espèces à partir du site d'hydration primaire $>CaOH^0$: $>CaOH_2^+$, $>CaCO_3^-$, $> CaHCO_3^0$, $> CO_3Ca^+$, pour des pH neutres.

Taggart et Arbiter, 1944, considèrent que l'adsorption des amines sur la surface des minéraux du calcium est de type échange d'ion, alors que nombreux auteurs considèrent que l'attraction électrostatique (physisorption) est le mécanisme principal d'adsorption des amines sur la surface de la calcite (Dobbias et Spurny, 1960 ; Mishra et al., 1979 ; Andersen et al., 1991 ; Hicyilmaz et Ozbayoglu, 1992 ; Hicyilmaz et al., 1993 ; Zhang et al., 2012). Cependant Soto et Iwasaki, 1986, ont démontré par des études électrocinétiques que le modèle d'adsorption des amines par attraction électrostatique n'est pas totalement justifié.

De part ces études, l'adsorption sur la surface des minéraux du calcium, de l'ensemble des amines étudiées, amines primaires ou éthers amines, peut être basée sur les hypothèses émises ci-avant.

En conclusion, la séparation des silicates des minéraux du calcium en utilisant des amines ne devrait pas être potentiellement possible. Des essais de flottation sur minéraux purs et sur minerai confirmeront ou infirmerons cette hypothèse.

1.4.2.2. Flottation anionique

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont reporté la possibilité de séparer de façon effective les minéraux du calcium des silicates en utilisant des collecteurs anioniques de type oléate de sodium ou autres types tels que les réactifs anioniques suspectés efficaces pour la flottation directe de la carnotite. La calcite, la fluorite et le gypse comportent une charge globale de surface positive à des pH inférieurs en globalité à 9 (cf. **Tableau 1-6**). Quant aux apatites en général, leur charge globale de surface est négative à ces pH mais sa surface comporte des groupements chargés positivement tels que Ca^{2+}, $CaOH^+$, CaF^+, $CaHCO_3^+$, $CaOH_2^+$ (Somasundaran et al., 1985 ; Perrone et al., 2002). Les collecteurs anioniques peuvent s'adsorber de façon électrostatique sur la surface minérale si, suivant le pH, ces dernières comportent des fonctions chimiques dissociées en ions chargés positivement (cf. **Tableau 1-7**). De ces faits, les collecteurs anioniques sont effectifs pour séparer les minéraux du calcium des silicates, chargés globalement négativement à partir de pH acide.

Rao et al., 1991, ont étudié le mécanisme d'adsorption de l'oléate de sodium sur la surface d'une fluorite synthétique à différents ratios solide/liquide dans des solutions alcalines. Ils ont démontré que la chemisorption de l'oléate de sodium sur la surface minérale est suivie par une physisorption des chaines hydrocarbonées (formation d'une bicouche de

collecteur) précédant la précipitation de calcium dioléate. Ce principe d'adsorption de l'oléate de sodium sur la surface des autres types de minéraux de calcium tels que la calcite, l'apatite et le gypse est similaire (Miller and Misra, 1984; Marinakis and Shergold, 1985; Antti and Forssberg ,1989a, b; Yehia et al., 1993; Miller et al., 1995; Lu et al., 1998).

L'acide hydroxamique, l'acide ester phosphorique, l'acide ester phosphonique et le sulfosuccinamate de sodium devraient être des collecteurs anioniques permettant la flottation des minéraux du calcium comme supposé aux **Paragraphes 1.3.2.1** à **1.3.2.3**.

En effet, Day et al., 1974, ont démontré la possibilité de séparer les minéraux du calcium (la calcite, la fluorite, l'apatite et le gypse) des minéraux de gangue silicatés en utilisant du tétrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadécylsulfosuccinamate.

D'après Pereira et al., 2007, l'extraction des ions Ca^{2+} des solutions aqueuses par le D2EHPA est possible et efficace pour des pH supérieurs à 4. L'adsorption de ce réactif sur les sites positifs des minéraux du calcium est alors supposée.

Cependant, l'extraction des ions silicium, aluminium ou magnésium peut être également réalisée avec le D2EHPA, pour des pH acides. Les sites du silicium à la surface du minéral à des pH proches de la neutralité subissent des réactions d'hydration amenant à la formation de site à la surface minérale de type $>Si\text{-}O^-$ ou $>Si\text{-}(OH)_2^-$, lesquels ne pourront probablement pas se chélater avec le réactif D2EHPA (Huang, 1981 ; Alkan et al., 2005).

Minéral	**Espèces chimiques à la surface du minéral (pH 8)**	**Références**
Calcite	$Ca^{2+} > HCO_3^- > CaHCO_3^+ = CO_3^{2-} > CaOH^+$	Somasundaran et Agar (1968) Thompson et Pownall (1988) Fuerstenau et al. (1992)
Gypse	$Ca^{2+} \geq SO_4^{2-} > HCO_3^- > CO_3^{2-}$	Somasundaran et al. (1985) DiFeo et al. (2004)
Fluorite	$Ca^{2+} \geq F^- > CaF^+ > CaOH^+ > HF_2^-$	Miller et Hiskey (1972) Deng et al. (2011)
Fluoro carbonato apatite	$HCO_3^- > Ca^{2+} > HPO_4^{2-} > H_2CO_3 > CO_3^{2-} > F^- > H_2PO_4^-$ $> CaF^+ > CaHPO_{4(aq)} > CaHCO_3+ > CaPO_4^-$	Somasundaran et al. (1985) Perrone et al. (2002)

Tableau 1-7 - différentes espèces à la surface des minéraux du calcium à pH 8

Enfin, Ni et al., 2012, ont démontré qu'il est possible de réaliser une séparation de la calcite du quartz, du microcline et de la biotite à pH 7 en utilisant 30 mg/L d'acide diphosphonique.

Le pH de la suspension est un paramètre indispensable pour éviter la flottation des minéraux silicatés.

1.4.2.3. Proposition de flottation cationique ou anionique permettant la séparation des silicates des minéraux du calcium

L'analyse bibliographique sur la séparation des silicates et minéraux du calcium en utilisant des collecteurs cationiques et sur l'adsorption des amines sur les silicates et minéraux du calcium, l'utilisation d'amines pour effectuer une séparation franche entre minéraux du calcium et silicates n'est pas tout à fait appropriée. Cependant, l'utilisation des amines pour séparer les silicates entre eux est plus appropriée.

Pour réaliser, une bonne séparation entre minéraux du calcium et silicates, les collecteurs anioniques semblent plus appropriés car en général, ils ne permettent pas l'hydrophobation des surfaces des silicates et donc leur flottation. La séparation se ferait entre minéraux du calcium, minéraux flottés et silicates, minéraux non-flottés. Des essais de flottation sur minéraux purs et également sur le minerai seront réalisés à l'aide de collecteur cationique ou de collecteur anionique afin de déterminer lesquels permettent une meilleure séparation entre minéraux du calcium et silicates.

1.4.3. Proposition de séparation des minéraux du calcium entre eux

Dans l'objectif de séparer les minéraux de calcium entre eux tels que la calcite, l'apatite, le gypse et la fluorite, une des seules techniques possibles est la flottation. En effet, ces minéraux comportent des propriétés minérales similaires. La flottation jouant sur les propriétés superficielles de surface de ces minéraux peut être une technique permettant la séparation. Cependant, c'est un challenge scientifique important puisque les propriétés de surface des minéraux du calcium sont quasi-similaires. Nous avancerons quatre paramètres pouvant influencer les propriétés de flottation des minéraux du calcium :

- le taux de dissolution,
- les différentes espèces à la surface,
- la densité de sites Ca^{2+} sur la surface,
- la charge globale de surface.

Les trois premiers paramètres déterminent le dernier. Deux phénomènes dans le procédé de flottation sont à l'origine de la formation de sites à la surface du minéral, le broyage, cassant des liaisons covalentes du réseau cristallin du minéral et la dissolution de la surface du minéral. Des réactions de protonation et déprotonation s'effectuent sur les sites chargés positivement ou négativement suivant le pH de la solution (réactions d'hydration, cf. **Chapitre 2**).

Concernant le phénomène de dissolution, plus un minéral est soluble, moins il est facilement flottable puisque les collecteurs ont du mal à former une couche hydrophobe stable sur la surface du minéral. En effet, d'après Somasundaran et Nagaraj, (1984), cette propriété est la plus importante concernant l'adsorption de réactifs anioniques chélateurs.

La **Figure 1-13** montre les minéraux du calcium étudiés, composant le minerai de Trekkopje, rangés par ordre croissant selon leur produit de solubilité.

$$Ks_{(apatite)} < Ks_{(fluorite)} < Ks_{(calcite)} < Ks_{(gypsum)}$$

Figure 1-13 – Produits de solubilité des minéraux du calcium

Le gypse est le minéral le plus soluble des minéraux du calcium et devrait être susceptible de flotter difficilement des autres minéraux du calcium.

Cependant Bulut et al., 2008, ont montré qu'il était impossible de séparer le gypse de la célestine dont le produit de solubilité est inférieur à celui du gypse en utilisant de l'oléate de sodium. Il serait logique de penser qu'en utilisant de l'oléate de sodium, il soit difficile de séparer le gypse des autres minéraux du calcium.

D'autres collecteurs anioniques devraient être testés jouant sur les autres propriétés de surface de ces minéraux. Les acides alkyl hydroxamiques, les acides ester phosphoniques et phosphoriques ainsi que le sulfosuccinamate jouent sur deux des propriétés de surface essentielles des minéraux du calcium telles que la densité de site Ca^{2+} à la surface du minéral et également les différentes espèces, groupements présents à la surface (cf. **Tableau 1-7**). Cette densité de site est directement en relation avec le réseau cristallin dans lequel le minéral de calcium cristallise et également avec les plans de clivage propres à chacun des minéraux.

Plus la densité de site Ca^{2+} est importante sur la surface, plus le minéral de calcium considéré, est susceptible de flotter. Sa surface est alors plus hydrophobe que celle où la densité de site Ca^{2+} est plus faible. La fluorite est le minéral de calcium ayant la plus forte densité de site Ca^{2+} à sa surface et le gypse, la plus faible. Il est alors possible de penser que le gypse flottera difficilement à l'aide des autres collecteurs anioniques outre l'oléate de sodium. La fluorite sera le minéral le plus susceptible de flotter facilement.

Cette propriété ne joue pas réellement dans le cas de l'utilisation de l'oléate de sodium. Les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution des surfaces des minéraux, présents dans la solution, s'associent avec l'oléate de sodium. Des sels d'oléate se forment et précipitent non sélectivement sur les surfaces minérales. Ce principe est également possible avec les autres réactifs anioniques mais puisqu'ils contiennent un plus grand nombre de fonctions carboxyliques, sulfoniques etc., la quantité d'ion Ca^{2+} permettant la précipitation de ces réactifs à la surface minérale doit être plus importante. Ce principe de précipitation devrait être moins important qu'avec l'oléate de sodium.

En définitive, d'après cette étude bibliographique, il serait peut être possible de séparer le gypse des autres minéraux du calcium et également des silicates. Cependant, il faut également émettre une réserve quant à cette séparation. Somasundaran et al., 1985, ont

démontré que la surface du gypse peut subir des transformations en calcite, en système ouvert, à des pH situés au-delà de pH 8,2 (cf. **Chapitre 2**).

Une étude expérimentale de flottation sur les minéraux purs, à divers pH, doit être alors réalisée à l'aide de l'ensemble des surfactants anioniques précités précédemment (cf. **Chapitre 6**). De plus, des essais de flottation sur le minerai de Trekkopje (calcrète et un mélange de calcrète et de gypscrète) à l'aide de ces réactifs seront nécessaires à réaliser afin de confirmer les résultats des études fondamentales (cf. **Chapitre 7**). Ces deux études sont primordiales pour infirmer ou confirmer l'hypothèse selon laquelle il serait possible de séparer le gypse des autres minéraux du calcium.

En regard des propriétés de surface de la carbonato-fluoro apatite et de la calcite, une ouverture dans le procédé de séparation des minéraux du calcium et des silicates, minéraux de gangue de nombreux gisements d'Uranium, notamment des gisements de phosphate peut être émise. En fait, les seules différences de propriétés de surface entre la calcite et l'apatite se situent au niveau du taux de dissolution de ces minéraux, et de la proportion des espèces, groupements se trouvant à leur surface. La densité de site Ca^{2+} sur la surface de ces minéraux est quasi-identique. Les espèces chimiques les plus communes à la surface de ces deux minéraux sont Ca^{2+} et HCO_3^- (cf. **Tableau 1-7**). Ca^{2+} est plus important en proportion, à pH 8 sur la surface de la calcite et HCO_3^-, sur la surface de la carbonato-fluoro apatite.

La formation de chélate ou l'adsorption des réactifs anioniques sont très dépendants de ces deux propriétés. Une propriété de surface cependant très importante doit être considérée concernant cette possible séparation. D'après Somasundaran et al., 1985, suivant le pH de la suspension minérale et aussi suivant les espèces minérales en présence dans la pulpe, provenant de la dissolution des minéraux contenus dans le minerai, la surface de la calcite ou de l'apatite peut subir des transformations de phase minérale. En effet, en système ouvert, si le taux de phosphates et de fluorures en solution provenant de la dissolution de l'apatite est important, la surface de la calcite peut se transformer en fluoroapatite ou hydroxyapatite pour des pH inférieurs à 9,4. Et inversement, la surface de l'apatite peut se transformer en calcite pour des pH supérieurs à 9,4 (cf. **Chapitre 2**).

Tenant compte de tous ces paramètres, une hypothèse pourrait être émise concernant la possible séparation de l'apatite de la calcite due à ces différences de propriétés de surface. Des tests de flottation sur les minéraux purs infirmeront ou confirmeront cette hypothèse. Ceci n'est pas le but du travail final mais permettra d'ouvrir le sujet pour l'exploitation des gisements de phosphates à faible teneur, porteurs de l'uranium, contenant des minéraux de gangue de type calcique et également silicatés.

1.4.4. Effets synergiques mélange de réactif cationique/anionique et non ionique

Comme il en a été discuté auparavant dans divers paragraphes de ce chapitre, l'addition d'un collecteur anionique/cationique ou non ionique au collecteur principal augmente de façon conséquente le taux de récupération des minéraux par flottation, la sélectivité, et de ce fait, le taux de recouvrement de la surface minérale et le taux d'adsorption du collecteur principal. Ces effets sont remarqués pour tout type de mélanges tels que collecteur principal cationique et surfactant anionique ou non ionique ou l'inverse, et pour tous types de minéraux qu'ils soient silicatés ou minéraux du calcium. Le **Tableau 1-8** (Sis et Chander, 2003) illustre les divers mélanges réalisés entre collecteur principal (cationique ou anionique) avec un autre surfactant (cationique/anionique/non ionique)). Ces effets synergiques de réactifs sont expliqués au **Chapitre 2**.

Afin d'améliorer les séparations minérales par flottation, des combinaisons de réactifs devraient être réalisée afin d'étudier et de mettre en évidence les effets synergiques. Une étude de l'adsorption d'une combinaison de réactifs sera également menée dans le but d'éclaircir les mécanismes d'adsorption d'un collecteur cationique en présence d'un réactif non ionique. Ces mécanismes n'étant pas encore totalement compris.

	Collecteur principal	Collecteur modificateur	Matériel flotté	Références
Collecteur principal : anionique	Acide gras	Ethoxylates d' alkylphenol	Phosphates	Lovell (1976)
	Acides gras	Ethoxylates d' alkylphenol	Fluorite	Giesekke et Harris (1984)
	Acides gras	Fuel	Phosphates	Giesekke (1985)
	Acides gras	Tween 80	Fluorite et apatite	Lu et al. (1997)
	Acides gras	PEO/PPO polymères	Phosphates	Lu et al. (1999)
	Oléate de potassium	Sulphonate éthoxylé	Apatite et dolomite	Somasundaran et al. (1991)
	Oléate de sodium	Sulfosuccinate/sulfosuccinamate	Apatite	Pinto et al. (1991)
	Oléate de sodium	Ethoxylate d'octylphénol	feldspaths	Salmawy (1997)
	Oléate de sodium	Ethoxylate de nonylphénol	Phosphates	Sis et Chander, 2000
	Oléate de sodium	Isoalcool aliphatique (Exol-B)	Scheelite	Filippov et al. (1993)
	Sarcosinate de sodium	Ethoxylate d'alkylphénol	Phosphates	Buttner et al. (1991)
	Sarcosinate de dodécanoyl	Chlorure d'alkylammonium	Fluorite	Helbig et al. (1998)
	Sulfosuccinamate de sodium	Isoalcool aliphatique (Exol-B)	Cassitérite	Filippov et Houot (1997)
	Sulfosuccinamate de sodium	Ethoxylate d'octylphénol	Cassitérite	Doren et al. (1975)
	Alkyl sulfosuccinate	Ethoxylate d'alkylphénol	Scheelite	Rybinsky et Schwuger (1986)
Collecteur principal : anionique	Amine (Armak T)	Fuel	Phosphate	Karjalahti (1972)
	Amine (étheramine)	Isoalcool	Pargasite	Filippov et al. (2010a,b)
	Amine (étheramine)	Isoalcool	feldspaths	Filippov (2011)
	Amine	Alcool	quartz	Vidyadhar et al. (2002)
	N-Tallow 1,3 propanediamine	Oleate de sodium	Albite	Vidyadhar et al. (2002)
	diamine	Sulfonate ou oléate de sodium	microcline	Vidyadhar et al. (2002, 2007)
	C12-amine	Oléate de sodium	hématite	Vidyadhar et al. (2012)

Tableau 1-8 – Mélange de collecteurs dans la flottation des gisements silicatés et de minéraux de calcium (modifié d'après Sis et Chander, 2003)

1.5. CONCLUSION

L'exploitation du minerai de Trekkopje, composé de deux types de roches, une calcrète et une gypscrète, est un réel challenge scientifique tant au niveau de la lixiviation de l'uranium et sa récupération qu'au niveau du procédé de séparation minérale amont lequel est le sujet de cette étude.

Ce challenge s'inscrit sur le fait que la teneur en uranium est très faible de l'ordre de 100 ppm et également, sur le fait de la complexité de la minéralogie et la texture des minéraux de gangue et du minéral valorisable, rapportée par des études préliminaires. En effet, la carnotite est en partie associée avec la palygorskite. Une étude approfondie de la minéralogie du gisement (calcrète) ainsi que la texture des minéraux est nécessaire à réaliser afin de définir le procédé de préparation optimal du minerai avant la flottation (libération de la carnotite ou non, à quelle force de broyage) et de choisir le type de séparation minérale (cf. **Chapitre 4**).

L'objectif principal de cette étude est d'obtenir un concentré de carnotite soit composé de cette dernière seulement, soit composé d'un des deux types de minéraux de gangue.

Trois propositions de séparation des minéraux par flottation ont été émises en début de cette étude:

- séparation des minéraux du calcium des silicates
- séparation de la palygorskite et de la carnotite des autres minéraux de gangue
- séparation de la carnotite de l'ensemble des minéraux de gangue.

En conclusion, diverses conditions de flottation des minéraux purs et du minerai devront être testés à l'aide de divers collecteurs : cationiques, anioniques et des mélanges entre collecteurs principaux cationiques ou anioniques et un collecteur non ionique (cf. **Chapitres 6 et 8**). Préalablement à ces études, une étude approfondie de la surface des minéraux de gangue devra être réalisée (étude électrocinétique, cf. **Chapitre 5**) afin de définir au mieux les conditions de séparation de ces minéraux. Enfin, pour comprendre les effets synergiques des mélanges entre réactifs cationiques et non ioniques ou anioniques et non ioniques des études de l'adsorption de ces derniers devrait être réalisées (cf. **Chapitre 7**).

L'ensemble de ces études permettraient de définir ou de donner un axe de séparation minéral envisageable pour l'amélioration du procédé d'exploitation de ce gisement.

Chapitre 2

Matériel et équilibres chimiques des surfaces minérales et réactifs en milieu aqueux

2.1. Minerai étudié : préparation et analyses

2.2. Minéraux purs : origine, préparation et équilibres chimiques des surfaces minérales en milieu aqueux

2.3. Origine, nomenclature et équilibres chimiques des réactifs de flottation en milieux aqueux

2.4. Effets synergiques d'un mélange de tensioactifs ionique et non ionique

2.5. Conclusion

2. MATERIEL ET EQUILIBRES CHIMIQUES DES SURFACES MINERALES ET DES REACTIFS EN MILIEU AQUEUX

Les produits utilisés dans cette recherche sont au nombre de trois :

- les minéraux purs, pour la recherche fondamentale (étude des propriétés physico-chimiques de surface, flottabilité, adsorption de réactif à leur surface)
- le minerai de Trekkopje, pour la caractérisation minéralogique et texturale des particules et également pour les essais de valorisation par flottation au niveau laboratoire.
- Les réactifs de flottation sont de différentes natures, cationiques, anioniques et non ioniques. Des déprimants ont été également utilisés : deux déprimants inorganiques et un organique.

Les équilibres des surfaces minérales et des réactifs employés, en fonction du pH, sont décrits dans ce chapitre. Les effets synergiques de mélange de réactifs (ioniques/non ionique) sont également détaillés.

2.1. MINERAI ETUDIE : PREPARATION ET ANALYSES

Le gisement étudié, gisement de Trekkopje, en Namibie est composé de deux types de roches : une calcrète (CO1) et une gypscrète (S1). Seule la calcrète a été étudiée en termes de caractérisation et de valorisation par flottation. Un mélange de la roche CO1 et S1 a été réalisée. Ce mélange CG1 a été étudié en termes de valorisation par flottation.

2.1.1. Préparation

La calcrète du gisement de Trekkopje, en sortie de mine, se présente sous forme de blocs rocheux lesquels subissent dans un premier temps, un concassage (concasseur à mâchoires) pour obtenir une granularité inférieure à 5 mm. Puis, plusieurs étapes de broyage et de tamisage à sec ont été réalisées pour obtenir trois types d'échantillons de granularités différentes : -1 mm, -500 µm et -200 µm (cf. **Figure 2-1**). Ces échantillons seront appelés CO1-1 mm, CO1-500 µm et CO1-200 µm et CG1-200 µm pour le conglomérat calcrète-gypscrète.

Les échantillons des lots préparés ont été obtenus en respectant la loi de Gy dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs du minerai de Trekkopje de départ. Les distributions granulométriques pour les échantillons CO1-500 µm et CO1-200 µm ont été vérifiées à l'aide d'un granulomètre laser CILAS 1190 après 60 secondes d'ultrasons, reportées en **Annexe 1**. La proportion de fines de l'échantillon CO1-1 mm a été mesurée par ce même appareil. La

lentille utilisée ne permet pas d'obtenir la proportion de particules grossières de cet échantillon. Le principe de la méthode de mesure est reporté au **Chapitre 3**. La répartition granulométrique du conglomérat CG1 est également reportée en **Annexe 1**.

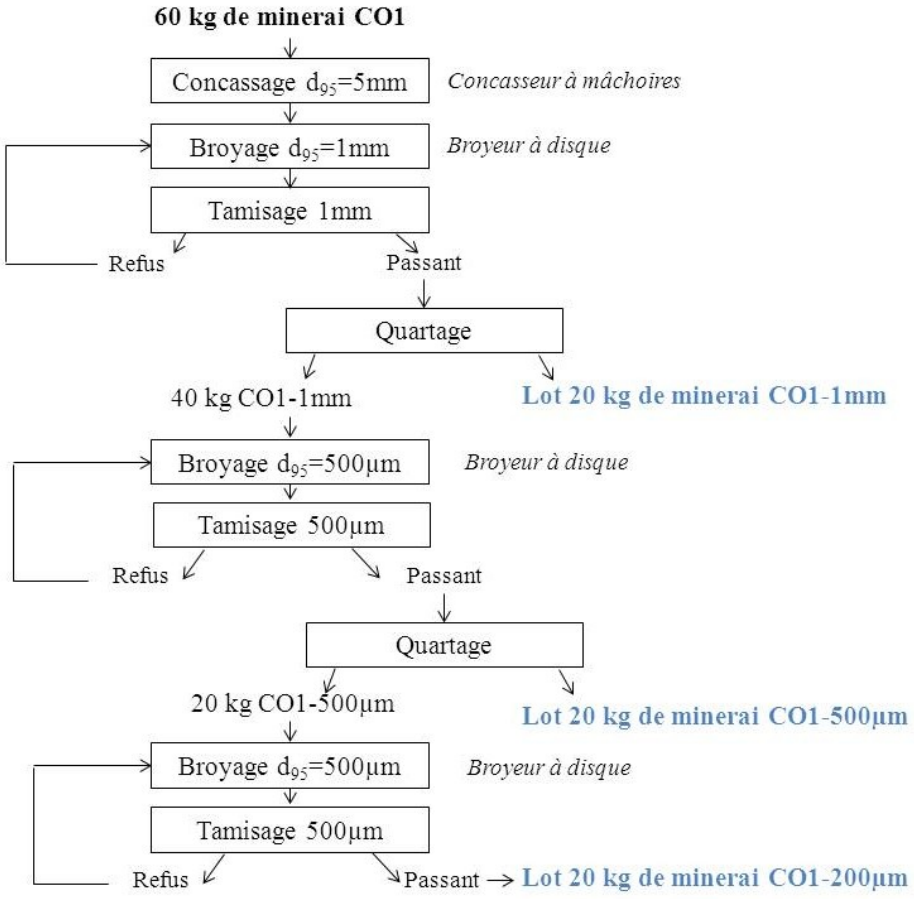


Figure 2-1 – Protocole de préparation des échantillons du minerai de Trekkopje, calcrète et conglomérat calcrète-gypscrète, broyés à différentes maille de broyage

2.1.2. Analyses et composition minéralogique

Des analyses ICP-MS (cf. **Tableaux 2-2 et 2-4**), en diffraction des rayons X (cf. **Annexe 2**), au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique de Castaing ont été réalisées afin de déterminer la composition minéralogique de la calcrète et du conglomérat calcrète-gypscrète (cf. **Chapitre 4)**.

Une comparaison des résultats obtenus dans cette étude avec ceux obtenus dans une étude précédente (Coetzee et Theron, 2007) valide le protocole de reconstitution minéralogique, basé sur une reconstitution minéralogique CIPW modifiée pour les roches sédimentaires (cf. **Chapitre 3**).

Le **Tableau 2-1** reporte la composition minéralogique de la calcrète du gisement de Trekkopje selon Coetzee et Theron, 2007.

Minéraux	Moyenne (%)	Maxima (%)	Minima (%)
quartz	38,40 %	41,66 %	31,40 %
calcite	24,44 %	30,92 %	13,99 %
feldspath K	22,74 %	27,75 %	17,54 %
palygorskite	9,41 %	14,28 %	5,44 %
albite	7,24 %	9,52 %	4,43 %
gypse	1,89 %	4,78 %	0,01 %
goethite	0,86 %	1,74 %	0,55 %
muscovite/biotite	0,69 %	0,85 %	0,40 %
ilménite	0,22 %	0,72 %	*0,06 %*
apatite	0,17 %	2,00 %	0,01 %
carnotite	0,04 %	0,124 %	0,003 %
autres	0,09 %	0,26 %	0,02 %

Tableau 2-1 -Composition moyenne minéralogique du minerai de Trekkopje (calcrète), modifié, d'après Coetzee et Theron, (2007)

Pour la calcrète, l'ensemble des analyses effectuées révèlent que le minéral porteur de l'uranium est à 98 % de la carnotite de formule $K_2(UO_2)(VO_4)_2.3H_2O$, les 2 % restants étant de la monazite et du zircon. La carnotite constitue ainsi la minéralisation principale ; celle-ci se présente sous de faibles teneurs de l'ordre de 100 ppm (72 ppm). Les minéraux de gangue sont constitués de tectosilicates (le quartz, l'albite et le microcline et orthose), de phyllosilicates (la biotite, la muscovite et la palygorskite), de carbonate (la calcite), de sulfates (le gypse et la barytine), de phosphate (l'apatite) et de fluorure (la fluorite). Le feldspath K de la calcrète est composé en majeure partie de microcline avec une petite quantité d'orthose d'après les mesures réalisées en DRX (cf. **Annexe 2**).

Les analyses chimiques ont été portées sur les éléments constituant les minéraux principaux de la calcrète ou du conglomérat calcrète-gypscrète: quartz, feldspaths (albite, microcline- orthose), palygorskite, calcite, apatite, gypse, et carnotite. Les minéraux considérés comme accessoires dans la précédente étude (Coetzee et Theron, 2007) n'ont pas été considérés pour l'analyse chimique. La teneur en biotite et muscovite s'élève à 0,7 % en moyenne, dans la calcrète.

Les **Tableaux 2-2, 2-3, 2-4 et 2-5** reportent les analyses ICP-MS et la reconstitution minéralogique effectuées sur le minerai CO1 et CG1 de Trekkopje.

Les minéraux de gangue les plus communs et les plus abondants dans la calcrète sont le quartz, l'albite, le feldspath K, la palygorskite et la calcite. Dans le conglomérat calcrète-gypscrète, le gypse vient s'ajouter aux minéraux principaux et la teneur en carnotite est quatre fois plus importante que dans la calcrète.

analyse chimique	Calcrète CO1 (%)
SiO_2	68,31
Al_2O_3	9,21
MgO	0,45
CaO	8,83
P_2O_5	0,12
S_{Total}	0,04
Fe_2O_3	0,61
U_{Total}	0,0038
Total	87,53

Tableau 2-2 – Résultats d'analyse chimique du minerai de Trekkopje, de la calcrète

Composition minéralogique	Calcrète CO1 (%)
Feldspath K/ albite	63,03
quartz	22,87
calcite	10,05
palygorskite	3,59
minéraux de Fe	0,22
apatite	0,22
gypse	0,12
carnotite	0,0072

Tableau 2-3 – Reconstitution minéralogique du minerai de Trekkopje, de la calcrète

analyse chimique	Conglomérat CG1 (%)
SiO_2	56,05
Al_2O_3	7,05
MgO	0,82
CaO	15,16
P_2O_5	0,10
S_{Total}	1,00
Fe_2O_3	0,96
U_{Total}	0,0212
Total	81,15

Tableau 2-4 - Résultats d'analyse chimique du minerai de Trekkopje, du conglomérat calcrète-gypscrète

Composition minéralogique	Conglomérat CG1 (%)
Feldspath K/ albite	47,70
quartz	20,62
calcite	19,93
palygorskite	7,33
minéraux de Fe	0,41
apatite	0,20
gypse	3,80
carnotite	0,0402

Tableau 2-5 - Reconstitution minéralogique du minerai de Trekkopje, du conglomérat calcrète-gypscrète

2.1.3. Description cristallographique et minéralogique de la carnotite

La carnotite est un minéral secondaire d'uranium. C'est un minéral sédimentaire de vanadate d'uranium hydraté de formule, $K_2(UO_2)(VO_4)_2.3H_2O$, cristallisant dans le système monoclinique (Tabuteau et al, 1985). Le clivage est parfait dans le plan {001}. Ce minéral a une densité proche de 4. Son produit de solubilité est estimé à $10^{-63\pm1}$ à 298K (Crétaz et al., 2013).

La **Figure 2-2** montre comment les tétraèdres d'uranium et les octaèdres de vanadium sont arrangés dans l'espace projeté dans le plan a, c de la carnotite déshydratée.

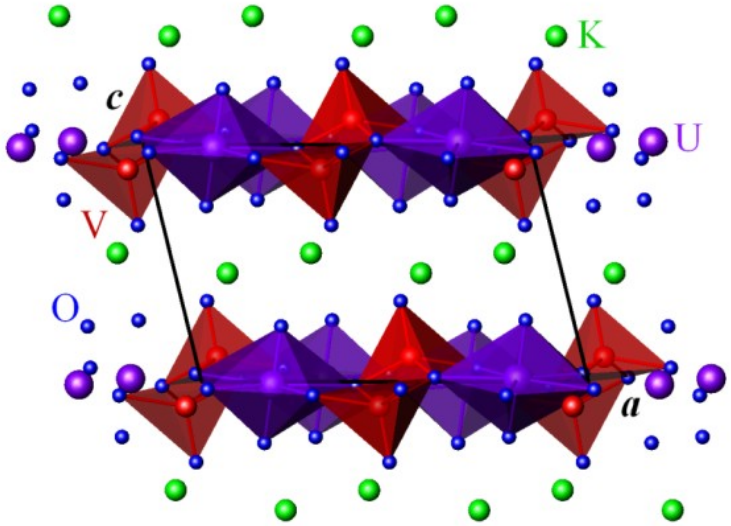


Figure 2-2 – Arrangement des atomes d'U, V, O et K dans la structure cristalline de la carnotite

La formation de ce minéral est reportée dans le **Chapitre 1.** C'est un minéral formé par évaporation des eaux souterraines.

2.2. MINERAUX PURS : ORIGINE, PREPARATION ET EQUILIBRES DES SURFACES MINERALES EN MILIEU AQUEUX

2.2.1. Origine des minéraux purs

Les minéraux purs sont au nombre de 10 : le quartz, le microcline, l'albite, la biotite, la muscovite, la palygorskite, la calcite, la carbonato-fluoro apatite, le gypse et la fluorite. Les provenances de ces minéraux sont reportées dans le **Tableau 2-6**. Les différents minéraux purs sur lesquels la recherche fondamentale a été menée, se présentent sous forme de morceaux de cristaux allant jusqu'à 7 cm de diamètre.

Minéral	Origine
quartz	Corinto, Brésil
microcline	Chine
albite	Yurumtaş, Muğla province, Turquie
biotite	Razès, France
muscovite	Croizant, France
palygorskite	Matutu, Afrique du sud
calcite	Provence, France
Carbonato-fluoro apatite	Fort Dauphin, province de Tuléar, Madagascar
gypse	Idharen, Atlas central, Maroc
fluorite	Le Burc, France

Tableau 2-6 – Origine des minéraux purs

2.2.2. Préparation

Dans le but d'obtenir une taille comprise entre 20 et 100 µm (essais de flottation), les échantillons ont été préparés en plusieurs étapes :

- Concassage (masse)
- Broyage (broyeur en céramique)
- Tamisage humide

Un schéma de préparation est montré en **Figure 2-3**. Des mesures à l'aide d'un granulomètre laser HELOS BF ont permis de valider les bornes de la classe granulométrique +20-100 µm. Pour l'ensemble des tectosilicates (quartz, albite et microcline) et des minéraux du calcium (calcite, carbonato-fluoro apatite, gypse et fluorite) (cf. **Annexe 7**), leur d_{90} est de 125 µm et ils comportent tous une proportion de fines inférieure à 20 µm, comprise entre 2,5 et 10 %. Les tailles détectées supérieures à 100 µm proviennent du tamis ou de la forme des particules. En effet, la mesure des tailles à l'aide d'un granulomètre laser suppose l'hypothèse comme quoi les particules analysées ont une forme sphérique. En réalité, il n'en est de rien (cf. **Chapitre 3**). Dans le cas de l'analyse de la taille des particules de forme allongée ou plate telles que les phyllosilicates (biotite, muscovite et palygorskite) à l'aide d'un granulomètre laser, la mesure ne donne pas des résultats reflétant la réalité. Cette méthode (cf. **Chapitre 3**) ne peut être appliquée à ce type de minéraux. Les répartitions granulométriques de ces phyllosilicates obtenues après tamisage en humide sont reportées en **Annexe 7**. Le d_{90} pour la biotite et la muscovite est proche de 90 µm, celui de la palygorskite est de 75 µm. Pour ces trois types de minéraux la proportion de fines (dont la taille est inférieure à 20 µm) est proche de 10 %. Au regard, des répartitions granulométriques de l'ensemble des minéraux étudiés. Il

est possible de dire que leur taille est comprise entre 20 et 100 µm et qu'il est possible de comparer leur comportement de flottation.

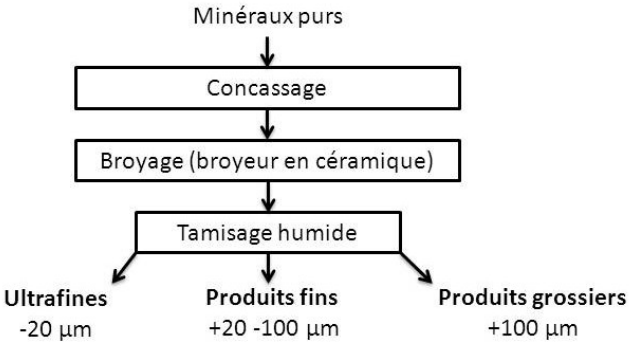


Figure 2-3 – Schéma de préparation des minéraux purs

Dans le cadre de l'étude d'adsorption de réactif ainsi que pour l'étude des propriétés physico-chimiques superficielles de surface des minéraux (potentiel zêta), la classe granulaire utilisée est inférieure à -20 µm. Pour cela, 20 g de chaque minéral de taille comprise entre 20 et 100 µm a subit un broyage dans un mortier en agate pour éviter toute contamination.

2.2.3. Identification des impuretés des minéraux purs

Le **Tableau 2-7** reporte les impuretés estimées des minéraux purs à partir des diffractogrammes obtenus en DRX (cf. **Annexe 3**). Les spectres infrarouges obtenus en DRIFT confirment la présence de ces impuretés (cf. **Annexes 4 et 5**). Les analyses en ICP-MS et ICP-AES (cf. **Annexe 6**) ont permis d'estimer le pourcentage de ces impuretés et d'évaluer les substitutions atomiques dans ces minéraux.

Le quartz, l'albite, la calcite et le gypse montrent une haute pureté. D'après le **Tableau 2-7**, une grande partie des minéraux employés pour la recherche fondamentale sont purs à raison de 98 % du minéral escompté. L'impureté la plus récurrente est le quartz qui peut avoir une teneur de 1 % jusqu'à 15 % pour la muscovite, la palygorskite et la carbonato-fluoro apatite. Tenant compte de ces pourcentages d'inclusion, ces minéraux ont été utilisés pour les divers essais réalisés en flottation et en adsorption de réactif à leur surface.

Certaines substitutions atomiques ont eu lieu dans le microcline, la biotite, la muscovite, la palygorskite et la carbonato-fluoro apatite (cf. **Annexe 6**). Dans le microcline, le potassium est substitué par le baryum (647 ppm) et le strontium (1520 ppm). La biotite contient 2076 ppm de Rb en substitution du potassium et 1172 ppm de Zn en substitution du fer. La substitution majeure dans la palygorskite est celle du fer par le chrome (1076 ppm). La muscovite contient en substitution du fer de l'étain à hauteur de 1194 ppm. Enfin, l'apatite est une carbonato-fluoro apatite de terre rares (2402 ppm de cérium, 1102 ppm de lanthane) par substitution du Ca^{2+} et de thorium (1395 ppm) est présent en inclusion solide dans cette apatite (Baumer et Caruba, 1983). La substitution majeure dans cette apatite est celle des ions phosphates PO_4^{3-} par des ions carbonates CO_3^{2-}.

Ces substitutions sont réellement à prendre en compte puisqu'elles peuvent intervenir dans le comportement de flottation de ces minéraux.

Minéral analysé	***Analyse DRX*** Minéraux détectés	***Analyse FTIR*** Minéraux présents	*ICP-MS* Quantité	Pureté
quartz	quartz	quartz	~100 %	~100 %
Feldspath K	orthose	orthose	99 %	99 %
	microcline	microcline	(microcline+orthose)	
	albite	albite	0,5 %	
	quartz		0,5 %	
albite		albite	~100 %	~100 %
biotite	biotite	biotite	~100 %	~100 %
muscovite	-	muscovite	85 %	90 %
		quartz	~15 %	
		kaolinite		
palygorskite	palygorskite	palygorskite	90 %	90 %
	quartz	quartz	~8 %	
	dolomite	dolomite	2 %	
calcite	calcite	calcite	99 %	99 %
	quartz	quartz	1 %	
carbonato-fluoroapatite	fluoroapatite	carbonato-apatite	90 %	90 %
	quartz	quartz	~10 %	
gypse	gypse	gypse	~100 %	~100 %
fluorite	fluorite	fluorite	99,5 %	99,5 %
		quartz	0.5 %	

Tableau 2-7 – composition minéralogique des minéraux purs – impuretés

2.2.3.1. Description cristallographique et minéralogique des minéraux purs

a) Silicates : tectosilicates et phyllosilicates

Les tectosilicates et phyllosilicates cristallisent dans des systèmes cristallins totalement différents et comportent des propriétés minérales spécifiques. Le **Tableau 2-8** reporte chacune des spécificités cristallines des silicates étudiés.

Le quartz est un tectosilicate qui peut cristalliser dans deux systèmes cristallins différents suivant sa température de cristallisation. Le quartz α cristallise dans le système trigonal, le quartz β dans le système hexagonal.

minéraux	formule	sous- groupe minéral	système cristallin	clivage	densité
quartz	SiO_2	Tectosilicate	trigonal (quartz α) hexagonal (quartz β)	indistinct sur {0110}	2,65
microcline	$KAlSi_3O_8$		triclinique	parfait sur {001} bon sur {010}	~2,55
albite	$NaAlSi_3O_8$		triclinique	parfait sur {001} bon sur {010}	2,6
biotite	$K(Mg,Fe^{2+})_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2]$	Phyllosilicate	monoclinique	parfait sur {001}	2,8-3,4
muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$		monoclinique	parfait sur {001}	2,9
palygorskite	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4(H_2O)$		monoclinique	bon {110}	2,1-2,2

Tableau 2-8 – Spécificités minérales et cristallines des silicates (tectosilicates et phyllosilicates)

La palygorskite ou attapulgite est un phyllosilicate, appartenant à la famille des argiles dont la structure est assimilée à des rubans de type TOT, 2:1. Ces rubans sont liés entre eux par inversion de tétraèdre, SiO_4, le long d'un ensemble de liaison Si-O-Si. Dans cette configuration, des canaux s'étendent parallèlement à l'axe X entre deux rubans 2:1 (Galan, 1996). Dû à la discontinuité du feuillet octaédral, pour chaque inversion de tétraèdre, chaque atome d'oxygène sur le bord des rubans sont coordonnés avec des cations. La balance de charge et la coordination le long du canal, est complétée par des protons, de l'eau coordonnée et un petit nombre de cations échangeables. Une quantité d'eau zéolitique est contenue dans les canaux de cette argile (cf. **Figure 2-4**).

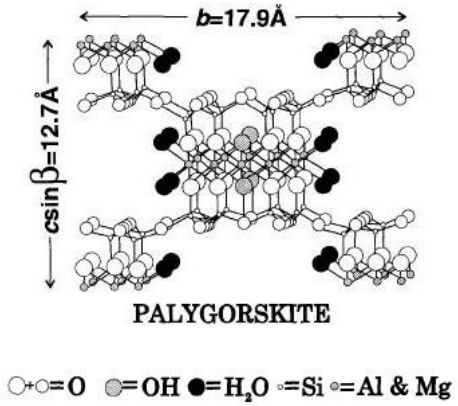


Figure 2-4 – Structure schématique de la palygorskite d'après Bradley, 1940 (Jones and Galan, 1988)

Du fait de cette structure en ruban, ces argiles sont de type fibreux avec des canaux parallèles à la longueur des fibres (cf. **Figure 2-5**).

Ces canaux ont une largeur et une hauteur de 3,7 x 6,4 Å. Les tailles des fibres de palygorskite varient largement mais sont généralement de l'ordre de 100 Å à 4-5 µm en longueur, 100 - 300 Å en largeur et 50-100 Å en épaisseur.

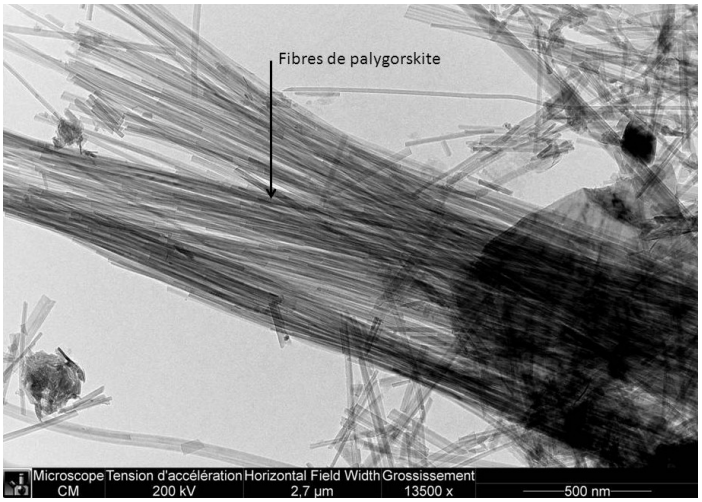


Figure 2-5 - fibres de palygorskite, minerai de Trekkopje, faciès calcrète (Image MET tirée de cette étude)

La structure de ce minéral inclus trois types de site de sorption tels que :

- les ions oxygène situés sur les feuillets tétraédraux des rubans,
- les molécules d'eau coordonnées aux ions magnésium se trouvant aux bords des rubans (deux molécules d'eau par ion Mg^{2+}),
- les groupements silanols, SiOH, se trouvant le long de l'axe des fibres (au niveau des faces latérales) (Serratosa, 1979), étant le résultat de cassure des liaisons Si-O-Si à la surface minérale formant une charge résiduelle, contrebalancée par l'acceptation d'un proton ou d'un groupement hydroxyle.

Ces argiles comportent trois particularités importantes qui doivent être considérées dans cette étude :

- la palygorskite du fait de l'existence de ces canaux, comporte une méso- et microporosité importante et une surface spécifique élevée, 150 m^2/g (Serna and Van Scoyoc, 1979),
- la capacité d'échange cationique de la palygorskite est plutôt faible. Elle est de l'ordre de 4 à 40 mEq/100g. De plus grandes valeurs sont probablement dues à des impuretés (Galan, 1996),
- la palygorskite est une argile stable dans un milieu alcalin et devient instable dans un milieu acide. Elle se dissout et les ions Mg^{2+} et Si^{4+} sont libérés dans le milieu acide (Singer et Norrish, 1974).

b) Minéraux du calcium

Les minéraux du calcium en présence, minéraux semi-solubles, cristallisent dans des systèmes cristallins totalement différents et comportent des propriétés minérales spécifiques. Le **Tableau 2-9** reporte chacune des spécificités minérales, cristallines de ces minéraux et les produits de solubilité.

minéraux	formule générale	système cristallin	clivage	densité	Produit de solubilité
calcite	$CaCO_3$	trigonal	parfait sur plan [100}	2,72-2,94	$10^{-8,345}$ (Amankonah et al., 1985)
Carbonato fluoro apatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$	hexagonal	indistinct sur {0001}	3,1-3,2	$10^{-58,3}$ (Mac Dowell et al., 1977) 10^{-102} (Perrone et al., 2002)
gypse	$CaSO_4.2H_2O$	monoclinique	parfait sur {010} net sur {100} net sur {011}	2,3	$10^{-4,62}$ (Al-Barrak et Rowell, 2006)
fluorite	CaF_2	cubique	parfait sur {111}	3,18	$4,0.10^{-11}$ (Butler, 1964) $1,7.10^{-10}$ (Latimer, 1952)

Tableau 2-9 - Spécificités minérales et cristallines des minéraux du calcium

L'apatite est un phosphate de calcium, de structure cristalline de type hexagonal. Plusieurs espèces minérales font partie du groupe des apatites suivant la présence de l'ion prévalent H, Cl et F et de la substitution des ions phosphates par des ions carbonates :

- la chloroapatite, $Ca_5(PO_4)_3Cl$,
- la fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$,
- l'hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$,
- la carbonato-fluoroapatite, $Ca_5(PO_4,CO_3)_3F$,
- la carbonato-hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4,CO_3)_3OH$.

Les terres rares, le manganèse peuvent être en substitution de Ca^{2+} dans le réseau cristallin de ces minéraux. L'uranium et le thorium se trouvent incorporés dans les apatites sous forme d'inclusions solides de type UO_2, ThO_2, $CaU(PO_4)_2$ et $CaTh(PO_4)_2$ (Baumer et Caruba, 1983).

Perrone et al., 2002, reportent que le produit de solubilité de la carbonato-fluoroapatite synthétique s'élève à $10^{-103\pm2}$. Mais le minéral naturel, contenant de nombreuses substitutions isomorphiques élémentaires et moins cristallin, est plus soluble et se dissous de façon incongruente.

Plus un minéral est soluble, moins la surface minérale de ce dernier adsorbera de réactif responsable de son hydrophobation de surface. Il aura moins la capacité de flotter. D'après le **Tableau 2-9**, le gypse sera le minéral le moins propice à flotter et la carbonato-fluoro apatite, le minéral, le plus simple à flotter. Mais, une autre propriété de surface joue un rôle important sur l'hydrophobation des surfaces : la densité de sites d'adsorption sur la surface minérale. Suivant le système cristallin dans lequel le minéral de calcium cristallise et suivant le plan de clivage du minéral, la densité de sites à la surface sera plus ou moins

importante. Plus la densité de sites de Ca^{2+} est importante, et plus il y a de chance de former une couche compacte de collecteur.

$$d{Ca^{2+}}_{(gypse)} < d{Ca^{2+}}_{(Carbonato\text{-}fluoro\text{-}apatite)} < d{Ca^{2+}}_{(calcite)} < d{Ca^{2+}}_{(fluorite)}$$

Figure 2-6 – Classement des minéraux du calcium en fonction de leur densité de site Ca^{2+} en leur surface

Suivant les systèmes cristallins des minéraux du calcium, ces derniers sont rangés par ordre croissants suivant leur densité de sites Ca^{2+} à leur surface (cf. **Figure 2-6**). Le gypse est donc le minéral qui flottera le moins et la fluorite le plus.

2.2.3.2. Equilibres des surfaces des silicates et minéraux du calcium en milieu aqueux

En milieux aqueux, les espèces minérales en présence subissent à leur surface de nombreux phénomènes chimiques tels que des réactions de protonation ou déprotonation, des phénomènes de dissolution, de dissociation des espèces minérales en fonction du pH. Ces phénomènes modifient de façon significative les propriétés de surface des minéraux et également l'état chimique de la pulpe (dans le cas de flottation de minerai). Il en résulte des résultats différents de ceux obtenus en flottation des minéraux purs.

Dans le cas des silicates, ces derniers sont solubles en milieu acide. En milieu neutre ou basique, des réactions de protonation avec les espèces chimiques de surface se réalisent (cf. **Figure 2-7**). Toutes ces réactions de surfaces sont régies par des constantes de stabilités K_s.

Les minéraux du calcium comportent une solubilité importante notamment le gypse mais également, la calcite. La carbonato-fluoro apatite est le minéral le moins soluble des minéraux du calcium. Le **Tableau 2-9** reporte les produits de solubilités de ces minéraux.

De part ces phénomènes de dissolution des espèces minérales en surface des minéraux, de nombreux ions peuvent être présents en solution. Des phénomènes d'adsorption de ces derniers sur les surfaces minérales non sélectifs sont engendrés. Ces derniers réagissent également avec les réactifs (collecteurs en solution) formant des sels de réactifs précipitant à la surface des minéraux de façon non sélective.

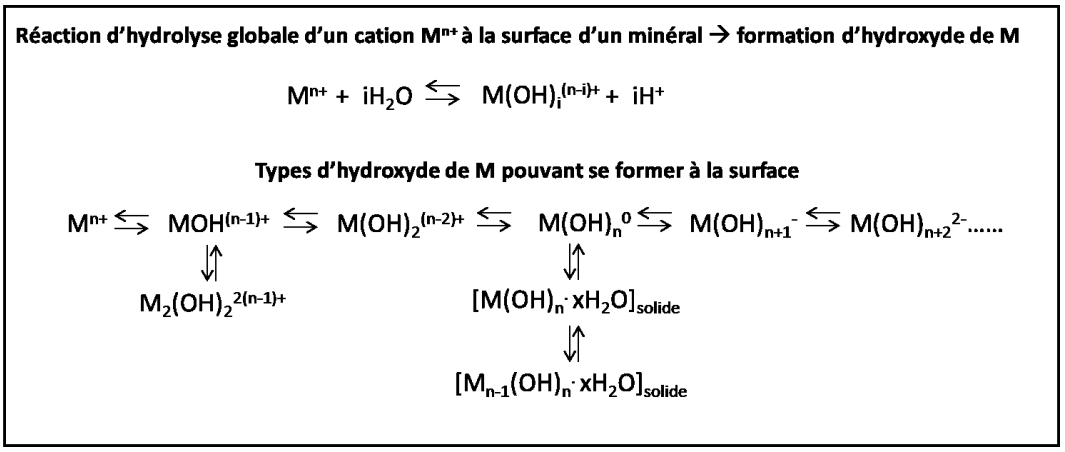


Figure 2-7 - Hydrolyse des cations M^{n+} en surface des minéraux après broyage

De ce fait, il est important de connaître les différentes espèces susceptibles de se former en solution aqueuse afin d'orienter l'étude et d'interpréter les résultats de séparation par flottation.

a) Les silicates

Les silicates sont des minéraux de type oxydes hydratés. Lors des opérations de broyage les liaisons covalentes entre atomes constitutifs du réseau cristallin de ces minéraux sont cassées en l'occurrence les liaisons covalentes des groupements siloxane Si-O-Si ou Si-O-Al ou Si-O-Mg. Des charges superficielles apparaissent à la surface de ces minéraux suivant la **Figure 2-8** (Alkan et al., 2005).

Après le broyage, suivant l'endroit de cassure sur un quartz par exemple, trois types de groupements sont présents à la surface : $\equiv Si^{+}$, $\equiv SiO_2^{2-}$, $\equiv SiO_3^{3-}$. Dans le milieu aqueux, ces groupements chargés réagissent avec les ions constitutifs de l'eau OH^- et H^+ pour former des groupements silanols ≡SiOH, ou des groupements silanédiol $\equiv Si(OH)_2$ et des groupements silanétriol $\equiv Si(OH)_3$. Des phénomènes d'hydration (réaction acido-basique) ont lieu au niveau de ces cassures (cf. **Figures 2-7 et 2-8**).

D'après Huang, (1981) et Duval et al. (2002) plusieurs types de groupements peuvent se former en fonction du pH du milieu sur la surface du quartz (cf. **Equation II-1**)

$$\equiv Si(OH)_2^+ \leftrightarrow \equiv SiOH \leftrightarrow \equiv SiO^- \qquad \text{(II-1)}$$

Les possibles réactions de surfaces sur les silicates sont reportées suivant les **Equations II-2, II-3**, avec M représentant les ions métalliques Si, Al ou Mg. Duval et al., 2002, reportent deux pKa de déprotonation des espèces en surface du quartz.

$$\equiv MOH + H^+ \leftrightarrow \equiv MOH_2^+ \qquad pK_1 = -1{,}0 \qquad \text{(II-2)}$$

$$\equiv MOH \leftrightarrow \equiv MO^- + H^+ \qquad pK_2 = 4 \qquad \text{(II-3)}$$

L'augmentation du pH permet la formation de groupements MO^- suivant l'équation réactions **II-3**. Les charges négatives à la surface des silicates résultent d'une déprotonation des groupements silanols de la surface. A pH acide, les groupements positifs, MOH_2^+, peuvent se former suivant l'**Equation II-2**. En définitive, ces équations impliquent que les silicates, oxydes hydratés, sont considérés comme des acides diprotiques avec deux protons dissociables.

Dans le cas des phyllosilicates tels que la biotite, la muscovite et la palygorskite, les sites actifs sur la surface de ces minéraux ne se trouvent que sur les faces latérales suivant le plan de clivage {001} pour la biotite et la muscovite et {110} pour la palygorskite. Lors du broyage, un délitage des différentes couches composant ces minéraux se produit. L'équilibre électronique auparavant respecté par la présence d'ions entre les feuillets, pour le cas des argiles, ne l'est plus et des charges de surfaces apparaissent au niveau des faces latérales de ces minéraux (cf. **Paragraphe 2.2.3.1.a**).

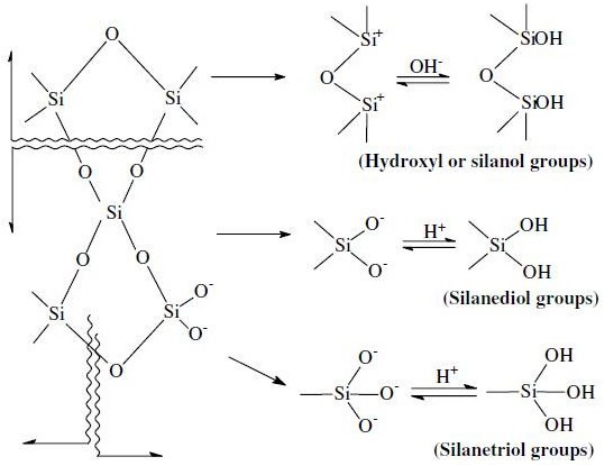


Figure 2-8 – liaisons covalentes cassées après broyage et développement des charges de surfaces des silicates (d'après Alkan et al., 2005)

b) Les minéraux du calcium

Les minéraux du calcium sont représentés dans cette étude par la calcite, le gypse, la fluorite et la carbonato-fluoro apatite.

Ce sont des minéraux semi-solubles et présentent des produits de solubilités reportés dans le **Tableau 2-9**.

Outre le fait de casser des liaisons covalentes par broyage, le phénomène de dissolution des surfaces minérales est également à l'origine de formation des charges de surface et des sites à la surface de ces minéraux. Comme dans le cas des silicates, des réactions de protonation des espèces chimiques en surface ont lieu à la surface de ces minéraux (cf. **Figure 2-7**).

1-La calcite

La dissolution de la calcite est largement étudiée et parfaitement décrite par de nombreux auteurs (Somasundaran et Agar, 1967 ; Plummer et al., 1978 ; Chou et al., 1989 ; Van Capellen, 1993 ; Fuerstenau et al. 1992 ; Pokrovsky et al., 1999a,b ; Arvidson et al, 2003). D'après Pokrovsky et al., 2005 et 2009, la dissolution de la calcite est fonction du pH. Les modèles de dissolution de la calcite développés par Van Capellen et al. (1993) et Pokrovsky et al. (1999a,b), appelé modèles SCM, et l'étude réalisée par Villegas-Jiménez et al., 2009, permettent une analyse précise de la dissolution de la calcite dans le cadre de la théorie de coordination de surface. Les sites à la surface de la calcite peuvent être assimilé à deux types de sites primaire d'hydration/protonation : $>CaOH^0$ et $>CO_3H^0$ produits par les réactions de protonation et d'hydration des sites de la surface de la calcite en milieu aqueux, contrôlent la réactivité de surface de la calcite. Pour des pH inférieurs à 5, la dissolution de la calcite du fait de la présence des ions H^+ en solution peut être expliqué par la protonation des groupements carbonate de la surface permettant la formation du groupement $>CO_3H^0$ alors que pour des pH supérieurs à 6, l'hydration des sites métalliques entièrement hydratés ($>CaOH_2^+$) à la surface de la calcite à partir des sites calcium gouverne la dissolution de la calcite (Pokrovsky et Schott, 2001, 2002).

L'effet de la pression partielle de CO_2 a un effet limité sur le taux de dissolution de la calcite, malgré le fait que son taux de dissolution augmente pour un pH fixé à 4 de trois fois sa valeur initiale en faisant varier la pression partielle de CO_2 de 1 à 20 atm (Pokrovsky et al., 2005, 2009). Cependant, ce taux de dissolution reste stable pour des pressions partielles en dioxyde de carbone comprises entre 25 et 50 atm à pH 4 et à température 25°C. Cette variation du taux de dissolution de la calcite entre 1 et 20 atm de PCO_2 serait plutôt attribuée au fait de la dissolution du CO_2 dans l'eau (cf. **Equation II-7**) entrainant la formation d'ions bicarbonates, se dissociant en deux protons H^+ et en ions carbonates CO_3^{2-}, et un abaissement du pH (Pokrovsky et al., 2009). Ces auteurs expliquent que la stabilisation du taux de dissolution de calcite pour un pH à 4, avec une pression partielle en CO_2 comprise entre 20 et 50 atm par le fait de la présence d'ion CO_3^{2-} en grande proportion interagissent avec les sites de surface de la calcite tels que $>CaOH_2^+$. Les sites $>CaHCO_3^0$ formés stabilisent la surface et empêchent l'augmentation de la dissolution de la calcite.

D'après les équations d'équilibre ci-dessous, la concentration des différentes espèces dissociées en fonction du pH en solution aqueuse peut être calculée.

$CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$pK_1 = 8,4$	(II-4)
$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	$pK_2 = -10,3$	(II-5)
$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$	$pK_3 = -6,3$	(II-6)
$CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$	$pK_4 = 1,5$	(II-7)
$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow CaHCO_3^+$	$pK_5 = -0,87$	(II-8)
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3(aq)$	$pK_6 = -3,3$	(II-9)

$$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaOH^+ + H^+ \qquad pK_7 = 12,9 \qquad \text{(II-10)}$$

$$Ca^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+ \qquad pK_8 = 22,8 \qquad \text{(II-11)}$$

Dans le cas d'un système ouvert, en émettant une première hypothèse telle que les activités et les molarités des espèces soient identiques et une deuxième hypothèse telle que la pression partielle de dioxyde de carbone soit constante et égale à $10^{-3,5}$ atm, le graphique de spéciation des espèces de la calcite en milieu ouvert peut être tracé (cf. **Figure 2-9**).

En milieu acide, l'espèce prédominante est Ca^{2+} et en milieu basique, CO_3^{2-} et HCO_3^- sont les espèces prépondérantes sur la surface de la calcite.

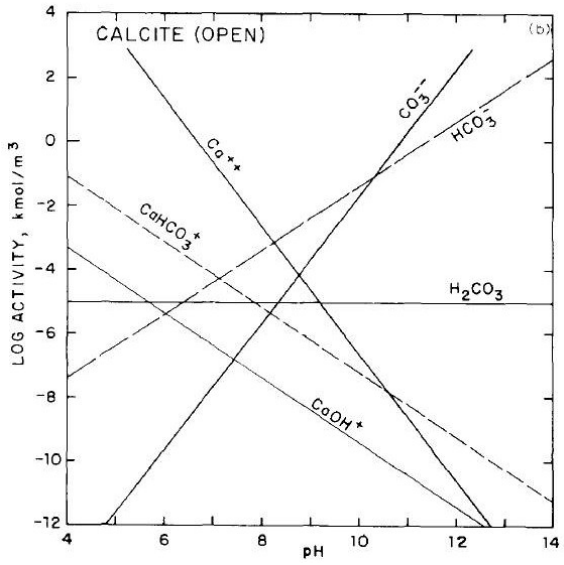


Figure 2-9 – Spéciation des espèces en surface de la calcite en solution aqueuse, système ouvert (d'après Somasundaran et al., 1985)

2-Le gypse.

Ce minéral de calcium étudié dans cette recherche est le minéral le plus soluble dans l'eau (cf. **Tableau 2-8**). Le gypse se dissout dans l'eau selon l'**Equation II-12**.

$$CaSO_4(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad Ks = 6,1.10^{-5} \qquad \text{(II-12)}$$

Suivant le pH de la pulpe, les espèces majoritaires sont Ca^{2+} et SO_4^{2-} en surface du minéral.

3-La fluorite.

La fluorite a un produit de solubilité proche de celui de la calcite (cf. **Tableau 2-9**). La dissolution de la fluorite peut être résumée par l'équation suivante :

$$CaF_2(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^- \qquad Ks = 4.10^{-11} \qquad \text{(II-13)}$$

Il y a cependant des réactions de dissolution intermédiaires permettant de produire les différentes espèces chimiques reportées dans le diagramme de spéciation des espèces (cf. **Figure 2-10**).

Les espèces majoritaires à pH acide ou basique sont Ca^{2+} et F^- en surface du minéral.

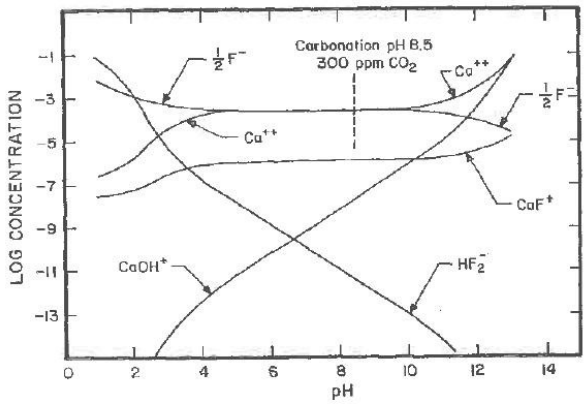


Figure 2-10 – Spéciation des espèces en surface provenant de la dissolution de la fluorite en fonction du pH (Miller et Hiskey, 1972).

4-La carbonato-fluoro apatite

La dissolution de l'apatite (Somasundaran et al., 1985), notamment de la carbonato-fluoro apatite est largement étudiée et parfaitement décrite par Perrone et al. (2002). D'après les équations d'équilibre ci-dessous, la concentration des différentes espèces dissociées en fonction du pH en solution peut être calculée.

$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow CaHPO_4(aq)$	$pK_1 = -2,4$	(II-14)
$Ca^{2+} + PO_4^{3-} \leftrightarrow CaPO_4^-$	$pK_2 = 6,46$	(II-15)
$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaOH^+ + H^+$	$pK_3 = 12,73$	(II-16)
$Ca^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H^+$	$pK_4 = 25,71$	(II-17)
$Ca^{2+} + F^+ \leftrightarrow CaF^+$	$pK_5 = -1,1$	(II-18)
$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow CaHCO_3^+$	$pK_6 = -0,87$	(II-19)
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3(aq)$	$pK_7 = -3,3$	(II-20)
$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$	$pK_8 = 2,12$	(II-21)
$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$	$pK_9 = 7,21$	(II-22)
$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$	$pK_{10} = 12,67$	(II-23)
$HF \leftrightarrow H^+ + F^-$	$pK_{11} = 3,2$	(II-24)
$CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$	$pK_4 = 1,5$	(II-25)
$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$pK_{12} = 6,38$	(II-26)
$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	$pK_{13} = 10,38$	(II-27)
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	$pK_{14} = 14$	(II-28)

De part ces équilibres, les concentrations des diverses espèces dissociées en fonction du pH peuvent être calculées en faisant deux hypothèses (hypothèses similaires à celle émise en **Paragraphe 2.2.3.2. b) 1))**.

En milieu acide, l'espèce prédominante est représentée par Ca^{2+}, en milieu basique, par deux espèces : HCO_3^- et CO_3^{2-} sur la surface du minéral.

2.2.3.3. Influence des ions en solution provenant de la dissolution des minéraux du minerai sur les propriétés de surfaces des minéraux

Les ions provenant de la dissolution des minéraux d'un minerai peuvent s'adsorber ou précipiter non préférentiellement à la surface des autres minéraux (ceci en fonction du pH) et par là même, changer leur propriété de surface.

a) Dissolution des silicates : cas de la palygorskite

Les silicates se dissolvent en milieu acide en relâchant des ions silicium, aluminium ou magnésium suivant le type de silicates (Calas et al., 1969).

La palygorskite est stable en milieu basique mais soluble en milieu acide (Singer et Norrish, 1974 ; Neaman et Singer, 2000, 2004). Des ions magnésiums, siliciums, aluminium et fer provenant de la dissolution de cette dernière se trouvent en solution.

L'hydrolyse de la palygorskite peut être décrite par les deux réactions en **Equation (II-29)** et **(II-30)**, d'après Singer et Norrish, (1974).

En milieu neutre :

$$Si_{4,01}Al_{0,46}Mg_{1,35}Fe_{0,24}O_{10,5} + nH_2O \leftrightarrow 4Si(OH)_4 + 0{,}46Al(OH)_4^- + 1{,}35Mg^{2+} + 0{,}24Fe(OH)_3 + 2{,}24OH^- \quad \text{(II-29)}$$

En milieu acide :

$$Si_{4,01}Al_{0,46}Mg_{1,35}Fe_{0,24}O_{10,5} + 8{,}09H_2O + 2{,}24H^+ \leftrightarrow 4Si(OH)_4 + 0{,}46Al(OH)_4^- + 1{,}35Mg^{2+} + 0{,}24Fe(OH)_3 \quad \text{(II-30)}$$

D'après Neaman et Singer, 2000, le taux d'ions Mg^{2+} et Si^{4+} provenant de la dissolution de la palygorskite augmente avec le temps impartit à la dissolution de ce minéral. L'ensemble des recherches effectuées sur la dissolution de la palygorskite ont mis en évidence que le magnésium est l'élément le plus facilement relâché en solution comparé au silicium ou aux autres éléments tels que l'aluminium ou le fer. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les ions Mg^{2+} se trouvent sur les bords de la couche octaédrique au niveau des canaux de la palygorskite.

. En solution, le groupement $Si(OH)_4$ précipite sur les surfaces minérales de façon non sélective sous forme de SiO_2 au pH 5,5. La formation de ce précipité dépend de la concentration en ion Si^{4+} provenant de la dissolution des silicates (Calas et al. 1969). De même, le pH de précipitation de la brucite ($Mg(OH)_2$) dépend de la concentration en ions Mg^{2+}. L'intervalle optimum du pH de précipitation de la brucite est compris entre 9,6 et 10,5 (El-Salmawy et al., 1993 ; Pokrovsky and Schott, 2004). Ces deux intervalles de pH doivent être pris en compte pour l'interprétation des résultats obtenus en flottation soit des minéraux purs mais surtout lors des essais effectués sur minerai.

Aucune étude à l'heure actuelle n'a été réalisée à propos de l'effet de la force ionique en fonction du pH sur le comportement de dissolution de la palygorskite (cf. **Chapitre 5**) et de ce fait sur le taux de magnésium relâché en solution. Il a été proposé de réaliser cette étude afin de déterminer le pH optimum de flottation pour s'affranchir de la précipitation éventuelle de brucite ou de silice amorphe sur les surfaces minérales.

b) Dissolution des minéraux du calcium et formation de précipités à divers pH.

Les minéraux du calcium sont des minéraux semi-solubles en milieu aqueux et leur surface est représentée par diverses espèces chimiques en fonctions du pH. Ces espèces chimiques superficielles peuvent interagir avec les espèces dans le milieu et former des précipités en surface des minéraux à un certain pH. La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau est également à prendre en compte puisque l'ensemble des minéraux du calcium se trouvent dans un milieu aqueux en système ouvert.

1- Equilibre hydroxyapatite-calcite-monétite

Comme il a été mentionné auparavant, parmi les minéraux du calcium étudiés, l'apatite est le minéral semi-soluble le plus stable des minéraux étudiés dans les conditions expérimentales naturelles, en système ouvert.

Cependant, à la surface de l'apatite en fonction du pH, deux espèces minérales peuvent se former à partir des espèces chimiques en solution (HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}) : la monétite ($CaHPO_4$) et la calcite (Somasundaran et Wang, 1984 ; Somasundaran et al., 1985). La **Figure 2-11** montre les isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite, de la monétite et de la calcite.

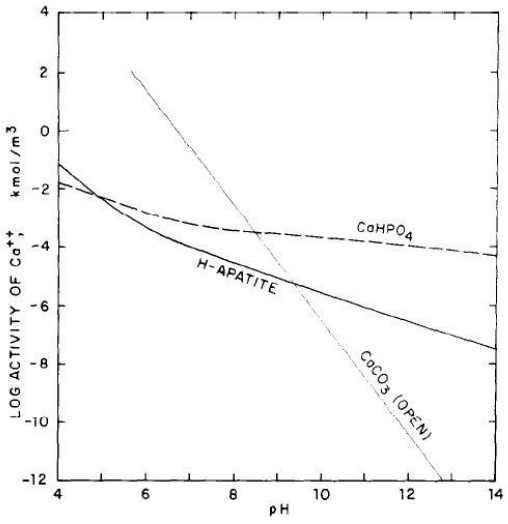


Figure 2-11 – Isothermes de solubilité à 25°C de la monétite, de l'hydroxyapatite et de la calcite en fonction du pH (Somasundaran et al., 1985)

Le point de concours des courbes entre l'hydroxyapatite et la monétite se trouve à pH 4,8. Dans des conditions de pH acide inférieur à 4,8, la précipitation de la monétite couvre la surface de l'apatite ou la surface de l'apatite réagit avec le milieu et se convertit en monétite. De plus, un deuxième point de concours est visible sur la **Figure 2-11**, celui des isothermes de solubilité de l'hydroxyapatite et de la calcite ayant lieu à pH 9,3. Au-delà de ce pH, la calcite est plus stable et les deux phénomènes décrits pour la monétite peuvent également avoir lieu pour la calcite. La réaction suivante illustre bien la conversion de l'apatite en calcite (cf. **Equation II-31**).

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 10CO_3^{2-} \leftrightarrow 10CaCO_3(s) + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \qquad \text{(II-31)}$$

Cette réaction de conversion de la surface de l'apatite en calcite ou de formation/précipitation de la calcite en surface peut être inverse. Dans le cas où la calcite se trouve dans un milieu aqueux riche en ions phosphates, en système ouvert, à un pH pour lequel le taux de phosphate en équilibre avec l'apatite excède de loin le taux de phosphate demandé pour convertir la surface de la calcite en apatite, la surface de la calcite se convertit en apatite à pH inférieur à 9,3 (Amankonah et Somasundaran, 1985).

2- Equilibre hydroxyapatite-fluoroapatite-fluorite-calcite

En présence d'ion fluorure provenant de la dissolution de la fluorite présente dans le minerai étudié, les équilibres décris ci-avant sont modifiés.

La **Figure 2-12** montre les isothermes de solubilité de divers minéraux du calcium tels que la fluorite, l'hydroxyapatite, la fluoroapatite et la calcite en fonction du pH (Somasundaran et al., 1985).

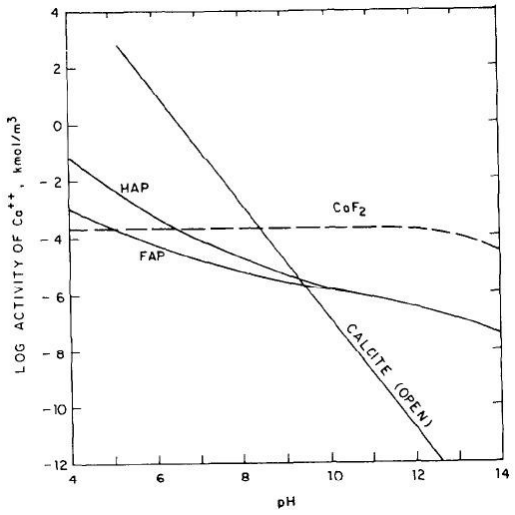


Figure 2-12 – Isothermes de solubilité de la fluoroapatite (FAP), de l'hydroxyapatite (HAP), de la fluorite (CaF_2) et de la calcite en fonction du pH en système ouvert (Somasundaran et al. 1985)

La fluorite est le minéral semi-soluble le plus stable pour des pH inférieurs à 5. La fluoroapatite est le minéral le plus stable pour des pH compris entre 5 et 9,4. Enfin, le minéral semi-soluble le plus stable à pH supérieur à 9,4 est la calcite.

Suivant la **Figure 2-12**, la surface de l'apatite à des pH inférieurs à 5 est convertie en fluorite. Les études réalisées par Wang, (1975), Lin et al., (1981) Somasundaran et Wang, (1984) vont dans le sens de cette affirmation.

3- Equilibre calcite-gypse.

Du fait que le gypse soit le plus soluble des minéraux du calcium, la haute activité de Ca^{2+} amène à la précipitation de $CaCO_3$ sous certaines conditions de pH si le système est ouvert. La **Figure 2-13** montre la possibilité de conversion de la surface du gypse en calcite à 25°C.

A des valeurs de pH supérieurs à 8,2, il est probable selon Somasundaran et al., 1985, que la surface du gypse se convertisse en calcite si le système est ouvert.

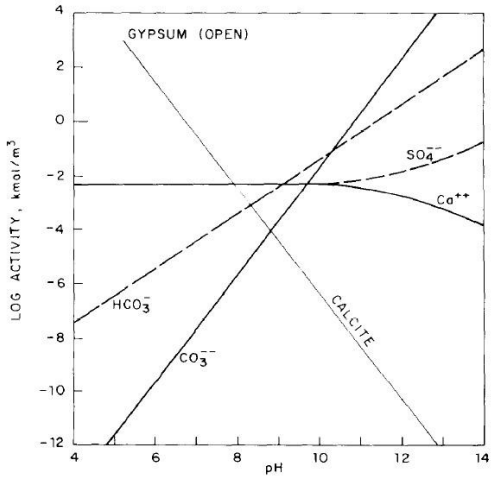


Figure 2-13 – Conversion de la surface du gypse par de la calcite en fonction du pH en système ouvert (Somasundaran et al. 1985)

4- Equilibre fluorite-calcite

D'après le diagramme des isothermes de solubilités de la fluorite et de la calcite (cf. **Figure 2-12**), selon Somasundaran et al., (1985), il est possible de prédire que la surface de la fluorite subit une réaction permettant la formation de calcite ou que la calcite précipite sur la surface de la fluorite pour des pH supérieurs à 8.

Miller et Hiskey, 1972, ont réalisé une étude sur le potentiel zêta de la fluorite en fonction du pH à différentes pression partielle de CO_2. Plus la pression partielle de dioxyde de carbone augmente, plus le point de charge nulle (cf. **Chapitre 4**) diminue (cf. **Tableau 2-10**).

P_{CO2} (ppm)	Point de charge nulle (PCN)
16 400	9,1
300	10,25
13,9	11,3

Tableau 2-10 – Point de charge nulle (PCN) de la fluorite en fonction de la pression partielle de CO_2 (Miller et Hiskey, 1972)

Malgré le fait que pour un système à l'équilibre fluorite-eau, il a été suggéré que la charge de surface de la fluorite entre pH 4 et 10 n'est pas dépendante du pH, les résultats obtenus par Miller et Hiskey en 1972, démontrent le contraire, surtout au-dessus de pH 8 (cf. **Figure 2-14**).

Le potentiel zêta de la fluorite est stable jusque pH 8 et commence à décroitre de façon significative au-dessus de ce pH. Cette décroissance peut être expliquée par le phénomène de carbonatation de la surface de la fluorite et formation de calcite (cf. **Equation II-32**) En effet, d'après Miller et Hiskey, 1972, des études de surface de la fluorite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont permis de mettre en évidence la présence de groupement carbonate à la surface de la fluorite pour un pH de 8,5.

$$CaF_2(surface) + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 + 2F^- \qquad \text{(II-32)}$$

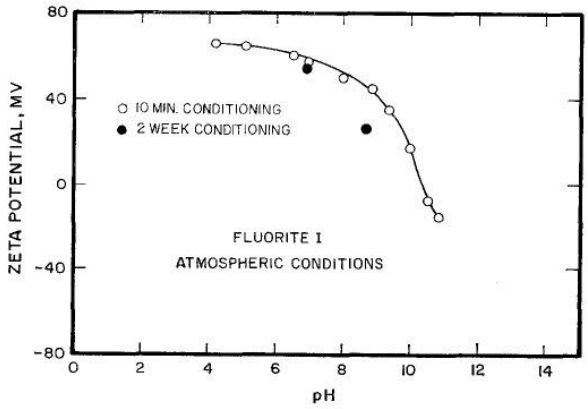


Figure 2-14 – Potentiel zêta de la fluorite en fonction du pH dans les conditions atmosphériques (Miller et Hiskey, 1972)

Les réactions suivantes montrent la formation de l'ion carbonate par dissolution de CO_2 de l'atmosphère (cf. **Equations II-33, II-34, II-35, II-36**).

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq) \qquad K_1 = 3{,}4.10^{-2} \qquad \text{(II-33)}$$
$$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad K_2 = 2{,}6.10^{-3} \qquad \text{(II-34)}$$
$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad K_3 = 1{,}7.10^{-4} \qquad \text{(II-35)}$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_4 = 5{,}6.10^{-11} \qquad \text{(II-36)}$$

c) Présence d'ions Ca^{2+} dans la pulpe : cas de la surface des silicates

Dans le cas de valorisation d'un minerai comme celui de Trekkopje, les minéraux de gangue sont constitués de silicates et de minéraux du calcium. D'après les paragraphes précédents, les minéraux du calcium se dissolvent lors de la mise en suspension et un taux non négligeable d'ion divalent de calcium se trouvent en solution dans la pulpe.

Le rôle déprimant des cations Ca^{2+} sur les propriétés de surface des silicates (flottation opérée à l'aide de collecteurs cationiques) et par là même, sur le comportement de flottation de ces derniers a été étudié par Scott et Smith, (1993) et Hopstock et Agar, (1968).

Scott et Smith, 1993, ont réalisé des essais de flottation sur quartz pur (-212 +45 µm) à l'aide de N-alkyl 1,3 diaminopropanes C8, C12 et C16, à divers pH, en présence et en absence de $CaCl_2$ (0,1 M). Il a été mis en évidence que la présence de Ca^{2+} dans la pulpe lors de la flottation du quartz diminue de façon considérable le taux de récupération de ce minéral pour des concentrations d'amine C8, C12 et C16 de 10^{-5} M. La présence d'ion divalent de calcium augmente de dix la consommation d'amine pour obtenir un taux de récupération élevé du quartz. Cet ion agit comme déprimant des surfaces du quartz dans toutes les gammes de pH mais préférentiellement dans les gammes acides et fortement basiques. La **Figure 2-15** illustre les espèces présentes à divers pH du système Ca(II)-eau contenant 0,1 M de Ca(II).

En considérant le diagramme ci-dessous de spéciation du système Ca(II) dans l'eau (cf. **Figure 2-15**) et également les recherches effectuées par Fuerstenau et Palmer, (1976) sur la manière dont les complexes hydroxo-métalliques agissent sur la flottation des minéraux, il serait logique de penser que l'effet de déprimant de Ca(II) est plus fort à pH basique. Scott and Smith, (1993), ont démontré que la dépression du quartz se réalise à des pH un peu plus acide. Cet effet pourrait être expliqué d'une part par l'augmentation de la force ionique ce qui provoque un effondrement de la couche électrique et d'autre part par la présence de $CaOH^+$ avec Ca^{2+} en plus grande concentration. De plus, ce phénomène pourrait être expliqué par la spéciation de la surface du quartz. En effet, d'après Duval et al. (2002), à un pH de 6, la proportion de sites de la forme SiO^- est la plus importante.

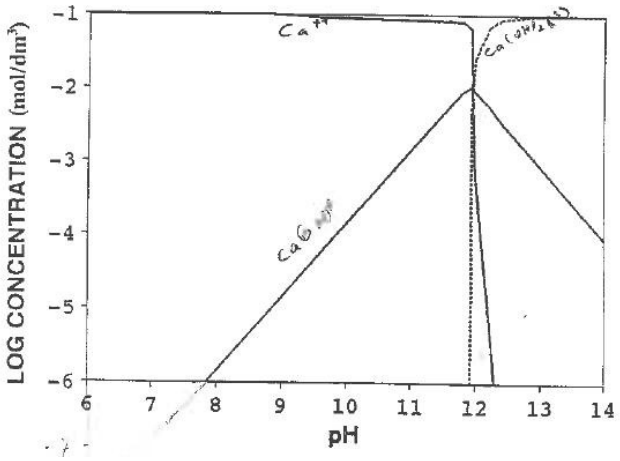


Figure 2-15 – Diagramme des logarithmes de concentration pour un système Ca(II)-eau contenant 0,1 M de Ca(II) (Scott and Smith, 1993)

La présence de Ca^{2+} peut affecter la température de Krafft du système jusqu'à l'élimination de la formation de micelles dans le système (cf. **Paragraphe 2.3.1**). De plus, Ca^{2+} est un fort compétiteur de l'amine simplement ou doublement chargée au sein de la double couche électrique (cf. **Chapitre 5**) à pH neutre. Les effets de la présence de Ca^{2+} sont similaires à ceux du Mg^{2+} dans la pulpe sur la flottation du quartz.

Dans le cas de notre étude, du fait de la présence de minéraux calciques semi-solubles (Ca^{2+} dans la pulpe) et de palygorskite (Mg^{2+} dans la pulpe), ces ions pourraient interagir avec les surfaces des silicates en présence et par là même, pourraient modifier le comportement de flottation des silicates. Il faut tenir compte de cette influence dans les interprétations des résultats.

d) Effet de Fe^{3+} dans la pulpe sur la flottation des silicates et des minéraux du calcium

Le minerai de Trekkopje, faciès calcrète, contient une petite quantité de minéraux de fer : la biotite, et des oxydes de fer tels que l'hématite et la goethite.

Il est connu que Fe^{3+} provenant de la dissolution partielle des minéraux du fer contenu dans le minerai peut jouer le rôle d'activateur sur les surfaces minérales soit des silicates, soit des carbonates dans le cas de l'utilisation de collecteur anioniques pour flotter ces minéraux (Ananthapadmanabhan et Somasundaran, 1985).

D'après Wang and Yu, 2007, Fe^{3+} est un activateur des surfaces minérales des silicates (Spodumène et Béryl). La présence de cette espèce ionique dans la pulpe minérale permet la flottation de ces deux minéraux à l'aide d'un mélange de 75 % d'acide oléique et 25 % de dodécylamine alors qu'au naturel, ces minéraux flottent difficilement. L'effet de cet ion sur la surface de ces minéraux est la plus forte pour des pH compris entre 6 et 9 avec une faible concentration en ion Fe^{3+} dans la pulpe, d'environs 35 mg/L.

2.3. ORIGINE, NOMENCLATURE ET EQUILIBRES CHIMIQUES DES REACTIFS DE FLOTTATION EN MILIEU AQUEUX

Les réactifs de flottation, employés dans cette étude, sont classés selon leur rôle dans le procédé de flottation. Il y a trois types de réactifs pouvant être décrits :

- les agents collecteurs : après adsorption de ces derniers à la surface minérale, ils hydrophobent celle-ci,
- les agents déprimants : leur rôle est d'empêcher l'adsorption de collecteur à la surface minérale,
- les agents moussants : ce sont des réactifs qui abaissent la tension superficielle de l'interface liquide/gaz et interviennent dans le processus d'attachement entre particules et bulles.

Dans cette étude, afin de réaliser les séparations minérales souhaitées, de nombreux réactifs ont été testés. De plus, les effets synergiques entre réactifs ioniques et non ioniques ont été étudiés en termes de sélection de séparations minérales, d'abaissement de la consommation en réactif ionique et d'effet sur l'adsorption du réactif ionique. Les collecteurs ioniques testés sont de type cationiques et anioniques, réactifs classiques pour la flottation des minerai d'oxydes et silicatés. Les réactifs non ioniques testés sont de type alcool à longue chaîne alkyl. Des déprimants inorganiques et organiques des minéraux du calcium ont été également utilisés. Les caractéristiques générales de ces réactifs sont décrites ci-dessous.

2.3.1. Propriétés physico-chimiques d'un tensioactif en solution aqueuse

Les tensioactifs ioniques solubles en milieu aqueux cités pré-avant, comportent des caractéristiques spécifiques décrites par Leja en 1982 :

- tendance à la dissociation, l'ionisation et l'hydrolyse en fonction du pH,
- abaissement de la tension superficielle en solution diluée dont la concentration est inférieure à 10^{-2} M,
- tendance à former des micelles ou agrégats colloïdaux quand la concentration dépasse la concentration micellaire critique soit CMC et que la température est supérieure à la température de Krafft.

La **Figure 2-16** illustre les différents états dans lesquels ces tensioactifs peuvent se trouver suivant les divers paramètres tels que la température de Krafft (Tk), (température pour laquelle les droites de la concentration micellaire et la courbe de solubilité se rencontrent – point triple à partir duquel le tensioactif se trouve à l'état cristallin), la concentration micellaire critique, le pH critique de solubilité. Le pH peut également jouer un rôle important dans la solubilité des tensioactifs (cf. **Figures 2-17 et 2-25**). Au-delà d'un pH critique, pour une concentration du tensioactif au-dessus de la limite de solubilité, celui-ci n'est plus

soluble. A ce stade, le tensioactif est sous forme de cristal hydrate et précipite dans la solution.

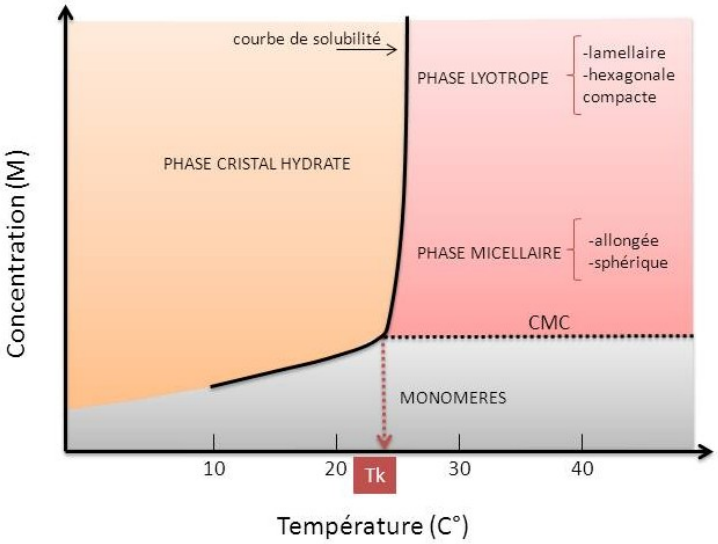


Figure 2-16 - Diagramme de phase d'un tensioactif ionique en fonction de la température (modifié d'après Cases et Villieras, 1992)

Selon Villieras et Case, 1992, deux domaines de phases peuvent être considérés pour un tensioactif ionique. Le premier est défini par une température inférieure à la température de Krafft (T<Tk), le second par T>Tk.

Le premier domaine est représenté sur la **Figure 2-16** par une aire orange et définit l'état de phase du tensioactif sous forme de cristal hydrate. Dans cette configuration, les chaînes alkyl du tensioactif sont rigides, dans une configuration « trans » et sont parallèles les unes aux autres (l'entropie de conformation des chaînes alkyl est nulle). Les têtes polaires, hydrophiles sont tournées vers la solution aqueuse alors que les chaînes alkyl, hydrophobes, sont tournées vers le centre du cristal hydrate. Ce dernier a une structure en feuillet composée de deux couches de tensioactifs dont les têtes polaires sont opposées. L'épaisseur de chaque feuillet est approximativement égale à deux longueurs de chaînes alkyl du tensioactif. Entre les feuillets de ce cristal hydrate, de l'eau et des contres ions peuvent s'y trouver.

Le deuxième domaine est représenté pour une température supérieure à la température de Krafft. Deux domaines peuvent être définis : phase monomère et phase micellaire. Si la concentration en tensioactif est inférieure à la concentration micellaire critique (CMC), les tensioactifs sont sous forme de monomères. Au-dessus de la CMC, les monomères s'assemblent pour former des micelles soit allongés soit sphériques. Pour des concentrations encore plus élevées, les tensioactifs sont sous forme de phases lyotropes ou phases cristal liquide de forme tout d'abord hexagonal compacte puis lamellaire (cf. **Figure 2-16**).

Dans le cas de phase micellaire, la tête polaire est située en périphérie du micelle et la phase apolaire ou lipophile (les chaînes alkyl) est au centre du micelle. Dans les conditions de formation des micelles et autre polymorphes de ces tensioactifs, les chaînes alkyl n'ont plus

une entropie de conformation nulle. Ces dernières sont flexibles et les différentes conformations de ces dernières s'opèrent au niveau de la rotation des liaisons C-C des groupements $–CH_2-$ de ces chaînes alkyl. Trois conformations sont possibles : la conformation trans (la plus stable) et les conformations gauches (g^+ et g^-) ayant les mêmes probabilités d'existence.

Les conditions d'adsorption de ces tensioactifs est fonction de cette température de Krafft (Cases et al. 1986). Si la température de préparation des tensioactifs en solution est supérieure à la température de Krafft, les tensioactifs sont plus dispersibles homogénéiquement et donc le temps de conditionnement diminue de façon conséquente (Leja, 1982).

D'après Yoshikiyo et Moroi, 1984, deux possibilités sont envisageables pour abaisser la température de Krafft. La première consiste à augmenter la solubilité des tensioactifs comme l'acétylation d'une amine neutre telles celle qui a été réalisée avec l'ensemble des amines commerciales étudiées (cf. **Equation II-37**).

$$R - NH_2 + CH_3COOH \leftrightarrow R - NH - COCH_3 + H_2O \qquad \text{(II-37)}$$

Le deuxième réside en le fait d'abaisser la concentration micellaire critique du tensioactif. Cet abaissement est accompagné généralement par l'augmentation de la chaîne aliphatique du tensioactif (Kissa, 1994). Dans le cas de nombreux tensioactif dont la forme de l'espèce majoritaire (ionique ou neutre) dépend du pH, la concentration micellaire critique varie en fonction du pH. Elle est abaissée lorsque la forme de l'espèce majoritaire est neutre, forme moléculaire. Selon Dai et Laskovski, 1991, dans le cas du chlorure de dodécylamine, la CMC et la température de Krafft diminuent pour un pH acide et un pH basique.

De plus, l'ajout de contreions dans la pulpe tels que l'ajout de régulateur de pH soit NaOH, soit HCl en forte proportion (dans les domaines de flottation fortement acide ou fortement basique) diminue les répulsions électrostatiques des têtes polaires des tensioactifs par interaction de ces contreions avec ces dernières (Free et al., 2004). De ce fait, la concentration micellaire critique décroit. Par exemple, la CMC du sodium dodécyl sulphate dans l'eau est fixée à 8.10^{-3} M et diminue avec une concentration en H_2SO_4 de 0,5 M à 8.10^{-4} M jusqu'à $1,6.10^{-5}$ M dans HCl 1 M (Villamil et al., 1999 ; Fuchs-Godec, 2006).

Enfin, la présence d'une molécule non ionique de type alcool, non soluble, avec un tensioactif ionique soluble en milieu aqueux, peut diminuer ou augmenter la concentration micellaire critique du tensioactif ionique. Selon, Chavda et Bahadur, 2011, pour des alcools à petite longueur de chaîne alkyl, la concentration micellaire critique du surfactant ionique est augmentée. L'éthanol C_2H_5OH, affecte la stabilité micellaire en altérant la constante diélectrique de l'eau et permettant des contacts des chaînes alkyls avec la surface des micelles. Dans le cas d'alcools à chaîne alkyl de longueur plus importante, la CMC du

surfactant ionique est diminuée par une augmentation de la stabilité des micelles. Ils engendrent une diminution de la densité de surface de charge micellaire par incorporation des chaînes hydrocarbonées des alcools sous la surface des micelles. L'incorporation de ces molécules d'alcool dans les micelles diminue également la répulsion électrostatique des têtes polaires chargées des tensioactifs ioniques selon le même principe que l'ajout de contreions dans les solutions aqueuses (Graciani et al., 2010).

2.3.2. Les collecteurs cationiques

L'ensemble des collecteurs cationiques utilisés dans cette étude sont des amines (cf. **Tableau 2-11**). Le mode de préparation de ces réactifs diffère suivant que ces amines soient solubles dans l'eau ou non. Le chlorure d'hexadécylamine est soluble dans l'eau. La limite de solubilité de cette molécule est estimée à 5.10^{-4} M.

Nom commercial	Nom chimique	formule chimique	longueur de la chaîne	type d'amine	fournisseur
CATAFLOT CSO	Mélange amines primaires C16, C18	RNH_2	C16-C18	primaire	CECA
PX4815	3-(Isodecyloxy)propylamine	$R\text{-}O\text{-}NH_2$	C13	monoétheramine	CECA
PX1417	N-[3-(isodecyloxy)propyl]propane-1,3-diamine	$R_1\text{-}O\text{-}R_2\text{-}O\text{-}NH_2$	C16	monoétherdiamine	CECA
-	chlorure d'héxadécylamine	RNH_2	C16	primaire	Laboratoire Géoressources

Tableau 2-11 – Description des collecteurs cationiques

Pour les essais d'adsorption, la solution mère de départ est préparée à base d'eau déminéralisée et la concentration est fixée à 4.10^{-4} M. Une analyse en infrarouge en transmission du chlorure d'hexadécylamine a été effectuée. Le spectre infrarouge et les bandes de vibration caractéristiques de ce réactif organique sont reportés en **Annexes 8 et 9.** Les autres amines telles que le CATAFLOT CSO, le PX4815 et PX4817 sont des amines non solubles dans l'eau. Pour les rendre solubles, une acétylation de ces dernières est effectuée à l'aide d'acide acétique. Cette manœuvre effectuée, les molécules acétylées sont préparées à base d'eau déminéralisée et pour chaque solution mère, la concentration est fixée à 10^{-2} M.

2.3.2.1. Espèces prédominantes des collecteurs cationiques en fonction du pH.

Dans l'eau, les divers réactifs de type ioniques employés en flottation sont soumis à des réactions de dissociation, d'ionisation et d'hydrolyse. En fonction du pH de la solution, les formes acides ou basiques de ces réactifs sont majoritaires.

Quatre types d'amines ont été testés lors de cette recherche : deux amines primaires à longue chaîne carbonée, une monoétheramine et une monoétherdiamine.

Dans l'eau, en fonction du pH, les acétyles d'alkylammonium ou acétyles éther alkylammonium forment différents composés : des molécules neutres ($RNH_{2(aq)}$, $RONH_{2(aq)}$,

$RO_2NH_{2(aq)}$), des cations (RNH_3^+, $RONH_3^+$, $RO_2NH_3^+$) et des espèces précipitées (($RNH_{2(s)}$, $RONH_{2(s)}$, $RO_2NH_{2(s)}$).

Sachant que la fonction cationique (amine) mise en jeu dans l'adsorption est identique pour l'ensemble des collecteurs cationiques testés, nous nous concentrerons sur la description des espèces chimiques du collecteur pur d'hexadécylamine chlorure en fonction du pH.

Les réactions suivantes (cf. **Equations II-38, II-39** et **II-40**) illustrent celles que subit l'hexadécylamine chlorure dans l'eau.

$$RNH_3^+Cl^- \leftrightarrow RNH_3^+ + Cl^- \quad \text{(II-38)}$$

$$RNH_3^+ \leftrightarrow RNH_{2(aq)} + H^+ \qquad Ka = 10^{-10,61} \quad \text{(II-39)}$$

$$RNH_{2(S)} \leftrightarrow RNH_{2(aq)} \qquad S \approx 2.10^{-4}\,M \quad \text{(II-40)}$$

Les **Equations II-39** et **II-40** permettent de calculer la concentration de l'espèce ionique ou neutre de cette amine, en fonction du pH.

La constante de dissociation de l'hexadécylamine est donnée par Perrin (1965), indiquant qu'à pH 10,61, l'hexadécylamine est à 50 % dissociée. Pour l'ensemble des n-alkyl amines dont la chaîne carbonée est comprise entre C4 et C18, l'équilibre concernant la dissociation de la base RNH_2 est donné par $pK_B = 3,4$ (Leja, 1982).

D'après la balance d'équilibre des masses :

$$C_T = \{RNH_{2(aq)}\} + \{RNH_3^+\} \quad \text{(II-41)}$$

Avec C_T = la concentration initiale

$$\text{Pour } K_B = \frac{\{H^+\}}{K_a} \rightarrow (1 + K_B)\{RNH_2\} - C_T = 0 \quad \text{(II-42)}$$

Dans le cas où RNH_2 = S, la précipitation de l'amine a lieu et pHs (pH critique de précipitation) peut être calculé suivant l'**Equation II-43**.

$$pH_S = pK_a + logS - log(C_T - S) \quad \text{(II-43)}$$

La **Figure 2-17** montre le diagramme thermodynamique de solubilité du chlorure d'hexadécylamine en fonction du pH obtenue à partir de l'**Equation II-43**.

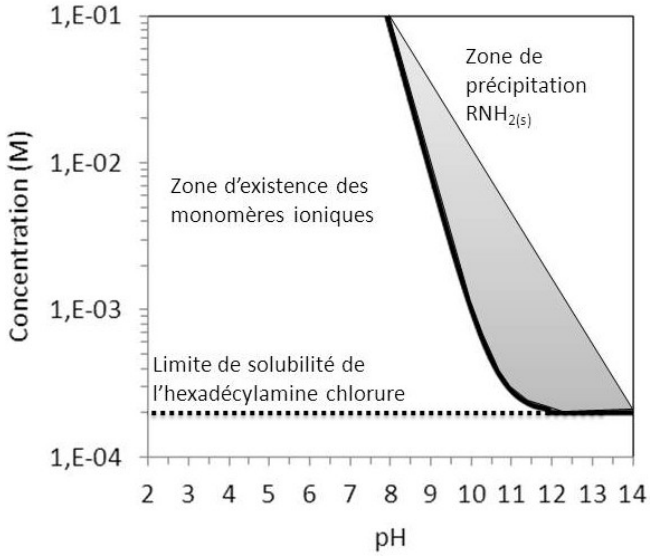


Figure 2-17 - Diagramme thermodynamique de solubilité du chlorure d'hexadécylamine en fonction du pH (obtenue à partir de l'équation II-43)

La solubilité des espèces d'amines indissociées diminue de façon drastique avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée (cf. **Tableau 2-12**). Par exemple, d'après Ralston et al., (1944) et Schubert, (1967), les solubilités des amines à chaînes carbonées C10, C12 et C14 sont les suivantes, ces amines n'étant pas chlorurées ou acétylées.

Amines	Solubilité (Ralston et al., 1944)	Solubilité (Schubert et al., 1967)
$C_{10}-NH_2$	510.10^{-6} M	$5{,}2.10^{-4}$ M
$C_{12}-NH_2$	17.10^{-6} M	$2{,}0.10^{-5}$ M
$C_{14}-NH_2$	$1{,}1.10^{-6}$ M	$1{,}2.10^{-6}$ M

Tableau 2-12 – Solubilité des alkyl amines suivant la longueur de la chaîne aliphatique (Ralston et al., 1944 ; Schubert, 1967)

- Lorsque pH<pHs, selon l'**Equation II-42**,

$$\{RNH_{2(aq)}\} = \frac{K_a C_T}{K_a + \{H^+\}} \quad \text{(II-44)}$$

$$\{RNH_3^+\} = \frac{\{H^+\} C_T}{(K_a + \{H^+\})} \quad \text{(II-45)}$$

- Lorsque pH≥pHs,

$$\{RNH_{2(aq)}\} = S = 2.10^{-4} M \quad \text{(II-46)}$$

$$log\{RNH_3^+\} = pK_a - pH + logS \quad \text{(II-47)}$$

Dans le cas où la concentration totale C_T est inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'hexadécylamine chlorurée, cette dernière ne précipite pas. La distribution des espèces est calculée à partir des **Equations II-44** et **II-45**, de même si pH < pHs.

Dans le cas contraire, si le pH est supérieur ou égale à pHs, les **Equations II-46** et **II-47** sont celles utilisées pour le calcul puisque pHs varie en fonction du pH. La **Figure 2-18** montre les espèces provenant de la dissociation ou de la précipitation des amines en fonction du pH, dans l'eau.

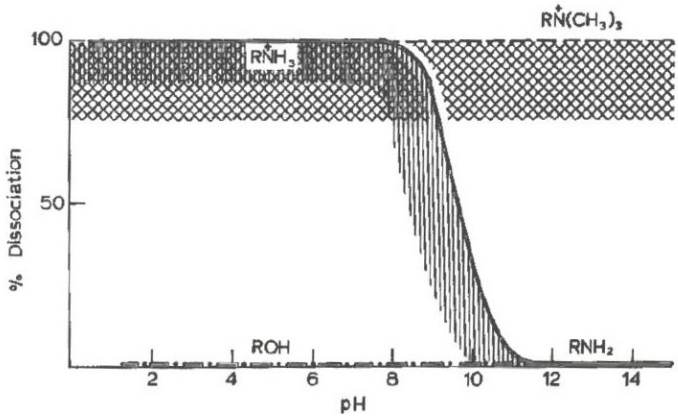


Figure 2-18 - Schéma de la courbe de dissociation des amines en fonction du pH (Leja, 1982)

A pH acide, jusqu'à pH 10, l'espèce majoritaire des amines est la forme acide R-NH_3^+. Au-delà de pH 10, l'espèce majoritaire est la forme précipitée $RNH_2(s)$.

2.3.2.2. Effet de l'ajout d'une fonction éther, amine ou acétyle dans la chaîne carbonée sur la réactivité des fonctions polaires des réactifs : cas des amines

Les **Figures 2-19, 2-20** et **2-21** illustrent les configurations générales d'une amine primaire type hexadécylamine (C16) ou CATAFLOT CSO (C16-18), d'une monoétheramine (PX4815 – C13) et d'une monoétherdiamine (PX4817 – C16).

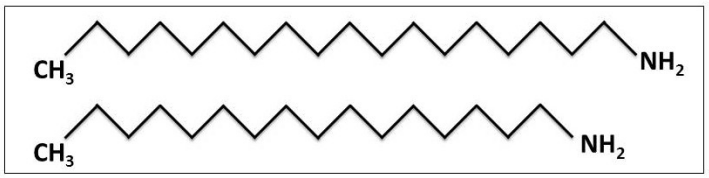


Figure 2-19 - Formule chimique semi-développée du CATAFLOT CSO (C16-18) et de l'hexadécylamine (C16)

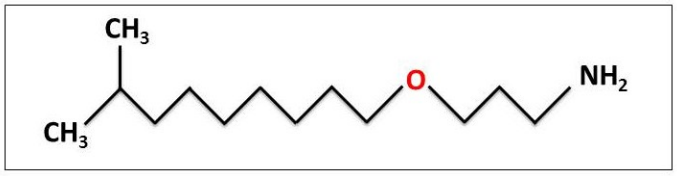


Figure 2-20 – Formule chimique semi-développée du PX4815 (3-(Isodécyloxy)propylamine C-13)

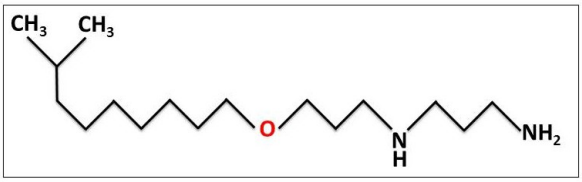


Figure 2-21 – Formule chimique semi-développée du PX4817 (N-[Isodécyloxy)propyl]propane-1,3-diamine (C-16)

Les deux amines, monoétheramine et monoétherdiamine, présentent une fonction éther dans leur chaîne carbonée. PX4817 présente également une fonction amine dans sa chaîne carbonée. Enfin, ces deux molécules, PX4815 et PX4817, présentent toutes deux une substitution d'un hydrogène par un groupement acétyle CH_3.

La présence d'une fonction éther ou amine dans la chaîne carbonée simple a pour conséquence d'attirer au point de vue configuration électronique de la molécule globale, les électrons de la fonction amine primaire de façon plus conséquente qu'une chaîne carbonée de longueur similaire. En effet, l'atome d'oxygène ou d'azote inclus dans la chaîne carbonée simple est plus électronégatif que l'atome de carbone substitué. Selon le même raisonnement exposé ci-avant, la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement acétyle $-CH_3$, rend la chaîne carbonée plus électronégative que celle sans substitution. En globalité, il en résulte des charges δ^+ et δ^- sur les atomes de la molécule concernée.

La présence d'une deuxième fonction amine permet également d'avoir une double réactivité du réactif puisqu'il comprend deux sites de sorption –NH et $–NH_2$.

L'ajout de fonction éther dans la chaîne carbonée abaisse également le pKa de la fonction amine. De ce fait, la fonction amine en bout de chaîne carbonée, dans le cas de fonction éther ajoutée à la chaîne carbonée initiale, est plus polarisée et donc, plus réactive.

2.3.2.3. Mode d'adsorption sur la surface minérale

Suivant le pH, le mode d'adsorption des amines diffère. Suivant l'équation de dissociation des amines (cf. **Equation II-38**), il est possible de savoir sous quelle forme l'amine est majoritaire en fonction du pH et de ce fait, savoir quel sera le type d'adsorption sur la surface minérale, électrostatique ou moléculaire.

D'après la réaction en **Equation II-38**, il peut en être déduit l'**Equation II-48**.

$$pH - pK_a = log\frac{\{RNH_{2\,(aq)}\}}{\{RNH_3^+\}} \qquad \text{(II-48)}$$

- Le mode d'adsorption électrostatique :

Dans ce cas, le pH est inférieur aux pKa des amines. Dans ces conditions, l'espèce majoritaire des amines est sous sa forme acide, ionique RNH_3^+. La surface des silicates pour

des pH supérieurs au pH de charge nulle ou P.C.N (cf. **Chapitre 5**) est chargée globalement négativement.

Dans le cas des minéraux du calcium, le même raisonnement peut être tenu. Seulement, malgré le fait que la charge de surface globale de ces minéraux est positive pour certains pH, il est possible de réaliser une adsorption de façon électrostatique (Dobias et Spurny, 1960 ; Andersen et al., 1991). Les espèces chimiques permettant l'adsorption des amines de façon électrostatique sont chargées négativement (cf. **Chapitre 5**).

- Le mode d'adsorption moléculaire

Le pH est supérieur au pKa des amines et l'espèce majoritaire est RNH_2. Les amines sont adsorbées à la surface des minéraux en formant des complexes avec les espèces du minéral présentes en surface.

2.3.3. Les collecteurs anioniques

Le mode de préparation de ces réactifs diffère suivant que les molécules soient directement solubles dans l'eau ou non. L'oléate de sodium, l'AERO 845N et le FLOTINOR SM15 ont été préparés directement à l'aide d'eau déminéralisée. L'ensemble de ces réactifs sont sous forme de sel d'acide oléique, de sel de sulfosuccinamate et d'acide phosphorique afin de permettre leur solubilisation dans l'eau. La solution mère d'oléate de sodium a une concentration de 10^{-2} M. Les solutions mères des deux autres réactifs ont une concentration de 0,1 % ne connaissant pas les poids molaires de ces molécules.

Les autres réactifs anioniques ont été préparés à base d'éthanol absolu, n'étant pas solubles dans l'eau. Toutes les solutions mères de ces réactifs ont une concentration de 0,1 %, 1 % et 10 % pour respecter le rapport O/A = 0,001. Le **Tableau 2-13** reporte l'ensemble des informations des collecteurs anioniques utilisés ainsi que leur constante d'acidité et leur constante de solubilité.

	Nom commercial	Nom chimique	S	Ka	fournisseur
solubles dans l'eau	Oléate de sodium	Oléate de sodium	$10^{-7,6}$ M	$10^{-4,95}$	Prolabo
	AERO 845N Promoter	Sulfosuccinamate (SH_4)	?	$10^{-4,5}$ ($(SH_3)COOH$) $10^{2,5}$ ($(SH_3)SO_3^-$)	CYTEC
	Flotinor SM15	mélange d'acide phosphorique mono- et diesters	?	?	Clariant
non-solubles dans l'eau	HOSTAPHOT OPS 100	alkane phosphonic acid	-	10^{-3}	Clariant
	AERO 6493 Promoter	alkyl hydroxamates	-	$\approx 10^{-9}$	CYTEC
	S-9849 Promoter	alkyl hydroxamates	-	$\approx 10^{-9}$	CYTEC
	D2EHPA	Di-2-éthylhexylphosphoric acid	-	$10^{-1,4}$	Acros Organics

Tableau 2-13 – Description des caractéristiques des collecteurs anioniques

La limite de solubilité de l'oléate de sodium a été estimée par Ananthapadmanabhan, (1988). La **Figure 2-24** montre les diverses formules semi-développées des collecteurs utilisés dans cette étude.

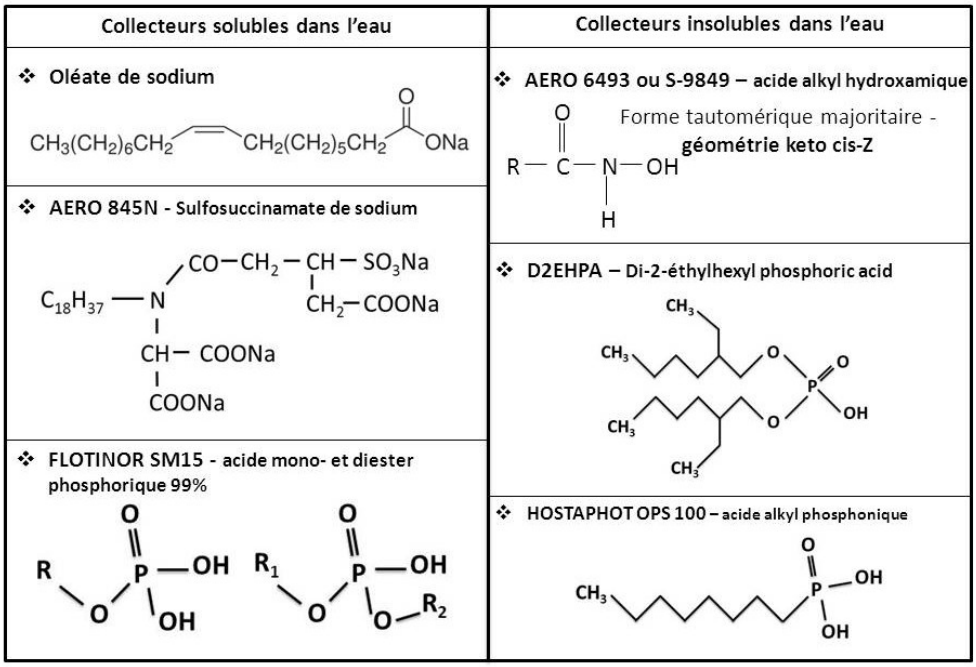


Figure 2-22 – Formules semi-développées des collecteurs anioniques solubles et insolubles dans l'eau employés dans cette étude

La plupart des réactifs anioniques employés comportent généralement une seule fonction polaire capable de s'adsorber sur les sites de la surface minérale sauf le sulfosuccinamate de sodium qui comporte deux types de fonctions : 3 fonctions d'acide carboxylique et une fonction d'acide sulfonique. Les fonctions acides carboxyliques de ce réactif, pour des raisons de commodité, sont écrites suivant cette formule $(SH_3)COOH$ ou $(SH_3)COO^-$. La fonction sulfonique est décrite par ces formules $(SH_3)SO_3H$ ou $(SH_3)SO_3^-$. Il comporte divers Ka.

Certains réactifs sont composés de mélanges tels que AERO 6493 ou S-9849, AERO 845N et FLOTINOR SM15. Le **Tableau 2-14** explicite ces types de mélange. Pour ces types de réactifs, les constantes d'acidité K_a sont reportées à titre indicatif. Ce sont les Ka pour les molécules pures.

Nom du réactif	Type de mélange
AERO 6493	Acide caprylique (5-6 %), dodécyl alcool (60 %), alkyl hydroxamate (35 %)
S-9849	Méthanol (<0.5 %), acide décanoïque (1-5 %), acide caprylique (1-5 %), isoalcool riche en C13 (30-60 %), alkyl hydroxamate (29,5-28 %)
AERO 845 N	N-(1,2 tétrasodique, sulfosuccinamate de Dicarboxyethyl)-N-Octadecyl (19-21 %) Tétrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadécyl (15-17 %) Méthanol (1-3 %)
FLOTINOR SM15	Mélange d'acide mono et di-ester phosphorique

Tableau 2-14 – Descriptif des mélanges constituants différents réactifs anioniques commerciaux utilisés.

2.3.3.1. Espèces prédominantes en fonction du pH

a) Les collecteurs anioniques solubles dans l'eau

L'ensemble des trois réactifs solubles dans l'eau subissent tout d'abord une dissociation (cf. **Equations II-49** et **II-50**) puis suivant le pH de la solution, ils présentent une espèce majoritaire soit basique ($R\text{-}A^-$) soit acide (R-AH).

$$R - AH_{(l\,ou\,s)} \leftrightarrow R - AH_{(aq)} \qquad S_{réactif} \qquad \text{(II-49)}$$

$$R - AH_{(aq)} \leftrightarrow R - A^- + H^+ \qquad Ka_{(RAH/RA^-)} \qquad \text{(II-50)}$$

En fonction du nombre de couple acide/base que comporte la fonction polaire du réactif, plusieurs réactions acido-basiques peuvent se réaliser en fonction du pH. De ce fait, cette fonction polaire comporte plusieurs pKa. C'est le cas pour la fonction d'acide phosphorique du réactif FLOTINOR SM15 (cf. **Figure 2-24**).

Le raisonnement de calcul des espèces majoritaires des réactifs solubles dans l'eau s'apparente à celui des espèces majoritaires des collecteurs cationiques (cf. **Paragraphe 2.3.2.1.**).

Le pH critique de solubilité de l'oléate de sodium, $pHl_{(oléate\ de\ sodium)}$ a pu être calculé, connaissant l'ensemble des données S et Ka de ce réactif (cf. **Equation II-51**).

$$pH_{l(oléate\ de\ sodium)} = pK_a - logS + log\ C_T - S \qquad \text{(II-51)}$$

La **Figure 2-25** illustre le résultat concernant le calcul du pH critique de solubilité de l'oléate de sodium en fonction de la concentration en réactif. Il varie en fonction de la concentration en collecteur et du pH.

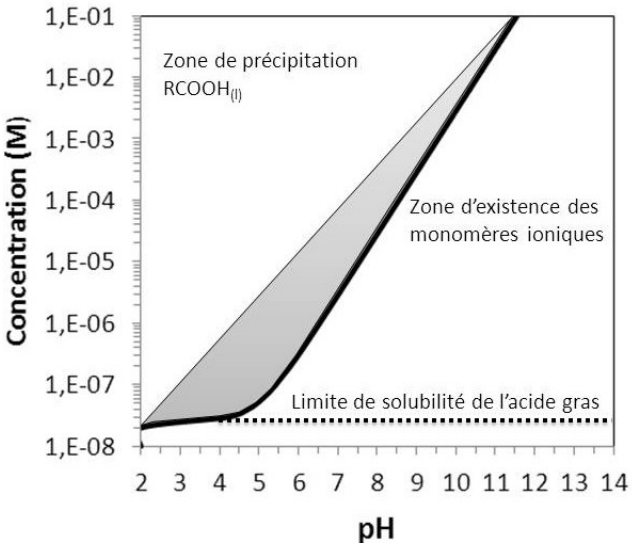


Figure 2-23 - Diagramme thermodynamique de solubilité de l'oléate de sodium en fonction du pH

Deux zones peuvent être observées : une zone de précipitation de l'acide gras et une zone d'existence des monomères du réactif : zone dans laquelle il est préférable de travailler en flottation. Les solutions mère employées d'oléate de sodium ont une concentration de 10^{-2} M. Une quantité de d'acide oléique, sous forme de précipité est en équilibre avec les phases aqueuses dissociées. Lorsqu'une dilution est opérée à partir de solution plus concentrée, les phases de précipitation de cet acide gras disparaissent. Ce diagramme n'a pu être calculé pour le réactif sulfosuccinamate de par les approximations faites sur les pKa des fonctions carboxyliques et sulfoniques de ce réactif, de même pour le réactif FLOTINOR SM15.

Les différentes formes en fonction du pH de l'oléate de sodium, du sulfosuccinamate et du réactif FLOTINOR SM15 peuvent être calculées à partir des **Equations II-52**, **II-53**, **II-54** et **II-55** (cf. **Figure 2-26**).

Si pH > $pH_{l\text{-}s}$, la distribution des espèces des collecteurs anioniques sera déterminée par les **Equations II-52 et II-53** :

$$\{RAH_{(aq)}\} = \frac{C_T\{H^+\}}{\{H^+\}+K_a} \quad \text{(II-52)}$$

$$\{RA^-\} = \frac{K_a C_T}{\{H^+\}+K_a} \quad \text{(II-53)}$$

Si pH<$pH_{l\text{-}s}$, la distribution des espèces des collecteurs anioniques sera déterminée par les **Equations II-54** et **II-55** :

$$log\{RAH\}_{aq} = logS \quad \text{(II-54)}$$

$$log\{RA^-\} = logK_a + logS + pH \quad \text{(II-55)}$$

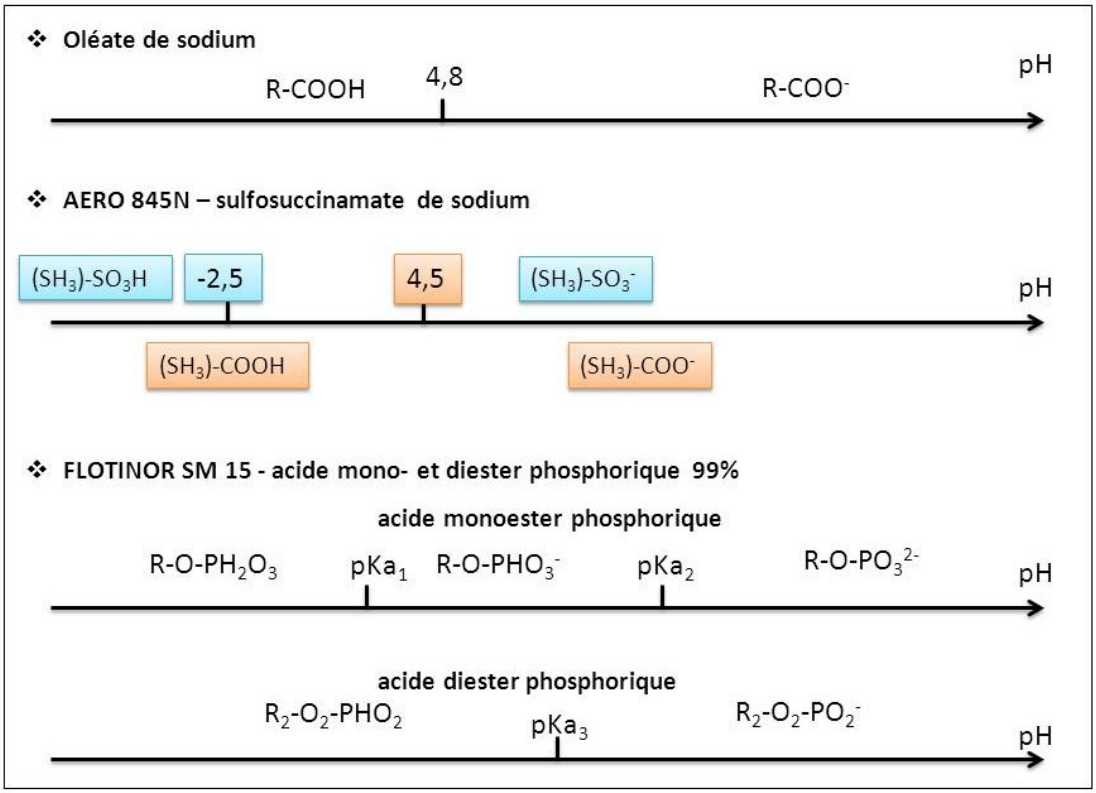


Figure 2-24 – Différentes espèces de réactifs anioniques solubles dans l'eau en fonction du pH

A pH acide, l'acide oléique est l'espèce prédominante et précipite. L'espèce basique $RCOO^-$ est majoritaire au-dessus de pH 4,8 et prédomine dans le domaine basique.

Les deux constantes pKa données concernant les trois fonctions carboxyliques et la fonction sulfonique sont approximatives pour le sulfosuccinamate. En effet, ce sont des constantes acido-basiques d'acides carboxyliques et sulfoniques à courtes chaînes alkyl. La présence d'une longue chaîne alkyl pour l'ensemble des fonctions chimiques et également la présence d'atome de type oxygène et azote abaisse le pKa de ces fonctions. De ce fait, il est seulement préférable de déduire approximativement les espèces majoritaires présentes en fonction du pH. Si le pH est supérieur à pK_{a1} c'est-à-dire à 4,5, les espèces majoritaires présentes dans la formulation de ce réactif sont les espèces basiques de type $((SH_3)COO^-)_{aq}$ et $((SH_3)SO_3^-)_{aq}$. Dans le cas où le pH est compris entre pK_{a1} et pK_{a2}, c'est-à-dire entre -2,5 et 4,5, les fonctions carboxyliques, ont leur forme acide en espèce majoritaire $((SH_3)COOH)_{aq}$, la fonction sulfonate a sa forme basique en espèce majoritaire, $(SH_3)SO_3^-)_{aq}$. Enfin, pour des pH inférieurs à pK_{a2}, l'ensemble des espèces majoritaires des deux types de fonctions est de forme acide soit $((SH_3)COOH)_{aq}$ et $(SH_3)SO_3H)_{aq}$.

En ce qui concerne le mélange d'acide monoester phosphorique et diester phosphorique, les espèces basiques sont majoritaires quand le pH est supérieur à pKa et les espèces acides quand le pH est inférieur à pKa. Ne connaissant pas les formules exactes des molécules composant ce réactif, les pKa ne sont pas connus.

b) Les collecteurs non-solubles dans l'eau

Les collecteurs non-solubles dans l'eau sont de trois types, les acides alkyl hydroxamiques, le D2EHPA et l'acide alkyl phosphonique.

Le D2EHPA est un réactif anionique, essentiellement employé pour l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques contenus en solution aqueuse : terres rares (Preston et al., 1996; Morais et al., 2004), l'uranium (Singh et al., 2004), vanadium, (Biswak and Mondal, 2002), manganèse (Biswak et al., 2005), cuivre, (Forrest and Hugues, 1978; Owuzu, 1998). Das et Naik, 2003, ont utilisé pour la première fois ce réactif afin de flotter les oxydes de fer tel que l'hématite. Il n'est généralement pas utilisé en flottation.

L'acide alkyl hydroxamique et le D2EHPA, peuvent se polymériser dans la phase organique pouvant empêcher une bonne adsorption de ces derniers sur la surface minérale par liaison hydrogène entre les têtes polaires (Ritcey et Ashbrook, 1984 ; Chowdhury, 2012).

Ce phénomène de polymérisation est pallié avec une grande concentration et disponibilité des sites sur la surface des minéraux à flotter et à séparer.

Dans la phase organique, les molécules des collecteurs anioniques restent sous la forme neutre. Au contact avec l'eau, si le pH est supérieur au pKa de dissociation de ces collecteurs, le réactif dans la phase organique pourra être sous forme anionique, basique, dans la phase organique (cf. **Equations II-56**) et sous forme acide, si le pH est inférieur au pKa.

$$(R-AH)_{(org)} + (B-OH)_{(aq)} \leftrightarrow (R-A^-)_{(org)} + (B^+)_{(aq)} + H_20 \qquad \text{(II-56)}$$

Avec $(R\text{-}AH)_{(org)}$: réactif en phase organique

$(B\text{-}OH)_{(aq)}$: base en phase aqueuse

$(R\text{-}A^-)_{(org)}$: forme basique du réactif en phase organique

$(B^+)_{(aq)}$: cation provenant de la base en phase aqueuse.

Le **Tableau 2-13** reporte l'ensemble des constantes d'acidité de ces réactifs. La **Figure 2-27** reporte les espèces majoritaires de ces réactifs en fonction du pH.

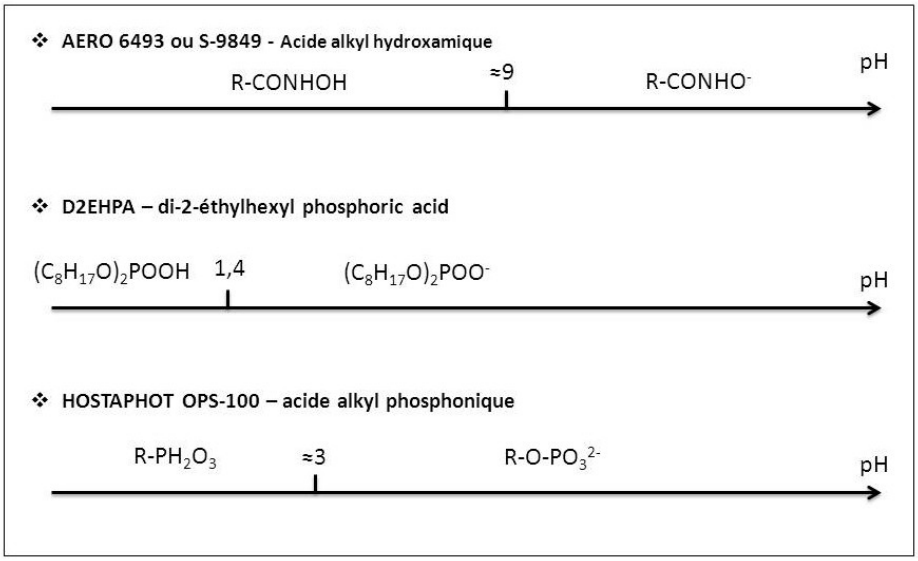


Figure 2-25 – Différentes espèces de réactifs anioniques solubles dans l'eau en fonction du pH

Concernant le D2EHPA, l'ensemble des essais de flottation ont été réalisés à pH supérieur à 1,4. De ce fait, l'espèce majoritaire de ce réactif lors des essais de flottation est représentée par l'espèce basique de ce réactif $(C_8H_{17}O)_2POO^-$.

Concernant les deux autres réactifs, suivant le pH, il est possible d'avoir l'espèce majoritaire de ces réactifs soit sous forme acide soit sous forme basique puisque le pKa de l'acide hydroxamique est égale à 9 (Buglyó et Pótári, 2005) et celui de l'acide alkyl phosphonique à 3.

La flottation à l'aide de collecteurs insolubles dans l'eau est gouvernée par des phénomènes de mouillabilité et d'étalement ainsi que la formation d'aéroflocs ; complexes formés d'agrégats d'air, d'eau, de phase organique comprenant le collecteur et des particules minérales. Dans le cas d'essais de flottation à vue industrielle, il est préférable de réaliser le conditionnement du minerai avec un fort taux de solide afin d'assurer la dispersion et le mouillage des particules minérales par le collecteur en phase organique (Wang et al. 2006 ; Lu et al, 1997).

2.3.3.2. Mode d'adsorption sur les surfaces minérales

Pour généraliser le mécanisme d'adsorption des réactifs anioniques, nous nous contenterons de décrire le mode d'adsorption pour un réactif anionique dont les espèces ioniques peuvent s'écrire $R\text{-}A^-$ ou R-AH avec R la chaîne alkyl, A^- et AH les formes ioniques ou neutres de la fonction impliquée dans l'adsorption du réactif.

Suivant l'**Equation II-57**, il est possible de définir les concentrations des espèces $R\text{-}A^-$ et R-AH en fonction du pKa du couple acide/base et du pH :

$$pH - pKa = log\frac{[R-A^-]}{[R-AH]} \qquad \text{(II-57)}$$

Deux types d'interactions collecteur-surface minérale peuvent être définis. La première peut être de type électrostatique et la deuxième de type adsorption moléculaire.

L'interaction entre un réactif anionique est de type électrostatique dans le cas où $pKa < pH < PCN$. Si le pH est supérieur au pKa du réactif, l'espèce majoritaire du réactif anionique est sous forme ionique [R-AH] < [R-A$^-$]. De plus, si le pH est inférieur au point de charge nulle (PCN) (cf. **Chapitre 5**) la surface des minéraux est globalement chargée positivement et comporte également des sites chargés positivement.

L'adsorption de type moléculaire s'effectue lorsque le pH de la solution est inférieur au pKa. Alors, l'espèce majoritaire est sous forme neutre R-AH.

Dans cette étude, deux réactifs chélateurs ont été utilisés ; le D2EHPA et l'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493 et S-9849). Ce mode d'adsorption est de type chemisorption. Une chélation implique que deux ou plusieurs fonctions rentrent en jeu dans l'adsorption, dans le cas de l'acide hydroxamique, la fonction cétone en rouge et la fonction alcool en vert R-CO-NOH.

Comme il a été dit précédemment, suivant le type de pH avec lequel l'adsorption se fait, et également en fonction du degré d'hydrolyse des sites de surface du minéral (cf. **Figure 2-7**), l'interaction peut être de type électrostatique ou moléculaire (cf. **Figures 2-26 et 2-27**). Des chélates métalliques M-AHA (avec AHA – hydroxamate et M – ion métallique) se forment à la surface des minéraux.

Concernant le principe d'adsorption du D2EHPA, l'espèce majoritaire de ce réactif est sous la forme anionique $C_8H_{17}O\ _2POO^-$ lors des essais de flottation. Aucune étude expérimentale n'a été effectuée concernant son mode d'adsorption. Il est seulement prouvé que lors de l'extraction liquide-liquide utilisant ce réactif, le mode d'extraction des ions métalliques de la phase aqueuse est une complexation.

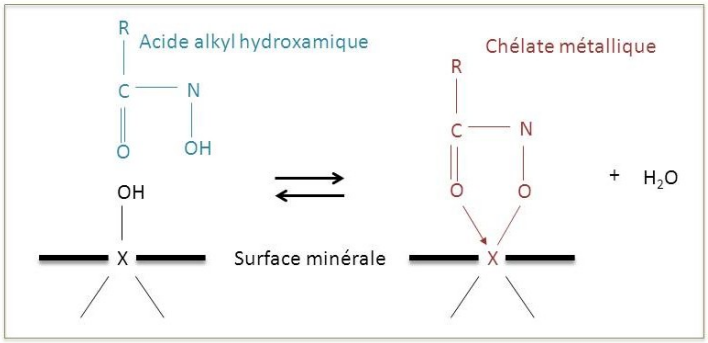


Figure 2-26 – Adsorption de l'acide hydroxamique sur des sites hydroxydes métalliques par chélation sur la surface minérale à pH > pKa

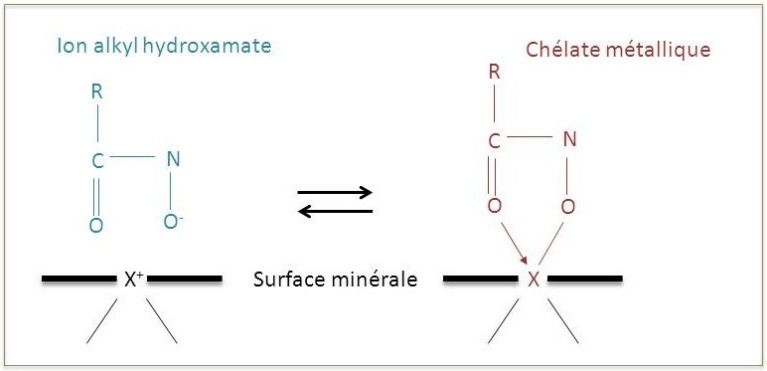


Figure 2-27 - Adsorption de l'anion hydroxamate sur des sites chargés positivement métalliques par chélation sur la surface minérale à pH < pKa

2.3.4. Collecteurs non ioniques

Deux types de collecteurs non ioniques ont été testés, un alcool primaire a chaîne alkyl ramifiée et un autre à chaîne alkyl non ramifiée. Pour les essais d'adsorption de réactif à la surface des minéraux, le réactif non ionique testé est le dodécanol qui est assez proche du réactif non ionique type isoalcool, PX4826, testé pour la flottation et la mise en évidence des effets synergiques des réactifs ioniques et non ioniques. Une analyse en infrarouge en transmission du dodécanol a été effectuée. Le spectre infrarouge et les bandes de vibration caractéristiques de ce réactif organique sont reportés en **Annexes 8 et 9**. Le **Tableau 2-15** reporte les spécificités des réactifs non ioniques testés.

Nom commercial	fonction chimique	fournisseur
PX4826	Isotridécanol	CECA
Dodécanol	Alcool C10	Acros Organics

Tableau 2-15 - Description des collecteurs non ioniques

L'ensemble des collecteurs non ioniques ont été préparés à base d'éthanol absolu, n'étant pas solubles dans l'eau. Les concentrations des solutions mères ont été fixées à 5.10^{-2} M, 10^{-2} M afin de garder le rapport O/A = 0,001 tout en changeant les concentrations de réactif dans la pulpe.

2.3.4.1. Espèces prédominantes en fonction du pH

Les alcools que nous avons utilisés sont des alcools primaires à longue chaîne alkyl ramifiée. La **Figure 2-30** illustre la formule semi-développée de l'isotridécanol.



Figure 2-28 - Formule semi-développée du PX4826 ou Isotridécanol

Comme il a été dit auparavant dans le **Paragraphe 2.3.2.2.**, une chaîne alkyl ramifiée rend plus actif la fonction polaire en bout de chaîne alkyl. Plus la longueur de la chaîne est importante, plus le réactif devient insoluble.

L'ensemble des alkyl alcools ne sont pratiquement pas affectés par le pH. Leur constante d'ionisation acid K_{ROH} est estimée, égale à 10^{-18}. L'**Equation II-58** reporte la réaction d'ionisation de ces types d'alcool (Leja, 1982).

$$R - OH \leftrightarrow R - O^- + H^+ \qquad \text{pKa} = 18 \qquad \text{(II-58)}$$

De ce fait, l'espèce majoritaire en solution organique et contactée avec une solution aqueuse sera sous la forme R-OH à tous pH utilisés dans cette étude.

2.3.4.2. Mode d'adsorption

Les alkyl alcools employés en flottation sont sous la forme moléculaire suite à leur pKa très élevé. De ce fait, le pH est inférieur au pKa. Le mode d'adsorption des alkyl alcools est de type moléculaire par des liaisons hydrogènes avec les sites hydroxylés de surface du minéral.

2.3.5. Déprimants

Les déprimants sont des réactifs empêchant l'adsorption des collecteurs spécifiques à la surface des minéraux que l'on souhaite flotter en occupant les sites d'adsorption des collecteurs. Ils doivent avoir la même fonctionnalité qu'un collecteur mais, de par leur structure, rendent la surface du minéral hydrophile (Sis et Chander, 2003).

Les trois types de déprimants utilisés sont le silicate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium et l'amidon. Le **Tableau 2-16** reporte les spécificités de ces déprimants utilisés.

Nom chimique	Formule chimique	fournisseur	Poids moléculaire ($g.mol^{-1}$)
Silicate de sodium trihydrate (d=1,33 g/cm3)	$Na_2SiO_3.3H_2O$	Prolabo	122,063
Hexamétaphosphate de sodium	$Na_6O_{18}P_6$	Prolabo	611,770
Amidon (maïs)	$(C_6H_{10}O_5)_n$	SIGMA-ALDRICH	-

Tableau 2-16 - Description des déprimants et caractéristiques

2.3.5.1. Le silicate de sodium

a) Espèces en solution en fonction du pH.

Le silicate de sodium tri hydrate utilisé est composé de 25,5-26,5 % de SiO_2 et de 7,5-8,5 % de Na_2O avec un ratio SiO_2/ Na_2O égale à 3,22.

Les espèces en solution provenant de la dissociation du silicate de sodium, sont en relation avec la solubilité de la silice amorphe (Marinakis et Shergold, 1985). Les solutions diluées de silicate de sodium sont définies pour celles ayant une concentration en silice inférieure à la solubilité de la silice amorphe telle que 1,99-2,33.10^{-3} M à 298K (Alexander et al., 1954).

Les réactions suivantes définissent les espèces en solutions du silicate de sodium en fonction du pH (Cf. **Equations II-59, II-60, II-61, II-62, II-63**). Ingri (1959), Bilinski et Ingri (1967) et Langerström (1959) ont défini les constantes d'équilibre des équilibres suivants.

$SiO_{2(s)} + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_{4(aq)}$	$K_{sp} = 2{,}3.10^{-3}$ M	(II-59)
$Si(OH)_4 + OH^- \leftrightarrow SiO(OH)_3^- + H_2O$	$K_1 = 1{,}95.10^{4}$ M	(II-60)
$SiO(OH)_3^- + OH^- \leftrightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + H_2O$	$K_2 = 9{,}77$ M	(II-61)
$Si(OH)_4 + 2OH^- \leftrightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2O$	$\beta_2 = 1{,}9.10^{-5}$ mol^{-2}L^2	(II-62)
$4Si(OH)_4 + 2OH^- \leftrightarrow Si_4O_6(OH)_6^{2-} + 6H_2O$	$\beta_{24} = 1{,}07.10^{15}$ mol^{-5}.l^5	(II-63)

D'après ces équations, le diagramme de distribution des espèces et de la solubilité de la silice en fonction du pH peut être construit (cf. **Figure 2-31**).

La solubilité de la silice amorphe n'est pas dépendante du pH entre pH 4 et 9. A un pH supérieur à 9, la solubilité augmente du fait de la formation de monosilicates, de disilicates et d'autres ions. L'espèce majoritaire soluble $Si(OH)_4$ prédomine pour des pH inférieurs à 9. Pour des pH compris entre 9,5 et 12,5, c'est $SiO(OH)_3^-$ et au-dessus de pH 12,5, $SiO_2(OH)_2^{2-}$, $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ ne prédomine dans aucun domaine de pH mais sa concentration est maximum entre pH 10 et 12.

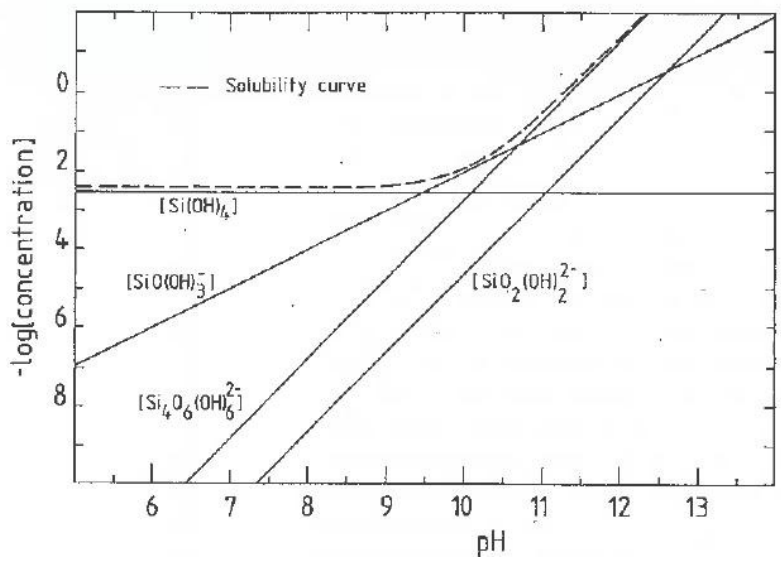


Figure 2-29 – Diagramme des espèces et de solubilité de la silice amorphe (Stumm et Morgan, 1970)

Dans les solutions saturées en silice amorphe, une polymérisation de la silice est observable. Ce phénomène est très dépendant du pH, de la concentration en silice amorphe et de la température (Marinakis et Shergold, 1985). Sachant que la dépolymérisation s'effectue lorsqu'une dilution est effectuée, le degré de polymérisation est considéré comme nul, selon Marinakis et Shergold, (1985).

b) Mode d'adsorption

L'adsorption de ce déprimant sur la surface des minéraux du calcium tels que la calcite, l'apatite et la fluorite, est optimale pour des pH au-dessus de 10 et en dessous de 6 pour les deux derniers minéraux décrits ci-après. La dépression de la surface de la calcite s'opère pour tous les pH acides et basiques. Le mode d'adsorption principal du silicate de sodium sur ces minéraux est principalement chimique suivant les deux réactions suivantes (cf. **Equations II-64, II-65**) (Mishra 1982 ; Marinakis et Shergold, 1985). L'**Equation II-64** est la plus probable, la seconde est moins probable du fait que les deux molécules réagissant ensemble sont des acides.

$$Ca^{2+}_{surf} + SiO(OH)^-_3 \leftrightarrow Ca^+ - OSi(OH)_{3_{surf}} \quad \text{(II-64)}$$

$$Ca^+ - OH_{surf} + Si(OH)_4 \leftrightarrow Ca^+ - OSi(OH)_{3_{surf}} + H_2O \quad \text{(II-65)}$$

Concernant l'adsorption du silicate de sodium sur la fluorite, Marinakis et Shergold (1985) ont suggéré que des liaisons hydrogènes peuvent s'effectuer entre les groupements silanols du silicate de sodium et les ions fluorures de la surface de ce minéral.

Enfin, la précipitation de silicate de calcium provenant de la combinaison des ions Ca^{2+} en solution et des espèces du silicate de sodium est possible. Ce phénomène augmente

l'efficacité de la dépression des surfaces des minéraux. Les pH critiques de précipitation du silicate de calcium sont estimés à 9 pour la calcite et 11,5 pour l'apatite (Al-Thyabat, 2009).

Ce déprimant peut agir sur les surfaces minérales des silicates, préalablement activée par des cations divalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} provenant de la dissolution de minéraux semi-solubles (Eigeles et Volva, 1964 ; Al-Thyabat, 2009 ; Ejtemaei et al., 2012). La précipitation de silicate de sodium polymérique peut également déprimer la surface des minéraux silicatés.

2.3.5.2. L'hexamétaphosphate de sodium

Ce réactif inorganique est couramment utilisé comme agent détergent, coagulant-dispersant et déprimant. Il a pour formule globale $(NaPO_3)_6$.

L'hexamétaphosphate de sodium dans l'eau peut avoir différentes formes suivant le pH. L'ensemble des réactions figurant ci-dessous illustre les diverses espèces ioniques pouvant exister et coexister en fonction du pH.

$$H^+ + P_6O_{18}^{6-} \leftrightarrow HP_6O_{18}^{5-} \qquad K = 10^{3,7} \qquad \text{(II-66)}$$

$$H^+ + HP_6O_{18}^{5-} \leftrightarrow H_2P_6O_{18}^{4-} \qquad \text{(II-67)}$$

$$H^+ + H_2P_6O_{18}^{4-} \leftrightarrow H_3P_6O_{18}^{3-} \qquad \text{(II-68)}$$

$$H^+ + H_3P_6O_{18}^{3-} \leftrightarrow H_4P_6O_{18}^{2-} \qquad \text{(II-69)}$$

$$H^+ + H_4P_6O_{18}^{2-} \leftrightarrow H_5P_6O_{18}^{-} \qquad \text{(II-70)}$$

$$H^+ + H_5P_6O_{18}^{-} \leftrightarrow H_6P_6O_{18} \qquad \text{(II-71)}$$

Suivant la constante de stabilité de **l'Equation II-66**, il est facilement déductible que l'espèce majoritaire pour un pH supérieur à pKa égale à -3,7 sera l'espèce suivante $P_6O_{18}^{6-}$.

D'après Leja, (1982), les ions polyphosphates s'adsorbent de deux manières sur la surface des minéraux. La première de façon électrostatique et la deuxième par des liaisons covalentes avec les cations présents à la surface du minéral.

Ce réactif peut également réagir avec les cations provenant de la dissolution de la surface des minéraux et former dans la solution et sur les surfaces minérales des précipités. Dans ce cas-là, la dépression des surfaces minérales n'est pas sélective.

Enfin, dans le cas où, sur certaines surfaces minérales des cations métalliques sont adsorbés, les ions polyphosphates peuvent réagir fortement avec ces cations, les désorber de la surface minérale et former des précipités dispersés.

2.3.5.3. L'amidon

L'amidon est un réactif déprimant de type organique. C'est un polysaccharide, polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons –O-osiques. Les polysaccharides sont des polymères naturels, non toxiques et biodégradables. De plus, ils sont

plus résistants à l'oxydation que des déprimants inorganiques. L'amidon est composé de deux types de polymères tels que l'amylose et l'amylopectine (cf. **Figures 2-33 et 2-34**).

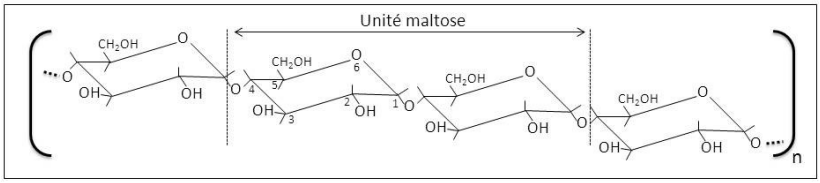


Figure 2-30 - Configuration de l'amylose (Leja, 1982)

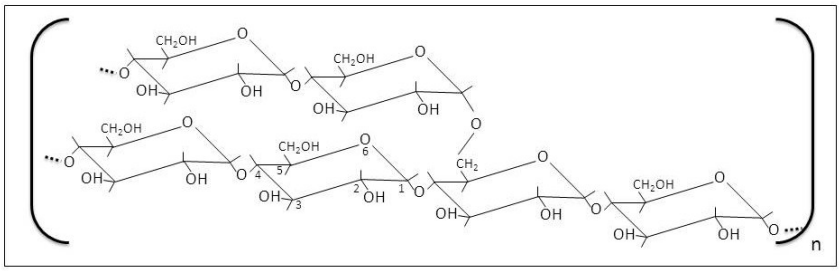


Figure 2-31 - Configuration de l'amylopectine (Leja, 1982)

L'amylose est un polymère linéaire de D-glucose reliés entre eux par des liaisons α1-4 glucosidiques. Il contient un très faible pourcentage de ramification (≈1 %) en liaison α 1-6 glucosidique (Takeda et al., 1990). Le nombre d'unité glucose dans une molécule d'amylose est compris entre 500 et 20000. La structure de cette molécule est hélicoïdale avec un pas de l'hélice de l'ordre de 10,6 Å. Dans l'eau, l'amylose se comporte comme une hélice flexible avec un rayon hydrodynamique compris entre 7 et 22 nm^2. Dans le cas de l'amidon de maïs, amidon utilisé dans cette étude, 27 % de cet amidon est composé d'amylose. L'amylopectine, structure ramifiée en liaison α 1-4-6 glucosidique, représente 73 % de la masse en amidon de maïs. Les points de branchement sont répartis tous les 10 à 20 glucoses. Cette molécule comporte trois types de chaînes A, B et C. La chaîne C comporte une fonction hémiacétale libre ayant un pouvoir réducteur. La chaîne A est seulement reliée au reste de la molécule par l'intermédiaire de sa potentielle extrémité réductrice tandis que la chaîne B est reliée de la même façon et comporte plusieurs chaînes A. Les ratios typiques A : B sont généralement compris entre 1 : 1 jusqu'à 1·5 : 1[10].

L'amidon de maïs est partiellement cristallin et comporte une forme cristalline de type A et une forme amorphe. Cette structure cristalline consiste en un arrangement de double hélice selon un système monoclinique.

Dans l'eau, l'amidon de maïs n'est pas soluble. En présence d'eau, les granules d'amidon de maïs subissent un processus de gélatinisation (Waigh et al., 2000 ; Parker et Ring, 2001 ; Filippov et al., 2013). La présence de NaOH à une concentration de 0,03 M permet de réaliser une neutralisation 20 % de l'amidon de maïs. Cette neutralisation augmente la solubilisation de l'amidon dans l'eau. NaOH réagit avec les groupements hydroxyles désorganisant la chaîne jusqu'à la casser et de ce fait, permet une plus grande solubilisation de

l'amidon. La solution mère d'amidon est préparée chaque jour pour éviter la dégradation (Iwasaki et al. 1969) et à une concentration de 0,1 %.

L'adsorption de l'amidon peut s'opérer dans des pH compris entre 3 et 11. La densité d'adsorption de l'amidon sur la surface du quartz, de la magnétite et de la pargasite ne change pas en fonction du pH (Filippov et al., 2013).

D'après Somasundaran, 1969, Khosla et al., 1984, l'adsorption de l'amidon sur les surfaces de la calcite serait de type formation de complexes chimiques entre l'ion alcalino-terreux Ca^{2+} et les fonctions alcool de la molécule d'amidon. D'après Filippov et al., 2013, l'amidon s'adsorbe sur la surface de la pargasite en formant un complexe entre l'ion métallique et les fonctions alcool de la molécule d'amidon. Il serait très probable que la formation de complexe entre le cation Ca^{2+} et l'amidon se réalise selon le même principe mais des études d'adsorption doivent être réalisées pour confirmer cette hypothèse.

Quant à l'adsorption de l'amidon sur le quartz, il serait plus probable qu'elle se réalise par liaison hydrogène entre les hydroxyles de la molécule d'amidon et ceux des groupements hydroxylés de la surface du quartz, les groupements silanols (Filippov et al., 2013).

2.4. EFFET SYNERGIQUE D'UN MELANGE DE TENSIOACTIF IONIQUE ET NON IONIQUE

De nombreuses études ont été effectuées sur les effets synergiques d'un mélange de tensioactif type ionique/ionique et ionique/non ionique (Karjalahti, 1972 ; Pinto et al., 1991 ; Somasundaran, 1991 ; Filippov et al., 1993, 2002, 2010a, 2010b ; Filippov et Filippova, 2006 ; Filippov, 2011).

Ces études ont montré que les mélanges de tensioactifs ont un nombre important d'avantage synergique par rapport à l'utilisation d'un seul surfactant (Sis et Chander, 2003). Au point de vue des interfaces air/liquide et liquide/huile, le mélange de tensioactifs améliore les propriétés de la mousse. En effet, la présence d'un deuxième tensioactif (non ionique en l'occurrence) diminue la distribution de la taille des bulles. La coalescence des bulles est évitée. Ceci conduit à un effet secondaire qui consiste en la diminution du taux de retour des particules de la mousse vers la pulpe, permet de stabiliser le liquide autour des bulles, inhibe la coalescence des bulles, aide l'attachement des particules aux bulles dans la phase liquide et retarde le drainage du liquide de la surface des bulles dans la mousse. De plus, il est connu que les mélanges de tensioactifs type ionique/non ionique améliore l'activité de surface qui résulte de l'interaction particulière entre tensioactifs dans la solution (Rosen et Hua, 1982 ; Suri et Randhawa, 1989).

Un mélange de tensioactif non ionique avec un tensioactif ionique permet d'augmenter l'émulsification du tensioactif non ionique insoluble dans l'eau et par là même, d'augmenter

les probabilités de collision des particules huileuses avec la surface du minéral et d'augmenter la récupération du minéral par flottation (Polat et al., 1999).

Au niveau des interfaces solide/liquide, le synergisme des tensioactifs peut être considéré sur trois catégories telles que l'amélioration de la flottation et de la sélectivité, de l'adsorption du collecteur principal et l'augmentation de l'angle de contact du collecteur principal.

L'amélioration de la flottation et de la sélectivité peut être expliquée par le fait que l'ajout d'un agent non ionique permet de préserver le collecteur principal de l'effet des particules fines c'est-à-dire de diminuer la consommation du collecteur principal. Cet ajout à également un effet de préservation de réaction du collecteur principal avec les ions en solutions tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} provenant de la dissolution des surfaces des minéraux en présence. L'ajout de non ionique protège la fonction anionique du collecteur principal à une éventuelle combinaison avec les ions divalents présents dans la suspension (Sis et Chander, 2003).

L'augmentation de l'adsorption du collecteur principal peut être expliquée par la diminution des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires du réactif ionique entre elles. Et les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl permettent d'augmenter l'adsorption du réactif non ionique sur la surface minérale (Rao et Forssberg, 1997). De part ces deux principes, la présence d'un mélange de collecteur ionique/non ionique permet la formation de couches serrées de tensioactif sur la surface du minéral et d'augmenter l'hydrophobie de surface du minéral (Vidyadhar et al., 2001, 2002; Filippov, 2011).

Enfin, il a été prouvé que lors de l'ajout d'un tensioactif non ionique, l'angle de contact du collecteur ionique augmente de 10°-20° ce qui a pour effet une augmentation de l'hydrophobie de surface du minéral que l'on veut séparer (Lu et al., 1997 ; Lu et al., 1999).

Un autre effet des mélanges des réactifs ionique et non ionique consiste en la floculation sélective des fines particules qui a pour conséquence l'augmentation de la constante cinétique de flottation (Filippov et Houot, 1997).

2.5. CONCLUSION

Les minéraux du calcium sont des minéraux semi-solubles et la palygorskite peut se dissoudre. La présence de divers ions provenant de ces solutions peut changer les comportements de flottation des minéraux du calcium mais également ceux des silicates. En fonction du pH, les espèces en présence sur la surface du minéral et également la forme des fonctions polaires changent. De ce fait, l'adsorption du collecteur employé diffère en fonction du pH de la pulpe. La présence dans le minerai de palygorskite mais également de carbonate ramène le pH de la pulpe du minerai et eau (30 % de solide) à un pH proche de la neutralité, pH 8,6. Pour éviter une grande consommation de réactifs ajusteur de pH (du fait de la

présence en forte quantité de calcite), la dissolution des minéraux du calcium et de la palygorskite, engendrant des changement de propriétés de surface des minéraux du minerai et une non-sélectivité d'adsorption de réactif de flottation, un pH proche de la neutralité est préférable compris entre 7,5 et 8,1.

D'après la composition minéralogique du minerai de Trekkopje, deux types de familles de minéraux composent les minéraux de gangue : les silicates et les minéraux du calcium. Pour un pH choisi proche de la neutralité, les charges globales de surface de ces minéraux sont à l'opposé (sauf pour l'apatite) c'est-à-dire que les surfaces des silicates et de l'apatite sont chargés négativement et celles des autres minéraux du calcium chargé positivement. Deux types de familles de réactifs devraient être testés pour effectuer une séparation entre silicates et minéraux du calcium : la famille de réactif cationiques (flottation des silicates et minéraux du calcium), les amines et la famille de réactifs anioniques : l'ensemble des réactifs anioniques cités pré-avant (séparation par flottation des minéraux du calcium des silicates). Le choix des amines, amine primaire, monoétheramine et monoétherdiamine est effectué selon premièrement la longueur de la chaine alkyl (plus cette dernière est longue, plus le collecteur sera sélectif), deuxièmement, la présence de fonction éther dans une molécule d'alkyl amine augmente la réactivité de la fonction amine de par l'abaissement du pKa de cette dernière.

Divers réactifs anioniques existent et s'adsorbent de façon différente sur les surfaces minérales. Deux des réactifs anioniques choisis sont des chélatants. Ces réactifs peuvent former des chélates avec les sites calcium de la surface des minéraux du calcium. Plusieurs paramètres rentrent en jeu sur la sélectivité d'adsorption de ces réactifs tels que le taux de dissolution du minéral et la densité de site Ca^{2+} à la surface et pourraient permettre de réaliser des séparations sélectives entre minéraux du calcium. De plus, dans la volonté de flotter directement la carnotite des autres minéraux du calcium, il a été prouvé dans des études précédents que ces derniers permettent la valorisation de divers minéraux porteurs de métaux de transition tels que le Nb, Ta, Cu, Zn, Pb etc. Ces deux réactifs pourraient être susceptibles de s'adsorber à la surface de la carnotite. Les réactifs sulfosuccinamate, acide phosphonique, acide ester phosphorique et l'oléate de sodium comportent une ou plusieurs fonctions anioniques lesquelles ont des constantes d'acidité propres à chacune des molécules. De ce fait, le mode d'adsorption (électrostatique ou moléculaire suivant le pH) des fonctions polaires de ces réactifs devrait être différent au même pH de flottation ce qui engendrerait une sélectivité différente. Suivant le type de séparation minérale souhaitée, il serait intéressant de tester l'ensemble de ces réactifs anioniques.

Enfin, les effets synergiques entre collecteur ioniques et non ionique permettent une réduction de la consommation du collecteur principal, une meilleure récupération du minéral et une meilleure sélectivité. Il est primordial d'étudier ces effets avec les réactifs cationiques et anioniques choisis. Toutes ces propriétés explicitées dans ce chapitre sont réellement à prendre en compte pour les conditions d'essais de séparation par flottation sur minerai.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1. Caractérisation minéralogique et texturale du minerai de Trekkopje

3.2. Détermination de la distribution granulométrique des échantillons de minerai et de minéraux purs

3.3. Détermination de la surface spécifique des minéraux, Méthode BET

3.4. Mesure du potentiel électrocinétique

3.5. Etude de la dissolution de la palygorskite suivant le pH et la force ionique en $NaNO_3$

3.6. Essais de flottation sur microcellule mécanique

3.7. Essais de flottation sur cellule de laboratoire (1L)

3.8. Mesure de la quantité adsorbée - la méthode des restes

3.9. Analyse infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse des surfaces minérales mises en contact avec un collecteur

3. METHODES EXPERIMENTALES

Dans le but de valoriser par flottation le minéral économique (la carnotite) du minerai de Trekkopje, la connaissance de ce gisement en termes de caractérisation de la minéralogie et de la texture minérale est nécessaire. Pour cela, cinq techniques d'analyse ont été utilisées telles que :

- L'identification des argiles par diffraction des rayons X (DRX)
- L'étude des substitutions d'atomes dans le réseau cristallin des minéraux de gangue et de la carnotite et l'étude de la composition chimique de ces mêmes minéraux par analyse à la microsonde électronique de Castaing
- La caractérisation texturale des minéraux de gangue par analyse et traitement des photographies prises au microscope électronique à balayage (MEB) (NIS Element Basic Research)
- L'identification de la localisation de l'uranium par analyse des minéraux à l'aide d'un détecteur EDS d'un microscope électronique à transmission (MET)
- La détermination des distributions granulométriques des classes granulométriques des échantillons de minerai, faciès calcrète, broyés à -1mm, -500µm et -200µm à l'aide d'un granulomètre laser.

La caractérisation texturale des minéraux de Trekkopje comprise, les propriétés physico-chimiques des surfaces minérales ont été étudiées en vue de leur séparation. Dans ce but, quatre méthodes expérimentales ont été mises en place :

- L'étude de la charge globale superficielle de surface des minéraux silicatés, phyllosilicatés et des minéraux du calcium par mesure du potentiel zêta par électrophorèse. Cette étude a permis de déterminer le pH utilisé lors des essais de flottation (essais de flottation des minéraux purs et du minerai) et d'autre part, de déterminer les collecteurs appropriés pour obtenir une meilleure séparation des minéraux en présence.
- L'étude de la flottabilité des minéraux purs, fonction de l'hydrophilie et de l'hydrophobie des surfaces minérales, est déterminée par leur capacité à adsorber ou non, à leur surface, sélectivement les collecteurs mis en présence, rendant la surface du minéral hydrophobe. Cette étude peut être réalisée à l'aide d'une cellule de flottation mécanique Minimet de 180 mL.
- L'étude de l'adsorption de réactif cationique en présence et en absence de réactif non ionique permet de comprendre les mécanismes d'adsorption à la surface des silicates et des phyllosilicates. Deux types de méthodes expérimentales ont été utilisées : l'analyse des surfaces minérales après adsorption de réactif par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse et la réalisation d'isothermes d'adsorption par calcul des quantités adsorbées à la surface minérale (analyse en

chromatographie gazeuse des concentrations restantes (concentration à l'équilibre) dans les solutions après contact).

3.1. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET TEXTURALE DU MINERAI DE TREKKOPJE

3.1.1. Identification par diffraction des rayons X des minéraux purs et minerai de Trekkopje, faciès calcrète

3.1.1.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation des matériaux. Elle est appliquée à des minéraux dont les cristaux n'ont pas d'orientation préférentielle ou ayant une orientation préférentielle comme dans le cas des argiles.

Chaque cristal est caractérisé par une disposition spécifique des atomes constituant des plans parallèles équidistants appelés plans réticulaires {h,k,l}. Les distances réticulaires entre ces derniers varient entre 0,15 et 15 Å. La diffraction des rayons X détecte ces distances. Selon la loi de Bragg **(cf. Equation III-1),** un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde connue frappant la surface d'un cristal peut être diffracté selon le même angle d'incidence θ du faisceau de rayon X initial. Ce dernier est caractéristique de la distance interéticulaire d, caractéristique du minéral analysé.

$$n\lambda = 2d \sin \theta n \qquad \text{(III-1)}$$

Avec λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
d : distance de deux plans réticulaires
θ : angle d'incidence des rayons X

En sortie de l'échantillon, les rayons diffractés sont détectés par un compteur à scintillation ou détecteur Géger mesurant leur intensité dans certaines directions. Ce dernier tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ, l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera de 2θ. Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles (2θ<10°).

L'acquisition est effectuée par unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Les distances interéticulaires sont alors mises en relation avec les angles 2θ enregistrés. L'identification des phases cristallines est possible selon la position des pics.

3.1.1.2. Appareillage

Les analyses DRX ont été menées sur un appareil de type D8 Bruker Advance. Ce diffractomètre fonctionne dans les conditions optimales d'analyse avec une tension de 35kV et une intensité de 45 mA. Les différentes phases minérales ont été identifiées avec l'aide du logiciel EVA.

3.1.1.3. Préparation des échantillons

Pour chaque analyse DRX, 2 g de chaque minéral préalablement concassé, broyé et tamisé en humide, pour obtenir une fraction +20-100µm, ont été placés dans une coupelle plastique (porte échantillon). Pour chaque analyse, le temps d'analyse n'excède pas 1h30, avec des mesures comprises entre 3° et 64° et un pas de 0,035°. Chaque pas de mesure dure 3 secondes. Durant l'analyse, l'échantillon est en rotation afin de pouvoir toucher l'ensemble des plans cristallins des minéraux.

L'analyse par diffraction de rayons X du minerai de Trekkopje, faciès calcrète, a été réalisée sur un échantillon représentatif, concassé, broyé et tamisé en humide pour obtenir une granularité inférieure à 200µm. De même que pour les échantillons de minéraux purs, 2g de ce minerai ont été placés dans une coupelle plastique. L'analyse DRX s'est ensuite opérée suivant la même procédure que pour les échantillons de minéraux purs.

3.1.2. Reconstitution minéralogique à partir d'une analyse ICP-MS.

La minéralogie de la calcrète et de la gypscrète a été reconstituée à partir des données obtenues en analyse chimique ICP-MS, suivant un protocole CIPW (Johannsen, 1931) modifié pour les gisements de type sédimentaires. Cette méthode est basée sur l'attribution d'un atome propre à la formule chimique d'un minéral. Le problème majeur est que pour chaque oxyde analysé, plusieurs minéraux peuvent contenir le même atome. Le calcul commence par la reconstitution des minéraux ne contenant qu'un seul élément, puis deux éléments et ainsi de suite. C'est un calcul effectué en fonction, d'une part, de l'ensemble des minéraux connus constituant le minerai et d'autre part, de la stœchiométrie des autres oxydes dans la composition de ces minéraux. Par exemple, l'analyse chimique affecte 15 % de CaO et 1 % de P_2O_5. Dans le minerai étudié, l'oxyde P_2O_5 est seulement contenu dans l'apatite et est donc affectée de la quantité de P_2O_5 c'est-à-dire 1 %. L'oxyde CaO se répartit dans de nombreux minéraux tels que la calcite, la fluorite et le gypse. Après le premier calcul, il ne reste plus de P_2O_5. L'apatite consomme 3 fois plus de CaO que la calcite, la fluorite et le gypse, soit 3 % de CaO. Il restera 15-3 = 12 % de CaO pour construire la calcite, la fluorite et le gypse. Le calcul des proportions de ces minéraux se fera en fonction de la quantité de STotal et de FTotal analysés. Le calcul de la proportion de la calcite se réalisera en soustrayant à la quantité totale de CaO de départ, la consommation de cet oxyde pour construire le gypse et de la fluorite. L'ensemble des proportions minérales est ensuite affectée

des divers calculs dans le but de ramener les proportions minérales à 100 % de la composition de l'échantillon global analysé.

3.1.3. Microsonde électronique de Castaing

L'analyse des minéraux d'un échantillon par une microsonde électronique de Castaing permet de caractériser la composition chimique de ce dernier quantitativement et de déterminer les éventuelles substitutions atomiques présentes dans le réseau cristallin de ce minéral. Elle s'appuie sur la mesure de l'intensité du rayonnement X émis par un élément atomique donné caractéristique, dans des conditions d'excitation particulières.

3.1.3.1. Principe de la méthode

Dans le cas de l'analyse d'un minéral d'un échantillon inclus dans une résine par microsonde électronique de Castaing, un faisceau d'électrons émis par un canon à électron bombarde la surface de ce minéral. Il se produit jusqu'à une profondeur d'environ 1µm de nombreuses interactions entre les électrons et les atomes du minéral, ceci conduisant à de nombreuses émissions de signaux électroniques et électromagnétiques caractéristiques tels que les rayons X dans le cas de la microsonde électronique de Castaing. Il est admis que le domaine d'intéraction du faisceau d'électrons est un volume hémisphérique, appelé poire d'intéraction.

Le spectre de rayon X émis par le matériel bombardé provient en globalité des intéractions inélastiques entre électrons incidents et atomes. Si un électron communique assez d'énergie à un atome « stable », celui-ci peut ioniser une couche profonde du nuage électronique de l'atome. Ceci aura pour conséquence de porter l'atome dans un état excité. Ce dernier revient dans un état stable avec le déplacement d'un électron d'une couche électronique moins énergétique vers le niveau électronique instable. Ce phénomène s'accompagne d'une perte d'énergie proportionnelle à la différence d'énergie des deux niveaux mis en jeu et également de l'émission d'un rayonnement X. Les différentes radiations X de type K, L et M sont caractérisées par le niveau de transition électronique dans les différentes couches électroniques K, L et M.

3.1.3.2. Appareillage

La microsonde électronique de Castaing utilisée, CAMECA SX100, est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique qui a pour but de réduire le diamètre du faisceau à électrons au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne permettant le balayage du faisceau d'électrons, de quatre détecteurs de rayons X de type WDS, spectromètre à dispersion d'ondes et d'un microscope optique.

Les détecteurs de type WDS sont constitués d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaine de comptage. L'échantillon, le cristal

monochromateur et le compteur sont situés sur le cercle de Rowland ou cercle de focalisation en position de Bragg. Dans cette position, le rayonnement X est diffracté par le cristal monochromateur selon un angle d'incidence θ vers le compteur.

Un spectromètre à dispersion d'ondes ne peut mesurer qu'une gamme de longueur d'onde de rayon X spécifique. Elle dépend du type de cristal monochromateur utilisé (cf. **Paragraphe 3.1.2.5**).

Dans la nécessité d'analyser l'ensemble des éléments atomiques, quatre spectromètres à dispersion d'énergie comportant chacun un cristal monochromateur sont nécessaires ou un spectromètre WDS comportant quatre cristaux monochromateurs.

La tension d'accélération choisie pour la microanalyse de la composition chimique des phases minérales est de 15KV.

3.1.3.3. Analyse quantitative – étalonnage

Dans le cas d'une analyse quantitative, une calibration de l'appareil à l'aide de standards calibrés est réalisée. D'après Castaing, la relation entre l'intensité d'un pic et la concentration massique d'un élément est linéaire et est définie selon l'**Equation III-2**.

$$I = A \times C_m + B \qquad \text{(III-2)}$$

Avec : I : intensité du pic
Cm : concentration massique de l'élément atomique
A et B : coefficients

Les coefficients A et B sont obtenus en mesurant l'intensité des raies associées à une concentration massique connue d'un élément du standard. Le coefficient B est obtenu en associant l'intensité du bruit de fond de part et d'autre du pic à concentration massique nulle.

3.1.3.4. Principe de calcul des compositions chimiques des minéraux analysés

Les formules chimiques des minéraux analysés ont été calculées à partir des analyses effectuées en microsonde électronique de Castaing.

Plusieurs méthodes de calculs ont été employées, selon Borneman-Starynkevitch, 1964. La méthode de calcul des formules chimiques des phyllosilicates (palygorskite, biotite, muscovite) est basée sur l'analyse en oxydes. Le coefficient alpha est calculé suivant l'**Equation III-3** :

$$\alpha = \frac{\Sigma\left(\frac{C}{PM}\right)_{(SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, MgO, FeO)}}{nbr\ cations} \qquad \text{(III-3)}$$

Avec C : composition en oxyde
PM : poids moléculaire de l'oxyde
Nbr cation : nombre de cations, dans la palygorskite, il est égal à 6 : **4**(Si,Al) et **2**(Mg,Fe)

Chaque nombre d'atome Si, Al, Ti, Mg et Fe est ensuite calculé à partir d'alpha et du rapport $\frac{C}{PM}$ suivant l'**Equation III-4**.

$$nbr\ d'atome = \frac{\frac{C}{PM}}{\propto} \quad \text{(III-4)}$$

Le nombre d'atome pour les alcalins tels que Ca, Na et K est calculé de la même façon. La somme de ces ions est chiffrée. La répartition de l'aluminium entre le groupe (Si,Al) et le groupe (Mg, Fe, Ti et Al) est calculée. Dans le cas de la palygorskite, le groupe (Si,Al) doit être égale à 4 et le groupement (Mg, Fe, Ti, Al) doit être proche de 2.

Enfin, le nombre de molécule d'eau est calculé à partir du coefficient α, suivant l'**Equation III-5**. La formule chimique du minéral analysé est obtenue.

$$nbr\ H_2O = \frac{\left(\frac{\frac{100-\sum C_{total}}{PM}}{\propto}\right)}{2} - 1 \quad \text{(III-5)}$$

Avec ΣCtotal : somme des compositions en oxydes

Pour le calcul des formules des tectosilicates tels que l'albite et le feldspath K, ce principe de calcul a été également employé. Le calcul d'alpha s'est basé sur le nombre de 4 cations (1 aluminium et 3 siliciums).

Le calcul des formules des minéraux du calcium s'est basé sur le rapport entre l'ion Ca et F pour la fluorite, le rapport entre Ca et PO_4 pour l'apatite. La formule de la calcite n'a pu être recalculée puisque l'analyse du carbone n'a pu être réalisée du fait des cristaux monochromateurs utilisés. Les substitutions sont cependant visibles pour ce minéral et peuvent être quantifiées.

3.1.3.5. Limites de la méthode

L'intérêt principal de cette méthode est l'analyse chimique quantitative, minéral par minéral, d'un échantillon de minerai. Cependant cette méthode comporte des limites non négligeables telles que l'intervalle des longueurs d'onde observables dépendante des plans réticulaires du cristal monochromateur. Un seul cristal permet de voir une certaine gamme de longueur d'onde **(cf. Tableau 3-1)**. Quatre cristaux monochromatiques permettant de détecter différentes longueurs d'onde appartenant à quatre spectromètres WDS sont indispensables. De plus, l'ensemble des éléments atomiques sont analysés sauf les éléments légers situés en

dessous du Fluor. La détection des éléments légers n'est pas possible du fait d'une part que ces éléments émettent des photons X de faible énergie, facilement absorbés par les autres atomes, notamment la fenêtre en Béryllium, protégeant le détecteur. D'autre part ces derniers ont une tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un rayon X.

La surface de l'échantillon doit être en retour parfaitement plane pour que le même endroit soit analysé par les quatre spectromètres.

Le **Tableau 3-1** reporte les différents types de cristaux pouvant être utilisés. Avant chaque mesure, le type de cristal utilisé est déterminé en fonction des éléments qui doivent être analysés. La limite de détection pour les éléments autre que les éléments légers s'élève à la centaine de ppm. La précision analytique quantitative est de l'ordre du 1 % (pour les éléments moyens). La résolution spatiale du faisceau d'électrons est de l'ordre du micromètre.

type de cristal	éléments analysés
LiF	Sc-Sr, Te-U
PEF	Si-Fe, Sr-Mo, W-U
KAP	F-P, Mn-Mo, La-Hg
W-Si	N, O, F
Ni-C	C

Tableau 3-1 – Type de cristal monochromateur en fonction des éléments à analyser

3.1.3.6. Préparation des échantillons

Les analyses ont été portées sur 10 inclusions en résines d'un échantillon représentatif du minerai de Trekkopje, faciès calcrète préalablement concassé, broyé et tamisé en humide pour obtenir une granularité inférieure à 1mm. La surface de ces inclusions en résine a été polie et métallisée à l'aide de carbone afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et le faisceau électronique.

3.1.4. Caractérisation texturale : MEB et traitement d'image

Dans le but d'opérer une séparation sélective du minéral porteur de l'Uranium des minéraux de gangue du minerai de Trekkopje, faciès calcrète, plusieurs questions se sont posées en termes de caractérisation minéralogique et surtout texturale. Une caractérisation du minéral porteur de l'uranium et également la détermination de sa maille de libération était nécessaire. Enfin, dans le cas de la présence de particules mixtes comprenant le minéral porteur de l'uranium, une caractérisation texturale de ces dernières a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage suivi d'un traitement de photographies MEB à l'aide du logiciel « NIS Element Basic Research ».

3.1.4.1. Principe d'un microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage fonctionne selon le même principe qu'une microsonde électronique de Castaing (cf. **Paragraphe 3.1.2.1**). Les interactions du faisceau d'électrons avec la matière génère de nombreuses émissions telles que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, les rayons X et les photons.

Les électrons rétrodiffusés permettent l'analyse de la répartition spatiale des éléments chimiques, c'est une analyse chimique qualitative. Ces électrons rétrodiffusés proviennent de chocs élastiques des électrons incidents avec les noyaux atomiques de l'échantillon et inélastiques avec les électrons des couches électroniques des atomes. Ce sont des électrons primaires et ont une énergie proche de celle des électrons incidents.

Les électrons secondaires permettent d'obtenir des images en trois dimensions de l'échantillon sous forme de poudre. Ces derniers proviennent des chocs inélastiques des électrons incidents avec les électrons orbitaux des couches électroniques des atomes. Seuls les électrons secondaires formés au point d'impact du faisceau d'électrons peuvent être détectés. Ces électrons ont un champ d'action faible en profondeur. Il y a deux types d'électrons secondaires : les électrons secondaires provenant des électrons primaires et les secondaires provenant des électrons rétrodiffusés.

Les électrons Auger, les rayons X et les photons se forment selon le même principe que les rayons X formés lors de l'analyse en microsonde électronique de Castaing. L'analyse des rayons X et électrons Auger permet l'analyse chimique des éléments constitutifs du minéral analysés. Celle des photons est sensible aux impuretés et aux défauts cristallins.

3.1.4.2. Appareillage

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F (cf. **Figure 3-1**) est composé d'un canon à électron (à cathode chaude), une colonne électronique, d'un dispositif interne permettant le balayage du faisceau d'électrons et des détecteurs propres à chaque émission électronique et électromagnétique tels que :

- Un détecteur Everhart-Thornley pour les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.
- Un détecteur à diode de silicium 2 secteurs pour les électrons rétrodiffusés
- Un spectromètre EDS type SDD et un spectromètre WDS pour les rayons X

Dans le cadre de cette recherche, deux détecteurs ont été utilisés : le détecteur à diode de silicium 2 secteurs et le spectromètre EDS.

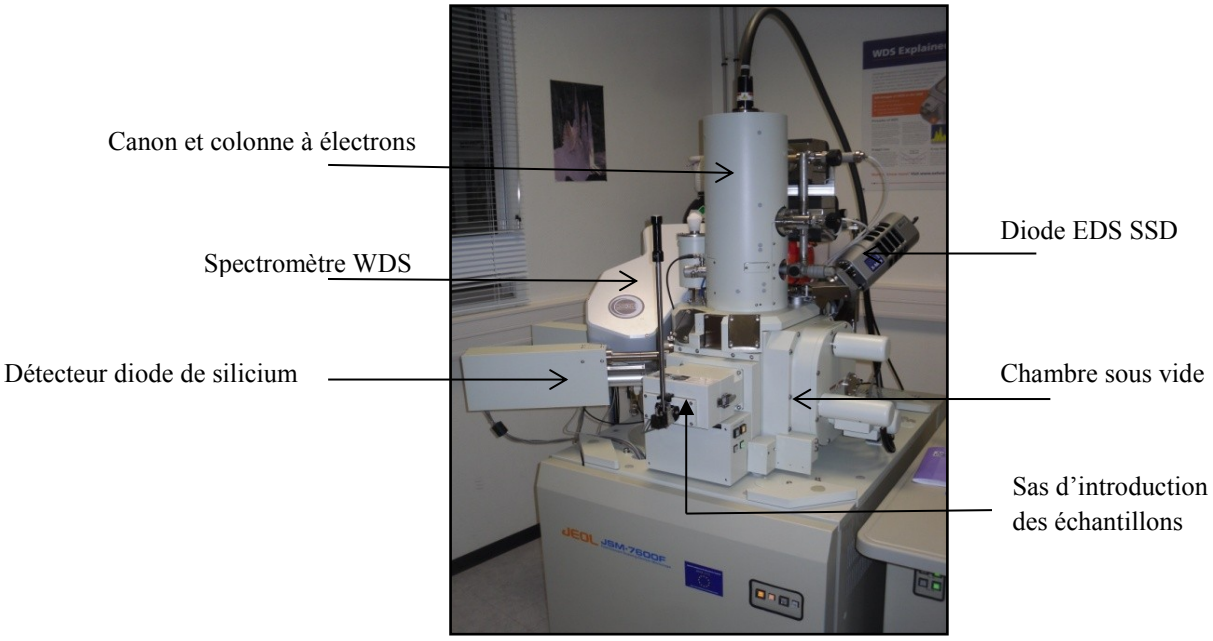


Figure 3-1 – Microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F.

3.1.4.3. Limites de la méthode

Pour l'ensemble des rayonnements électroniques ou électromagnétiques analysés, la limite de résolution est comprise entre 1 à 10µm. L'appareil JEOL JSM 7600F a une résolution spatiale d'image de surface allant jusqu'au nanomètre.

3.1.4.4. Préparation des échantillons

En sortie de préparation des échantillons du minerai de Trekkopje, faciès calcrète, trois types d'échantillons apparaissent à différentes mailles de broyage -1mm, -500µm et -200µm (CO1-1mm, CO1-500µm et CO1-200µm). Les échantillons analysés au MEB ont été obtenus en respectant la loi de Gy dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs du minerai de Trekkopje de départ. Pour chaque maille de broyage, treize inclusions en résine époxy ont été réalisées, soit au total 36 inclusions en résine.

3.1.4.5. Méthode d'obtention de photographie à l'aide d'un microscope électronique à balayage

L'étude des sections polies a été effectuée suivant un zonage qui consiste à réaliser des clichés suivant un quadrillage virtuel (cf. **Figure 3-2**).

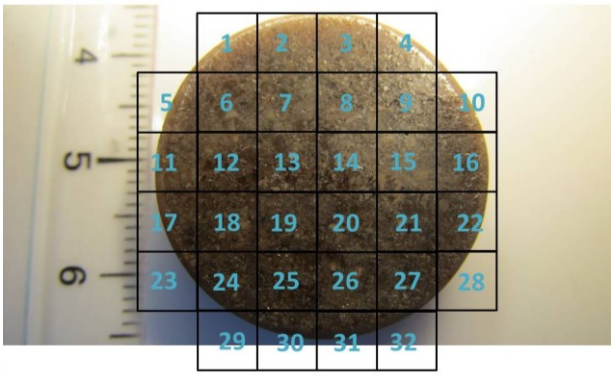


Figure 3-2 – Zonage d'une section polie (échantillon CO1-1mm –X1)

3.1.4.6. Principe du traitement d'images MEB

Les photographies MEB d'une particule mixte du minerai étudié (cf. **Figure 3-3**) subit un traitement d'image à l'aide du logiciel NIS Element Basic Research dans le but de déterminer la texture de celle-ci. Pour ce faire, l'image doit être convertie en composantes de couleur (cf. **Figure 3-3**) selon le protocole suivant :

- Exacerbation des contrastes de l'image afin d'individualiser les différentes espèces minérales définies par les différents niveaux de gris (et préalablement analysées en EDS)
- Création d'une couche binaire pour chaque phase minérale
- Conversion à partir des différentes couches binaires réalisées de la photographie MEB en composantes de couleur.

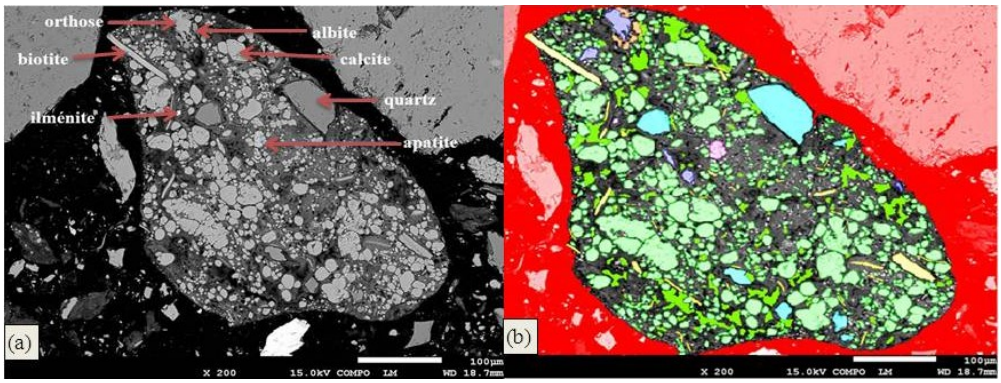


Figure 3-3 – Photographie MEB JEOL JSM 7600 CO1-1mm (a) ; Photographie en composante de couleur après traitement d'image par le logiciel NIS Element Basic Research (b)

Deux notions rentrent en jeu pour définir la texture d'une particule mixte : la notion de pourcentage d'inclusion et de pourcentage de surface exposée des inclusions (minéral par minéral) dans cette particule mixte (cf. **Equations III-6, III-7**).

$$P_{inclusion}(\%) = \frac{S_{inclusion}}{S_{grain}} \times 100 \qquad \text{(III-6)}$$

$$P_{surface\ exposée}(\%) = \frac{Per_{inclusion}}{Per_{grain}} \times 100 \qquad \text{(III-7)}$$

Avec : $P_{inclusion}$: pourcentage d'inclusion du minéral inclus
$S_{inclusion}$: surface totale du minéral inclus dans la particule mixte
S_{grain} : surface totale du grain (particule mixte)
$P_{surface\ exposée}$: pourcentage de surface exposée du minéral inclus
$Per_{inclusion}$: périmètre exposé du minéral inclus dans la particule mixte
Per_{grain} : périmètre total de la particule mixte

La surface exposée d'une particule incluse, semi-incluse dans une particule mixte correspond à la surface de cette particule incluse qui est exposée à une éventuelle adsorption de réactifs. (cf. **Figure 3-4**).

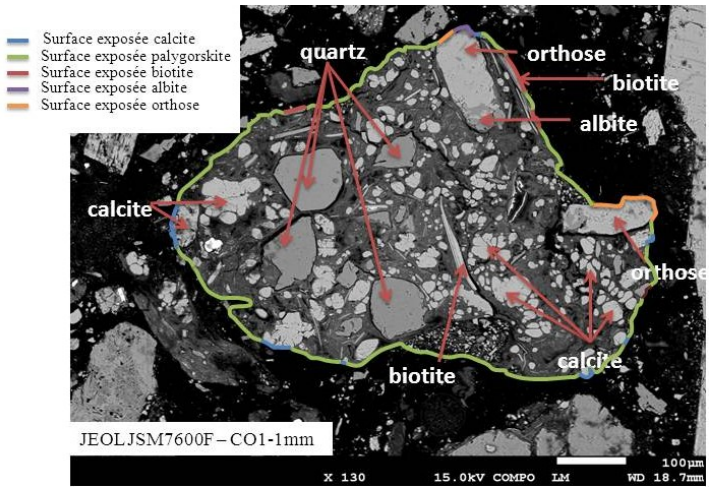


Figure 3-4 – Surfaces exposées des minéraux inclus et de la phase minérale majoritaire d'une particule mixte.

Cette notion de surface exposée défini le caractère textural d'une particule suivant qu'elle soit libre, semi-incluse ou incluse dans une particule mixte (cf. **Figure 3-5**).

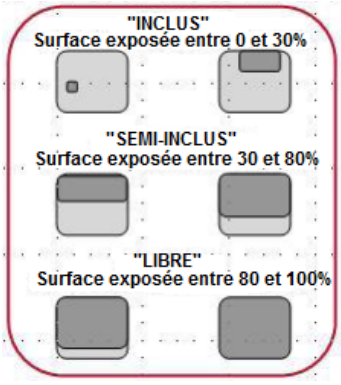


Figure 3-5 - Définition du caractère textural déduit du pourcentage de la surface exposée, (Coetzee et Theron, 2007).

La précision du traitement d'image dépend de plusieurs paramètres :

- Elle dépend de la netteté de la photographie prise à l'aide du microscope électronique à balayage. Plus la photographie est nette et plus les contours du minéral seront détectés précisément par le logiciel. A ce niveau-là, il est difficile de quantifier l'erreur. L'optimisation des contrastes de l'image ne réduit que très peu ce biais.
- Lors de la création des couches binaires, il est constaté au niveau des joints des minéraux qu'une même surface peut être prise en compte dans plusieurs couches binaires différentes. Concernant ce biais, la quantification de l'erreur est réalisée en calculant le nombre de pixels pris plusieurs fois en compte. Elle est estimée à 1,3 %.
- Lors du calcul de surface, le logiciel redéfinit pour chaque surface appartenant à une couche binaire, la surface la plus proche du contour d'une phase minérale. Dans ce cas, il est aisé de mesurer le nombre le pixel d'écart entre ces deux surfaces. Concernant les petites surfaces (inférieure à 15 pixels carrés) ainsi que pour les surfaces complexes, le nombre de pixel d'écart est plus important. Cette mesure d'erreur a été menée sur 106 calcites. L'erreur moyenne de mesure des surfaces des phases minérales est estimée autour de 2 %.

En comparant cette méthode de traitement d'image avec celle qui peut être réalisée à l'aide du système QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscopy), les résultats et la précision des erreurs dus au traitement d'image sont quasi-similaires. QEMSCAN a le réel avantage d'acquérir les mêmes données qu'avec la méthode précédemment utilisée mais dans un temps d'acquisition plus cours. L'acquisition des données est automatique et rapide (toutes les 10 millisecondes).

3.1.4.7. Limites des méthodes de caractérisation texturale et notion de stéréologie

Les méthodes d'estimation de la libération des particules (caractérisation texturale) ne permettent l'obtention que de mesures en 2D. Or, il s'agit en réalité d'un problème 3D puisqu'il est impossible d'identifier des particules sur une analyse 1D (ligne) ou 2D (sections) pour contrôler un circuit de broyage. En effet, un grain de nature polyphasée peut apparaître monophasé ; ceci dépend de la position de la section par rapport aux interfaces des différentes phases minérales (cf. **Figure 3-6**). Les informations obtenues par le traitement d'images sont donc biaisées.

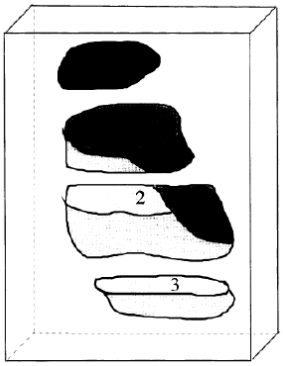


Figure 3-6 – Description d'une particule polyphasée pouvant être rendue monophasée au cours des observations 2D (Frandrich et al., 1998).

La **Figure 3-7** rend compte d'un cas plus concret quant au problème de l'obtention d'analyses 2D. Elle illustre un solide contenant des particules sphériques binaires de taille et de composition uniformes : 50 % de minéral A (noir) et 50 % de minéral B (blanc). Ces particules sont disposées de façon aléatoire au sein du solide.

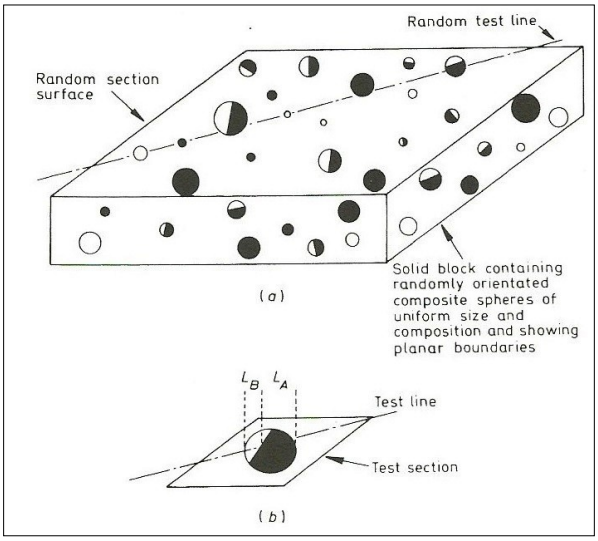


Figure 3-7 – (a) Description des relations entre le solide porteur de particules binaires et une ligne « test » ; (b) Description d'une ligne « test » (Jones et Horton, 1978)

Une ligne « test » et une surface « aléatoire » sont retenues ; la ligne « test » traverse 6 particules (cf. **Figure 3-7-a**)) :

- deux particules libres constituées du minéral B,
- trois particules libres constituées du minéral A,
- une particule de composition mixte paraissant différente de la composition initiale.

Le dernier cas montre que des résultats biais sont obtenus, ce biais est appelé erreur stéréologique ; ceci est également observable pour les sections.

Les données brutes doivent être modifiées. Pour cela, les résultats 1D et 2D sont ajustés mathématiquement par des méthodes stéréologiques.

Dans le cas où les analyses 2D obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage sont réalisées sur un nombre conséquent de particules (de l'ordre de la centaine de particules) cette erreur stéréologique peut être considérée comme faible. Il est possible de s'affranchir de cette erreur. L'étude de caractérisation texturale a été réalisée sur environ une centaine de particules pour chaque phase minérale et pour chaque type d'échantillon.

Une description de certaines méthodes stéréologiques est cependant décrite ci-après.

3.1.4.8. Les méthodes stéréologiques

Une variété de méthodes stéréologiques peuvent être employées :

- les simulations de Monte-Carlo (Jones et Horton, 1978 ; Barbery et al., 1979), décrite ci-dessous.
- les méthodes de back-calculation et foward-calculation permettant la prédiction de modèles de libération de particules, (Klimpel, 1984)
- les méthodes géométriques stochastiques selon Barbery et Leroux, (1986), permettant la prédiction de la distribution de la composition des particules suite à un broyage
- la méthode de répétition de Gay selon Fandrich et al., (1998), basée sur un système de neuf équations de probabilités géométriques reliant la composition des différentes sections possibles à la composition réelle de la particule.

La transformation de mesures 1D (linéaire) à des valeurs 3D (volumétriques) peut être réalisée à l'aide des simulations de Monte-Carlo. Cette méthode est appliquée sur un lot d'échantillons de particules binaires ; elle vise à estimer la forme des particules grâce aux simulations probabilistes ; un grand nombre de tirages aléatoires est effectué dans les distributions de probabilité des pentes linéaires afin de trouver la probabilité d'occurrence la plus élevée.

Pour cela, des lignes « tests » sont simulées et traversent un certain nombre de particules binaires géométriquement simples (cf. **Figure 3-8**).

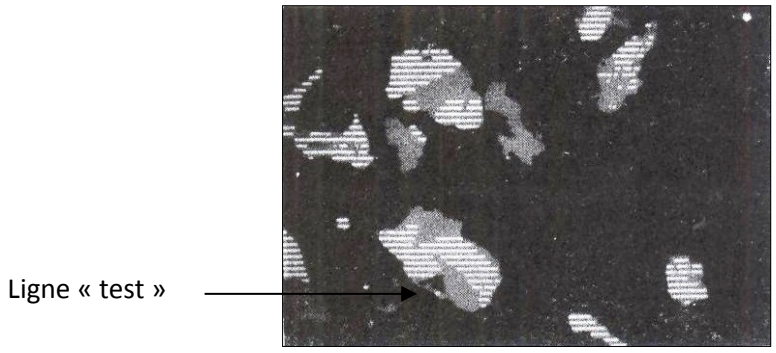


Figure 3-8 – Visualisation des lignes « tests » traversant la section (Barbery et al. 1979)

Ces lignes, traversant la section polie, peuvent recouper à plusieurs reprises le minéral d'intérêt, l'autre minéral et la matrice (en noir) ; une transformation est réalisée afin d'unifier toutes les traversées d'une même phase (cumulation des unités) (cf. **Figure 3-9**).

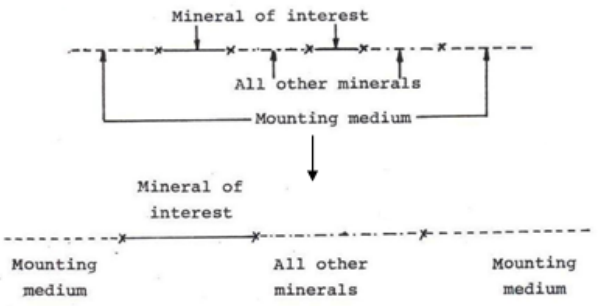


Figure 3-9 – Transformation d'une ligne « test » traversant la section en différents segments en des segments ne comportant qu'une seule phase (Barbery et al., 1979).

La proportion de chaque ligne « test » passant à travers le minéral d'intérêt est calculée selon **l'Equation (III-8)** :

$$L_{test} = \frac{L_a}{(L_a + L_b)} \qquad \text{(III-8)}$$

Avec L_{test} : la proportion de chaque ligne « test » passant à travers le minéral d'intérêt
L_a : la longueur du segment traversant le minéral A
L_b : la longueur du segment traversant le minéral B
$(L_a + L_b)$: la longueur du segment traversant la particule.

La distribution linéaire des pentes est déterminée par le graphique représentant la proportion de chaque ligne test en fonction du quotient $\frac{L_a}{L_a+L_b}$.

Un abaque relatif à la distribution linéaire des pentes de particules binaires en fonction de la forme des particules est établi. Il rend compte de la forme des particules, ainsi que du type de frontière ; une estimation volumétrique 3D de la particule est possible. Cette estimation se fait en plusieurs étapes :

- lorsque la distribution linéaire est déterminée, les paramètres relatifs à cette distribution peuvent être calculés. Il s'agit de la moyenne, ν_1^L et de la variance μ_2^L, elles-mêmes calculées à partir des longueurs de traversées des particules et du coefficient de la pente linéaire.
- Quant à la définition du type de frontière entre phase minérale, elle rend compte d'une équation mathématique servant à la construction de cartes de corrélation entre les moyennes et les variances de la distribution de la pente linéaire et de la distribution de la pente volumétrique (cf. **Figure 3-10**).

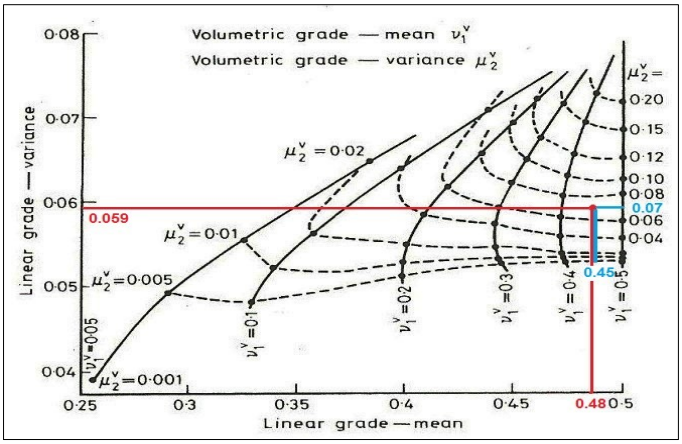


Figure 3-10 – Carte de corrélation entre la moyenne et la variance de la distribution de la pente volumétrique (en rouge, valeurs de la moyenne : v_1^L = 0.488 et de la variance : μ_2^L = 0.059 de la distribution de la pente linéaire – en bleu, valeurs de la moyenne : v_1^V = 0.45 et de la variance : μ_2^V = 0.07 de la distribution de la pente volumétrique), (Jones et Horton, 1978).

Cette carte permet, à partir de la moyenne et de la variance de la distribution de la pente linéaire, de déterminer graphiquement la moyenne et la variance de la distribution de la pente volumétrique. Ces paramètres permettent le calcul de :

- la proportion de grains A libérés
- la proportion de grains B libérés
- la proportion de particules composites
- la distribution de la composition volumétrique des particules composites définie par la fonction densité de probabilité
- A partir de mesures linéaires et de cartes de distributions, la détermination de la libération quantitative de particules au sein d'un fragment de roches et la distribution de la composition volumétrique des particules non libérées en 3D est possible.

Les méthodes stéréologiques visent à prédire la distribution des minéraux au sein de particules sous une perspective 3D afin de contrer tout problème lié au manque de représentativité des données 1D ou 2D.

3.1.5. Identification de la localisation de l'Uranium : analyse au microscope électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission a pour intérêt principal l'obtention d'informations structurales et morphologiques. Une microanalyse chimique de la zone observée est également possible via deux techniques d'analyse : analyse EDS et WDS.

Le MET FEI CM20 permet des grandissements compris entre x50 et x750 000. Deux modes de fonctionnement sont possibles tels que le mode diffraction et le mode image. Dans le cadre de cette recherche, seul le mode image a été utilisé couplé à des analyses des rayons X par EDS.

3.1.5.1. Principe

Dans le cas de l'analyse d'un échantillon à l'aide d'un microscope électronique à transmission, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. Des électrons en faisceau produits par un canon à électron et focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques interagissent avec l'échantillon. Cette intéraction est à l'origine de trois types d'électrons en sortie de l'échantillon :

- les électrons transmis ayant interagit avec l'échantillon
- les électrons diffusés élastiquement résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Si l'échantillon est cristallin, les électrons incidents sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg (cf. **Equation III-1**).
- Les électrons diffusés inélastiquement provenant de l'interaction des électrons incidents avec les électrons de la couche électronique des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images obtenues.

3.1.5.2. Appareillage

Le microscope électronique à transmission FEI CM20 est équipé d'une cathode chaude à émission thermoïonique. Les électrons sont émis par effet Joule lors du chauffage d'un filament d'hexaborure de lanthane LaB_6.

Les électrons sont accélérés par une tension V_0 stabilisée, acquérant ainsi une énergie E_0.

La tension d'accélération V_0 appliquée entre cathode et anode est comprise entre 20 et 200kV. Dans le cas des analyses réalisées pour cette recherche, la tension d'accélération est fixée à 200kV. Le système condenseur, constitué d'un ensemble de lentilles électromagnétiques associées à des diaphragmes, permet une modification du mode d'éclairement de l'échantillon.

Le diaphragme objectif, placé dans le plan focal de diffraction de l'objectif, est également appelé diaphragme de contraste. Son rôle est d'éliminer les électrons diffusés avec un angle supérieur à α, représentant l'angle d'ouverture de l'objectif. Plus le diaphragme objectif est petit, plus le contraste de diffusion sera marqué. De plus, en limitant l'angle d'ouverture du faisceau, le diaphragme objectif minimise les effets d'aberration sphérique liés à la lentille objectif, mais dans ce cas, introduit un phénomène de diffraction des électrons.

Le système de projection est constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques dont le rôle est d'une part de transférer l'image de l'échantillon donné par l'objectif sur l'écran d'observation, et d'autre part de modifier le grandissement.

L'analyse des rayons X émis par l'échantillon sont analysés à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'ondes (spectromètre EDS).

3.1.5.4. Limites de la méthode

La limite de résolution par point de ce microscope électronique à transmission est de l'ordre de 0,27 nm. La limite de résolution en ligne est de 0,14 nm. Cette limite est due aux lentilles utilisées pour focaliser les électrons.

3.1.5.5. Préparation des échantillons

Les analyses ont été portées sur les argiles et notamment les palygorskites qui composent la gangue du minerai de Trekkopje, faciès calcrète. Un gramme d'un échantillon du lot de CO1-200 µm dans 300 mL d'eau déminéralisée a été attrité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 5 minutes, un gramme d'un échantillon du lot de CO1-200 µm a été mis en suspension dans 300 mL d'eau déminéralisée sans attrition. Par un principe de décantation, les argiles ont été récupérées dans le surnageant et séchées à l'étuve à 30°C. Avant l'analyse, une minute d'ultrasons a été appliquée. Les argiles ensuite ont été apposées sur une grille conductrice recouverte d'un film mince transparent aux électrons.

3.2. DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS DE MINERAI ET DE MINERAUX PURS

Le minerai de Trekkopje, faciès calcrète broyé a divers degré -1mm, -500µm et -200µm selon le protocole de préparation reporté au Chapitre 2. La proportion de fines de l'échantillon CO1-1mm et les distributions granulométriques des échantillons CO1-500µm et CO1-200µm ont été analysés à l'aide du granulomètre laser CILAS 1190 (cf. **Annexe 1**).

Les distributions granulométriques des échantillons de minéral pur ont été vérifiées à l'aide d'un granulomètre HELOS BF (cf. **Annexe 8**). Ces deux appareils permettent de déterminer la distribution de taille de particules solides en utilisant le principe de diffraction d'un rayonnement laser.

3.2.1. Principe de fonctionnement

La diffraction de la lumière laser résulte de l'intéraction d'un rayonnement laser avec les particules. Deux théories décrivent mathématiquement les phénomènes de diffraction, réflexion et réfraction : la théorie de Frauhofer et celle de Mie.

La première, pour les particules +100µm, ne tient compte que de la diffraction alors que la deuxième, pour les particules -100µm tient compte également de la réflexion, de l'absorption et de la réfraction de la lumière laser ayant interagit avec les particules solides.

Pour ces deux théories, il faut considérer plusieurs conditions concernant les particules analysées :

- Elles doivent être non poreuses, opaques et sphériques
- Elles ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde du faisceau laser
- Elles sont suffisamment éloignées les unes des autres
- Leur mouvement dans le milieu est aléatoire
- Elles diffractent le rayonnement laser avec la même efficacité quelques soit leur taille.

Pour une particule sphérique, le modèle de diffraction montre une structure typique en forme d'anneau et dont la distribution des intensités est une sinusoïde d'intensité maximale au centre de la structure. La distance r_0 du premier minima au centre et l'angle de diffraction dépend de la taille de la particule selon Frauhofer. Plus la taille des particules est petite, plus l'angle de diffraction est grand. La distribution en intensité de la lumière diffractée est acquise grâce à un photo-détecteur décrit ci-après.

3.2.2. Appareillage

Deux appareils ont été utilisés pour connaitre la proportion de particules fines de l'échantillon CO1-1mm et mesurer de la distribution granulométrique des deux échantillons de minerai de Trekkopje, faciès calcrète broyés à -500µm et -200µm (granulomètre laser CILAS 1190F) et celle des échantillons de minéraux purs (granulomètre laser HELOS BF).

3.2.2.1. Granulomètre laser HELOS BF

Le granulomètre laser HELOS BF est composé d'un détecteur à diffraction laser et d'un système de dispersion SUCELL en voie humide.

Le détecteur à diffraction laser SYMPATEC comporte différentes parties telles que :

- une source de lumière laser Hélium Néon (632,8 nm) dotée d'un résonateur et d'un filtre spatial sophistiqué dans l'unité d'expansion du faisceau pour créer une onde presque parfaite pour illuminer les particules.
- des lentilles de mise au point R1 à R5 de distance focale différente permettant de mesurer différentes tailles de particules (cf. **Tableau 3-2**).
- un convertisseur du spectre laser en image photonique
- un photo-détecteur multi-élément à canaux hémisphériques intégrant à plus de 180°, permettant l'indépendance des résultats à l'orientation systématique des particules dans le fluide
- un système électronique convertissant l'intensité de la lumière en signaux électriques grâce au logiciel WINDOX, modifiant les données en taille de particule et donnant la distribution granulométrique des particules mesurées.

Le **Tableau 3-2** reporte toutes les spécificités liées aux composants du détecteur

spécificités		gamme
puissance de sortie du laser		5mW
diamètre du faisceau (lentilles R1, R2)		2,2 mm
diamètre du faisceau (lentilles R3, R4, R5)		13 mm
distance d de mesure possible :		
	R1	19 ± 1mm
	R2	19 ± 1mm ; 63 ± 5mm
	R5	≤ 478 mm
distance focale lentille R2		50 mm
taille de particule détectée avec R2		0,25 µm à 87,5 µm
distance focale lentille R5		500 mm
taille de particule détectée avec R5		0,5µm à 875µm

Tableau 3-2 – Spécificités des composants du détecteur du granulomètre laser HELOS BF

Le système de dispersion SUCELL est composé d'une cuve de 450 mL comprenant un agitateur à deux palles à vitesse contrôlable, pour une bonne mise en suspension. Elle convient à une grande gamme de particules de taille allant de 0,25 µm à 875 µm, représentant la fourchette de mesure des lentilles du détecteur R1 à R5.

3.2.2.2. Granulomètre laser CILAS 1190F

Le granulomètre laser CILAS 1190F est composé d'un détecteur à diffraction laser composé de plusieurs lentilles permettant la mesure de particules allant de 0,04 à 2500µm. Ce détecteur est équipé d'un système optique à alignement permanent évitant l'alignement du faisceau laser à chaque mesure.

Il possède un système de banc court permettant d'augmenter la plage de mesure sans changer le dimensionnement de l'appareil.

Enfin, il est doté d'un logiciel Particle Expert permettant l'intégration de nombreux modèles de calcul afin de caractériser la forme des particules.

Les spécificités techniques de cet appareil sont reportées dans le **Tableau 3-3**

Spécificités	Gamme
puissance de sortie du laser	2 et 5 mW
pompes péristaltiques	entre 30 et 240 rpm
agitateur mécanique	entre 180 et 500 rpm
transducteur d'ultrasons	continu ou pulsé fréquence 38 kHz puissance réglable 20, 25, 50 W

Tableau 3-3 – Spécificités des composants du détecteur du granulomètre laser CILAS 1190F

3.2.3. Limites de la méthode

Suivant le type de lentilles utilisées, la taille des particules mesurées diffèrent. Le granulomètre laser CILAS 1190 F contient des lentilles permettant de mesurer des particules entre 0,04 µm et 2500 µm. Le granulomètre laser HELOS BF contient également cinq lentilles permettant de mesurer des particules allant de 0,25 µm à 875 µm.

3.3. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES MINERAUX, METHODE BET

3.3.1. Principe

La mesure de la surface spécifique se réalise généralement par la méthode de volumétrie d'adsorption.

Après un dégazage préalable de l'échantillon réalisé à une température donnée, un volume de gaz à température et pression connus est envoyé sur l'échantillon. L'ensemble des échantillons ont été dégazé à une température de 30 °C et 110°C. Les résultats de surface spécifiques sur le quartz, l'albite, le microcline, la biotite, la muscovite et l'ensemble des minéraux du calcium ne varient pas en fonction de la température de désorption. Ils varient pour la palygorskite laquelle pour une température de 110° C comporte une modification de sa nature minérale (formation de smectite). La température de désorption gardée est celle de 30 °C. Le dégazage de l'échantillon est une étape essentielle dans la détermination de la surface spécifique. En effet, il est important de désorber lors de cette étape toutes espèces physisorbées durant le stockage de l'échantillon comme de l'eau ou du dioxyde de carbone.

Un test d'équilibre est effectué avant tout calcul de la quantité de gaz adsorbé, notamment ici l'azote. L'adsorption de l'azote se réalise à 77 K. Ce calcul est effectué à partir de la différence de pression dans la cellule avant et après l'équilibre. Cette quantité de gaz adsorbé connaissant le rayon de chaque molécule d'azote, permet d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon étudié.

Dans le cas d'échantillon microporeux, des microvolumes de gaz peuvent être utilisés afin de déterminer la microporosité de l'échantillon.

3.3.2. Appareillage

Les mesures sont effectuées sur un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN, Inc. Il est équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limite de 0,01 Pa. Les cellules contenant les échantillons à analyser sont dotées chacune d'un capteur assurant la mesure de pression dans la gamme 0-133 kPa. L'azote utilisé est fourni par Alphagaz et de pureté > 99,995 %.

3.3.3. Préparation des échantillons

Pour l'ensemble des échantillons étudiés qu'ils aient une taille inférieure à -20 µm ou une taille comprise entre 20 et 100 µm, la masse d'échantillon utilisée pour la mesure était conforme à approximativement 10 m^2 de surface spécifique afin de limiter les erreurs de mesure expérimentale réalisée à l'aide d'azote.

3.4. MESURE DU POTENTIEL ELECTROCINETIQUE

3.4.1. Généralités

Quand un minéral est en contact avec une phase aqueuse chargée en ions, du fait des phénomènes intervenant à la surface du minéral comme la dissolution du minéral, une double couche électrique se forme à l'interface solide/liquide afin d'établir une compensation électrique de la surface minérale (cf. **Figure 3-11**) : la couche la plus proche de la surface de la particule est la couche de Stern où se trouvent les ions adsorbés ; la couche externe est appelée couche diffuse dans laquelle l'arrangement des ions est effectué selon les forces électriques et les mouvements thermodynamiques. Avec le déplacement de cette particule au sein du liquide lors de l'application d'un champ électrique par exemple, des forces de cisaillement apparaissent entre les deux couches électriques, au niveau du plan de Stern. La compensation électrique n'est plus totalement assurée, ce qui génère une différence de potentiel à l'interface entre les deux couches électroniques appelée potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ).

La mesure du potentiel zêta permet d'obtenir la charge de surface globale d'une particule solide en suspension. Cette charge globale de surface détermine la spécificité d'adsorption de certains collecteurs et le choix des réactifs les plus appropriés à pH donné.

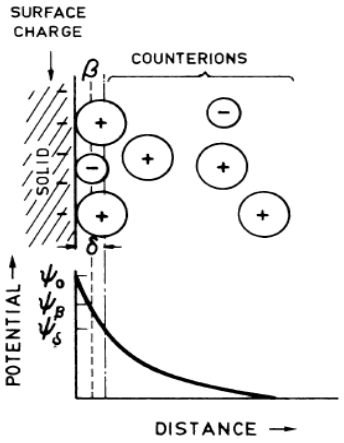


Figure 3-11 - Douche couche électronique à l'interface solide-liquide et plan de Stern (Fuerstenau et Pradip, 2005).

La mesure directe du potentiel zêta est délicate, mais il est possible d'obtenir une mesure indirecte par diverses méthodes telles que l'électrophorèse, l'électro-osmose, le potentiel d'écoulement ou potentiel de flux et le potentiel de sédimentation.

3.4.2. Appareillage

L'électrophorèse est le type de mesure qui a été utilisée pour l'étude des propriétés électrocinétiques de l'interface minérale-solution aqueuse (cf. **Chapitre 5**). Un Zétaphorémètre IV est l'appareil utilisé. Il se compose d'une chambre hermétique ou cellule Z 3050 en quartz bordée par deux électrodes en palladium hydrogéné, d'un microscope optique, d'un laser permettant de visualiser le déplacement des particules (une caméra est reliée à ce dernier), d'un moniteur informatique et d'une alimentation électrique (cf. **Figure 3-12**).

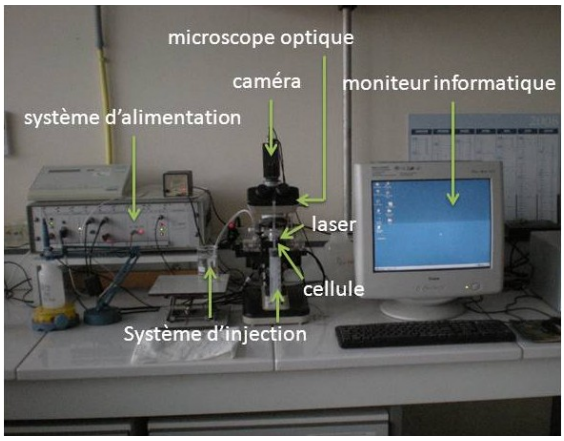


Figure 3-12 – Vue globale du Zétaphorémètre IV.

Le Zétaphorémètre IV fonctionne sous certaines conditions opératoires. Le **Tableau 3-4** reporte ces spécificités de fonctionnement.

ZETAPHOREMETRE	
PARAMETRES	GAMME
Potentiel Zêta	-150 à +150 mV
Conductivité	100 µS.cm^{-1} à 100 mS/cm^{-1}
Température	ambiante 22°C
Tension de la cellule	0 à 255 V
Intensité de la cellule	0 à 9,99 mA
Taille minimale des particules	0,1 µm
Taille maximale des particules	50 µm
Nombre de particules par cm^3	10^6 à 10^9
pH	2 à 11
MICROSCOPE OPTIQUE	
Grossissement de l'objectif	20 X
Grossissement de l'oculaire	0,4
Grossissement général	1,07µm
Ouverture numérique	2,23µm
Profondeur du champ	10X
Distance de travail	200X

CHAMBRE Z 3050	
Géométrie	rectangulaire
Profondeur	2 mm
Largeur	5 mm
Longueur efficace	75 mm
Matériau	quartz suprasil
Electrodes	plaqué en Palladium
Force du champ	0 à 30 $C.cm^{-1}$

Tableau 3-4 – Spécificités de fonctionnement du Zétaphorémètre IV et du microscope pour la mesure du potentiel zêta

3.4.3. Calibration du Zetaphorémètre IV

Avant de réaliser toute mesure de potentiel zêta, une calibration de l'appareil est nécessaire : la calibration de la conductivité et du plan stationnaire.

L'un des problèmes inhérents à cette technique d'électrophorèse est le phénomène d'électro-osmose qui a lieu au bord des parois de la cellule portant une charge propre, en l'occurrence négative. L'application d'un champ électrique provoque un mouvement de fluide à proximité de celles-ci. Dans une cellule fermée, il en résulte un mouvement de fluide inverse à celui du mouvement global. Le profil de vitesse du fluide résultant a une forme de parabole. Dans la cellule, il existe deux plans pour lesquels la vitesse du flux osmotique s'annule (Komagata, 1933) : les plans stationnaires (cf. **Figure 3-13**). Leur position dépend de la géométrie du capillaire et également des propriétés électriques et chimiques des matériaux (Doren et al. 1989). La mesure électrophorétique est effectuée au niveau de ces plans, en l'occurrence, pour cette étude, au niveau du plan stationnaire supérieur, fixé manuellement. Les plans stationnaires sont situés sur le Zétaphorémètre IV sur les plans de focalisation du microscope.

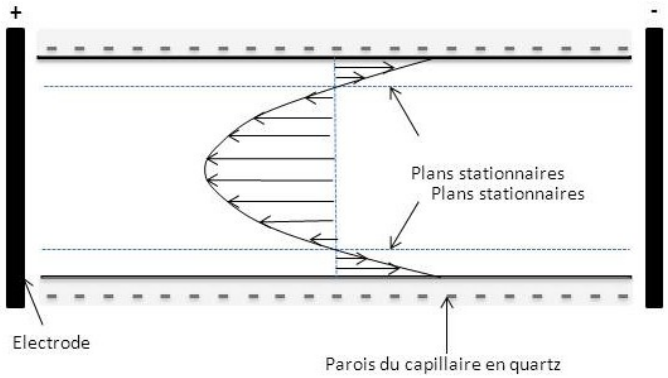


Figure 3-13 – Phénomène d'électro-osmose : profils de vitesse du liquide dans la cellule de mesure.

3.4.4. Calcul du potentiel zêta à partir des mobilités électrophorétiques mesurées

Pour le calcul du potentiel zêta à partir des mobilités électrophorétiques, plusieurs approches peuvent être prises en compte telles que celle de Von Smoluchowski (1918), Hückel (1924) et Henry (1931) et O'Brien (1978). Les conditions de validité de ces approches sont reportées dans le **Tableau 3-5**.

Approches	Equation	Condition de validité
Von Smoluckowski	$U_e = (4\pi\varepsilon_0).\frac{D\zeta}{4\pi\eta}$	κa >> 1
Hückel	$U_e = (4\pi\varepsilon_0).\frac{D\zeta}{6\pi\eta}$	κa << 1
Henry	$U_e = (4\pi\varepsilon_0).\frac{D\zeta}{6\pi\eta}.f_1(\kappa a)$	$f_1(\kappa a)$ (formulation différentes suivant conditions sur κa) (cf. Equations III-9 et III-10)

Tableau 3-5 – Formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta et conditions de validité.

Les équations de Von Smoluchowski modifiées par Henry ont été utilisées pour calculer les potentiels zêtas à partir des mobilités électrophorétiques obtenues pour cette étude.

Pour κa >>1,

$$f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \qquad \text{(III-9)}$$

Pour κa <<1,

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^{96}}{96}\right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \qquad \text{(III-10)}$$

Avec U_e : mobilité de la particule

ε_0 : constante diélectrique relative

η : viscosité de la solution

D : permittivité du vide

ζ: potentiel zêta

κ^{-1} : longueur de Debye ou épaisseur de la double couche électrique

a : rayon des particules

t : temps

3.4.5. Protocole de mesure

La suspension minérale est injectée à l'aide d'une seringue dans la cellule en quartz Z 3050 (6mL). Un champ électrique de 80V est appliqué via les électrodes en palladium à cette suspension. L'appareil réalise une vidéo enregistrant les mouvements des particules détectés

grâce au laser monochromatique émettant dans le rouge (632,8 nm) dans un sens et dans l'autre, suivant le champ électrique appliqué (inversion du champ électrique). Un logiciel de traitement d'image permet la reconstitution des trajectoires des particules à partir de la norme du vecteur vitesse. Le calcul de la mobilité électrophorétique des particules est basé sur environs 50 – 150 trajectoires de particules dans la suspension pour être validée.

3.4.6. Préparation des suspensions minérales

La mesure du potentiel zêta des particules de minéral, suivant le pH et la force ionique des solutions aqueuses mise en contact s'est réalisée en trois parties : préparation des minéraux, mise en contact et mesure par électrophorèse.

Pour ce faire, 30 mg de minéral broyé préalablement dans un mortier en agate (taille inférieure à 5µm) est mis en contact avec 300 mL d'une solution de KCl ou de $NaNO_3$ de concentration de 10^{-3}M, 10^{-2} M et 10^{-1}M et dans l'eau déminéralisée pendant 30 minutes.

Avant chaque mesure, 1 minute d'ultrasons est appliquée à la suspension afin d'individualiser chaque particule. Le pH de la suspension est ajusté à l'aide de NaOH et HCl ou HNO_3 suivant que les mesures sont faites dans le domaine basique ou acide respectivement et suivant le type d'électrolyte utilisé. Le domaine de pH pour chaque force ionique est défini dans le **Tableau 3-6**. Ce domaine de pH pour une force ionique spécifique est défini afin que la force ionique soit inchangée.

Force ionique	Limites de pH
10^{-1} M	2<pH<12
10^{-2} M	3<pH<11
10^{-3} M	4<pH<10

Tableau 3-6 – limites de pH pour lesquelles la force ionique reste constante

3.5. ETUDE DE LA DISSOLUTION DE LA PALYGORSKITE SUIVANT LE PH ET LA FORCE IONIQUE EN $NaNO_3$.

3.5.1. Principe

L'analyse des éléments contenus dans une solution aqueuse peut être réalisée par absorption atomique à l'aide d'un spectromètre à absorption atomique.

Chaque élément atomique du tableau périodique de Mendeleïev comporte un nombre spécifique d'électrons associés au noyau atomique de cet atome. La configuration des orbitales atomiques la plus stable est connue sous le nom « d'état fondamental ».

Si une source d'énergie est appliquée à un atome, cette dernière sera absorbée et un électron de la couche électronique externe sera promu dans une configuration moins stable, sous un « état excité ». Pour retourner à son état fondamental, cet électron émet de la lumière spécifique au type d'atome excité. C'est l'émission atomique. Dans le cas de l'absorption atomique, la source de lumière spécifique à l'atome que nous souhaitons analysé, excite ces derniers. La lumière est absorbée. L'atome excité pour retourner dans son état fondamental, émet de la lumière.

3.5.2. Appareillage

Lors de la mesure de la mesure à l'absorption atomique, l'échantillon de solution est vaporisé à l'aide d'une flamme à haute énergie thermique. Cet échantillon est ensuite soumis à une lumière (lampe à cathode creuse ou lampe à décharge sans électrode).

L'appareil Perkin Elmer Analyst 800 est composé de cinq instruments :

- la source de lumière émettant un spectre des éléments à analyser
- une cellule d'absorption dans laquelle les atomes des échantillons sont produits (la flamme, le four en graphite et la cellule MHS)
- un monochromateur pour la dispersion de la lumière
- un détecteur mesurant l'intensité de la lumière et amplifiant le signal.
- Un dispositif d'affichage.

La **Figure 3-15** illustre schématiquement l'appareil d'absorption atomique utilisé dans cette étude.

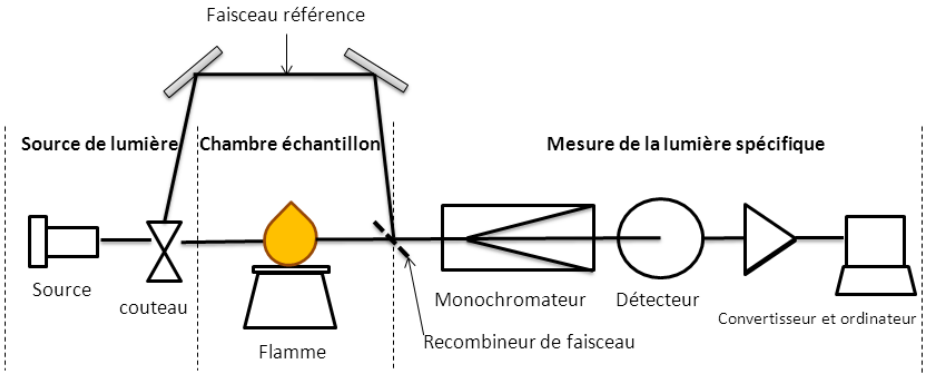


Figure 3-14 - Principe d'un appareil à absorption atomique Perkin Elmer Analyst 800 à double faisceau.

La lumière de la source est scindée en deux : le faisceau de l'échantillon lequel est focalisé sur l'échantillon et le faisceau référence. Dans ce type de système, la concentration de l'échantillon est reliée à une concentration étalon laquelle est référée par l'intensité de la lumière du faisceau référence. Une gamme reportant concentration et intensité de lumière permet cette conversion. De part ce principe, les mesures sont plus stables.

Le convertisseur calcul l'atténuation de la lumière et convertis cette grandeur physique en concentration de l'élément analysé.

La limite de détection pour le Mg est déterminée entre 0,1 à 0,3 mg/L.

3.5.3. Préparation des échantillons à analyser

Afin de déterminer la proportion de Mg^{2+} provenant de la dissolution de la palygorskite en fonction du pH et de la force ionique en $NaNO_3$, 1 g de palygorskite est contactée dans 100 mL de solution de $NaNO_3$ à différentes forces ioniques : 10^{-3} M, 10^{-2} M et 10^{-1} M à divers pH pendant 24 h. NaOH et HNO_3 sont les régulateurs de pH utilisés. Une agitation est réalisée lors de la mise en contact à l'aide d'une table d'agitation à mouvement alternatifs ajustée à 142 mouvements par minutes.

Une décantation de la suspension est réalisée afin de récupérer les solutions après contact. Ces dernières sont ensuite analysées par analyse en adsorption atomique à l'aide d'un spectromètre à adsorption atomique Perkin Elmer Analyst 800 pour déterminer les concentrations de ces solutions en Mg^{2+} provenant de la dissolution de la palygorskite. Les échantillons sont déjà passés une première fois pour déterminer la gamme de concentration en ions magnésium. Puis, afin d'affiner les résultats, des dilutions sont opérées (jusqu'à des dilutions de 100 voir plus) et les solutions résultantes de ces dilutions sont analysées.

Pour augmenter la réponse du magnésium à l'absorption atomique, 2 mL de chlorure de lanthane à 10 % est ajouté dans 100 mL de solution initiale de magnésium.

3.6. ESSAIS DE FLOTTATION SUR MICROCELLULE MECANIQUE

3.6.1. Principe

La flottation est basée sur la modification des propriétés superficielles de surface des minéraux en présence. La flottabilité des minéraux, fonction de l'hydrophilie et de l'hydrophobie des surfaces de ces minéraux, est déterminée par leur capacité à adsorber ou non, à leur surface, sélectivement les collecteurs mis en présence, rendant la surface du minéral hydrophobe. L'étape de conditionnement des surfaces minérales est essentielle puisqu'elle permet l'éventuelle adsorption sélective du réactif hétéropolaire à la surface du minéral à valoriser. Cette étape est suivie par une étape de flottation dans laquelle l'air sous forme de fines bulles dont le diamètre n'excède pas 1mm est injecté dans la pulpe conditionnée (Nguyen, 2007). Sous la contrainte d'une probabilité de collision (cf. **Equation III-11**) et d'attachement entre particule et bulles d'air, les particules et les bulles vont former un couple bulle-particule lequel remonte à la surface de la pulpe pour former une mousse. Cette mousse est ensuite récupérée par écumage mécanique.

$$P_c = K.\left(\frac{d_p}{d_b}\right)^2 \text{ avec } K = \left(\frac{3}{2} + \frac{4}{25} Re^{0.47}\right) \qquad \text{(III-11)}$$

Avec P_c : probabilité de collision
d_p : diamètre des particules minérales
d_b : diamètre des bulles
Re : Nombre de Reynolds

3.6.2. Description de l'appareil

Les essais de flottation des minéraux purs ont été réalisés dans une cellule de flottation de type rotor-stator MINEMET de 180 mL. Les différentes parties composant cet appareil sont présentées en **Figure 3-16a**.

3.6.3. Tests de flottation

Les essais de flottation sur minéraux purs ont été effectués avec 3 g d'échantillon de minéral pur de taille comprise entre 20 et 100 µm et 175 mL de solution de collecteur à pH donné pour chacun des essais (pourcentage solide de la pulpe de 1,7 %). La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (5 minutes) et de la flottation (5 minutes) est fixée à 1750 tr/min. Lors du conditionnement, le pH peut être ajusté par ajout d'HCl ou de NaOH. Le matériel flottant est récupéré par écumage de la mousse. Les produits non flottés sont récupérés et décantés pendant une nuit. L'eau surnageante est éliminée. Tous les produits sont séchés à l'étuve à une température de 30°C et pesés. L'erreur de manipulation pour l'ensemble des essais qui ont été réalisés est estimée à 5 %.

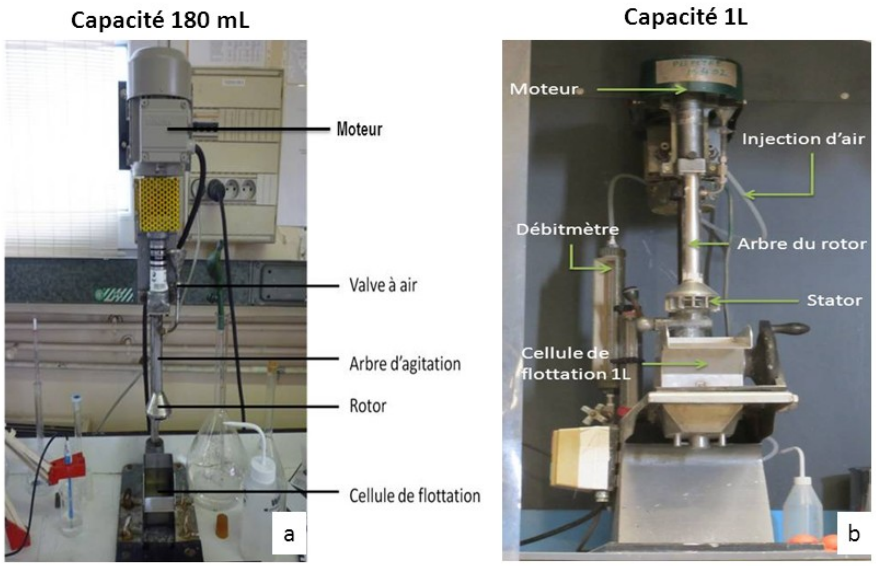


Figure 3-15 – Cellule de flottation mécanique MINEMET, capacité 180 mL (a) ; cellule de flottation mécanique MINEMET, capacité 1 L (b).

3.7. ESSAIS DE FLOTTATION SUR CELLULE DE LABORATOIRE (1L)

3.7.1. Description de l'appareil

Les essais de flottation sur minerai ont été réalisés sur une cellule de type rotor-stator MINEMET de 1L. Les différentes parties composant cet appareil sont présentées en **Figure 3-16b**.

3.7.2. Tests de flottation

Les essais de flottation sur minerai ont été effectués avec 300 g d'échantillon de minerai de Trekkopje, faciès calcrète, broyé préalablement à -200 µm et 1 L de solution de collecteur à pH donné pour chacun des essais (pourcentage solide de la pulpe de 30 %). Les échantillons de minerai ont été réalisés par quartage en respectant la loi de Gy concernant la représentativité de l'échantillonnage, à partir d'un lot de 20 kg de minerai de Trekkopje, faciès calcrète -200µm.

La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 à 15 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min. Le conditionnement s'est déroulé en deux (utilisation collecteur seulement) ou trois étapes (utilisation de déprimant) : une étape commune de conditionnement du minerai avec de l'eau du robinet sans ajustement de pH (5 minutes) et une étape de conditionnement avec les réactifs de flottation (collecteurs). Dans le cas de l'utilisation d'un déprimant, une étape de conditionnement de cinq minutes précède l'étape de conditionnement avec le collecteur. Lors de la deuxième et de la troisième étape de conditionnement, le pH est ajusté par ajout de H_2SO_4 ou NaOH. L'influence d'utilisation de

HCl (régulateur utilisé pour les essais de flottation sur minéraux purs) et H_2SO_4, n'influence pas les résultats de flottation (cf. **Chapitre 7**).

Deux types de flottation ont été testés : une flottation avec écumage du produit flotté pendant 10 minutes, une étude cinétique de flottation avec écumage des produits flottés à t = 0.5 minute, 1 minute, 2 minutes, 3 minutes, 6 minutes et 10 minutes. Le débit de l'air lors de la flottation est fixé à 100L/h et l'épaisseur de la mousse à 1cm. Les produits non flottés sont récupérés et décantés pendant une nuit. L'eau surnageante est éliminée. Tous les produits sont séchés à l'étuve à une température de 30°C et pesés.

L'erreur de manipulation pour l'ensemble des essais qui ont été réalisés est estimée à 5 %.

3.8. MESURE DE LA QUANTITE ADSORBEE – LA METHODE DES RESTES

3.8.1. Principe

Dans le but de caractériser le mécanisme d'adsorption à l'interface solide-liquide, la quantité de collecteur adsorbée sur la surface minérale doit être déterminée. Pour cela, la méthode des restes, basée sur la différence entre la quantité de collecteur avant et celle après la mise en contact et l'adsorption de collecteur est utilisée (cf. **Equation III-12**).

$$Q = \frac{V(C_i - C_2)}{MS} \qquad \text{(III-12)}$$

Avec Q : quantité adsorbée exprimée en $mol.m^{-2}$

S : surface spécifique du minéral exprimée en $m^2.g^{-1}$

M : masse minérale en g

V : volume de solution collectrice exprimée en L

C_i et C_2 : Concentration initiale et à l'équilibre après adsorption du collecteur exprimée en $mol.L^{-1}$.

3.8.2. Essai d'adsorption

Pour chaque essai d'adsorption, 200 mg de minéral (cf. **Tableau 3-7**) sont placés dans un flacon en verre fermé hermétiquement avec 100 mL de solution collectrice de concentration initiale C_i (10^{-6} M, 5.10^{-6} M, 10^{-5} M, 5.10^{-5} M, 10^{-4} M, 2.10^{-4} M). Ce flacon est ensuite placé sur un agitateur alternatif (142 mouvements par minutes) à température ambiante (20°C) pendant 15 heures dans le but d'atteindre l'équilibre. Le **Tableau 3-7** relate des spécificités des minéraux mis en contacts.

Minéral	Poids	Granularité	surface spécifique $m^2.g^{-1}$
Quartz	200mg	-20µm	0,7 ± 0,4
Orthose	200mg	-20µm	1,5 ± 0,5
Albite	200mg	-20µm	2,1 ± 0,6
Biotite	200mg	-20µm	4 ± 0,6
Muscovite	200mg	-20µm	4 ± 0,5
Palygorskite	200mg	-20µm	216,5 ± 3,5

Tableau 3-7 – Caractéristiques des minéraux utilisés pour les essais d'adsorption

La séparation solide/liquide est réalisée pour l'ensemble des échantillons par décantation. La solution est récupérée et la quantité de collecteur est mesurée par chromatographie gazeuse. La méthode de mesure est décrite ci-dessous. Le solide est également récupéré et l'adsorption des collecteurs à sa surface est analysée par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en réflexion diffuse. Le protocole de mesure est décrit au **Paragraphe 3.7.3**.

3.8.3. Mesure de la concentration d'équilibre par chromatographie gazeuse

3.8.3.1. Appareillage et principe de mesure

Les mesures de concentration à l'équilibre ont été réalisées par chromatographie gazeuse (GC-MS) sur un appareil Agilent 6890N. Un appareil de chromatographie gazeuse est composé de plusieurs parties :

- Un débitmètre
- Un injecteur
- Une colonne capillaire
- Un détecteur – spectromètre de masse Agilent 5973

La colonne capillaire utilisée est en verre siliceux DB-5MS (60 m x 0,125 mm x 0,1 µm reflétant l'épaisseur de la phase stationnaire).

La séparation des composés organiques du mélange homogène analysés sur la colonne est réalisée en phase gazeuse. C'est la principale contrainte de cette méthode d'analyse puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables. La **Figure 3-17** montre un schéma fonctionnel d'un chromatographe.

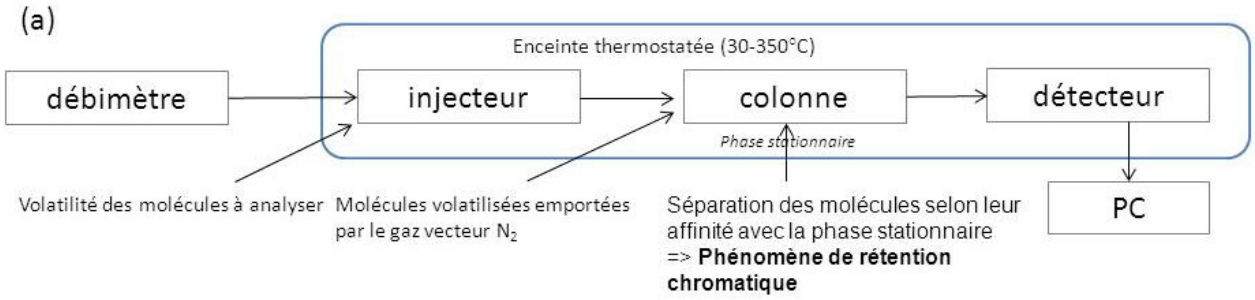


Figure 3-16 – Schéma fonctionnel d'un appareil pour l'analyse en chromatographie gazeuse.

L'analyse commence dès le moment où une très petite quantité (1µL) du mélange homogène à séparer dans la colonne est introduite dans l'injecteur (injection automatique à l'aide d'une microseringue). Ce dernier a la double fonction de porter l'échantillon (qui est en phase organique) à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux, en tête de la colonne. Celle-ci est un tube de faible section, enroulé sur lui-même, renfermant la phase stationnaire sous forme gazeuse, accrochée dans le cas d'une colonne capillaire à sa paroi interne et d'épaisseur 0,1µm. Cette colonne renferme également le gaz vecteur (injecté directement dans la colonne, N_2). Elle est placée dans une enceinte à température réglable entre 30 et 350°C. Le changement de température permet de changer l'affinité à la phase stationnaire qu'ont les molécules à analyser et par là même, de permettre la migration de ces dernières dans la colonne grâce au gaz vecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être légèrement supérieure à la température d'ébullition des composés.

Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne et à être analysé par le spectromètre de masse. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur.

Les molécules en bout de colonne sont amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse Agilent 5973 via une ligne de transfert chauffée à 320°C. Le gaz vecteur est éliminé par pompage.

Dans cette chambre d'ionisation où est généré un faisceau d'électron de 70eV, les molécules sont bombardées d'électrons, lesquels permettent une ionisation et/ou fragmentation de ces dernières. Les ions produits, sont focalisés, accélérés et arrivent dans l'analyseur du spectromètre : un quadripôle (cf. **Figure 3-18**) formé de quatre barreaux sous tension.

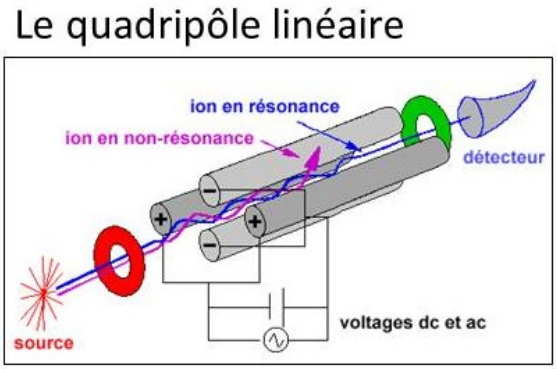


Figure 3-17 – Principe du quadripôle linéaire (Botter et Bouchoux, 1994).

Les ions à l'intérieur de ce quadripôle, cheminent parallèlement aux barreaux avec une vitesse constante. Ces derniers sont soumis à des oscillations perpendiculaires à leur mouvement. Les ions sont sélectionnés en fonction de leur rapport m/z. Pour chaque ion, une oscillation stable est définie et permet son passage à travers le quadripôle et sa détection à l'aide du multiplicateur d'électrons. Toutes les fréquences d'oscillations sont balayées afin de détecter l'ensemble des ions ou fragments ioniques. Il est obtenu un fragmentogramme caractéristique de la molécule.

3.8.3.2. Calibration de l'appareil

Avant d'effectuer toutes analyses sur l'appareil, un mélange de n-alcanes standardisé est préparé. Toute analyse est validée à partir de l'analyse de ce mélange.

Ce mélange a été préparé dans de la verrerie jaugée et certifiée, avec du chloroforme. Il est conservé au congélateur à -18°C, dans des flacons capillaires afin d'éviter toute évaporation.

3.8.3.3. Méthode de préparation des échantillons à l'analyse en chromatographie gazeuse

Suite à la mise en contact des solutions collectrices et du minéral, les solutions aqueuses sont récupérées et mises dans un flacon en verre fermé hermétiquement. L'analyse de la concentration restante après contact n'est pas possible en phase aqueuse en GC-MS. Les solutions aqueuses subissent une extraction et ensuite une élution en phase organique (méthanol) pour pouvoir quantifier les molécules de collecteur restante. La **Figure 3-19** illustre le protocole employé à cet effet.

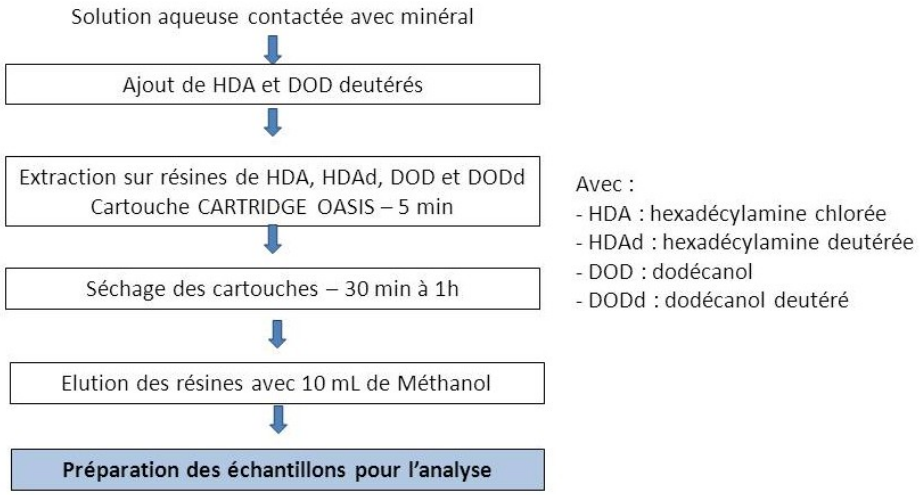


Figure 3-18 – Protocole d'extraction et d'élution en phase organique des molécules de collecteur restantes dans les solutions aqueuses récupérées après mis en contact.

Les molécules de collecteur sont extraites des solutions aqueuses sur des cartouches OASIS HLB 6cc (200mg) Extraction Cartridge par un système de pompage (cf. **Figure 3-20**). Ces cartouches sont composées de résines échangeuses d'ions permettant d'extraire des molécules de type amines (l'hexadécylamine : HDA) et alcool (le dodécanol : DOD).

Avant toute extraction sur cartouche, un traceur (étalon interne) de type molécule deutérée similaire chimiquement et structurellement aux collecteurs employés pour les essais d'adsorption tels que de l'HDA deutérée (HDAd) et le DOD deutéré (DODd) est ajouté afin de s'affranchir de l'effet de matrice et des erreurs de manipulation. Une phase de séchage des cartouches est ensuite opérée pendant 1h30. Puis, une élution de ces dernières avec 10 mL de méthanol permet de récupérer l'ensemble des molécules extraites par les cartouches.

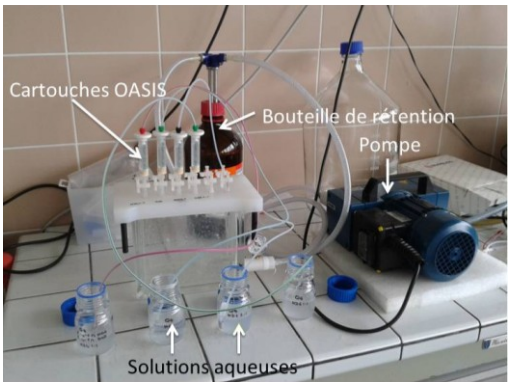


Figure 3-19 – Montage expérimental permettant l'extraction des molécules HDA et DOD sur cartouche OASIS WATERS.

En sortie d'extraction et d'élution, il a été calculé que le rendement d'extraction de l'HDA suivi de l'élution est de 94 %, celui du DOD est de 77 % (cf. **Figures 3-21 et 3-22**). Ce rendement a été pris en compte pour l'établissement des concentrations restantes de collecteur dans les solutions aqueuses.

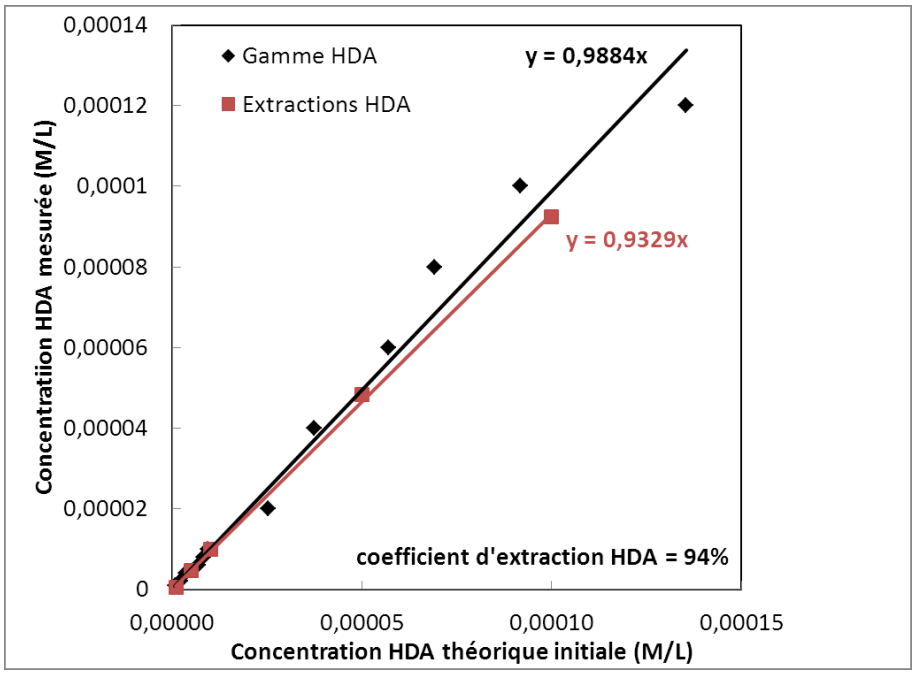


Figure 3-20 - Coefficient d'extraction de l'hexadécylamine

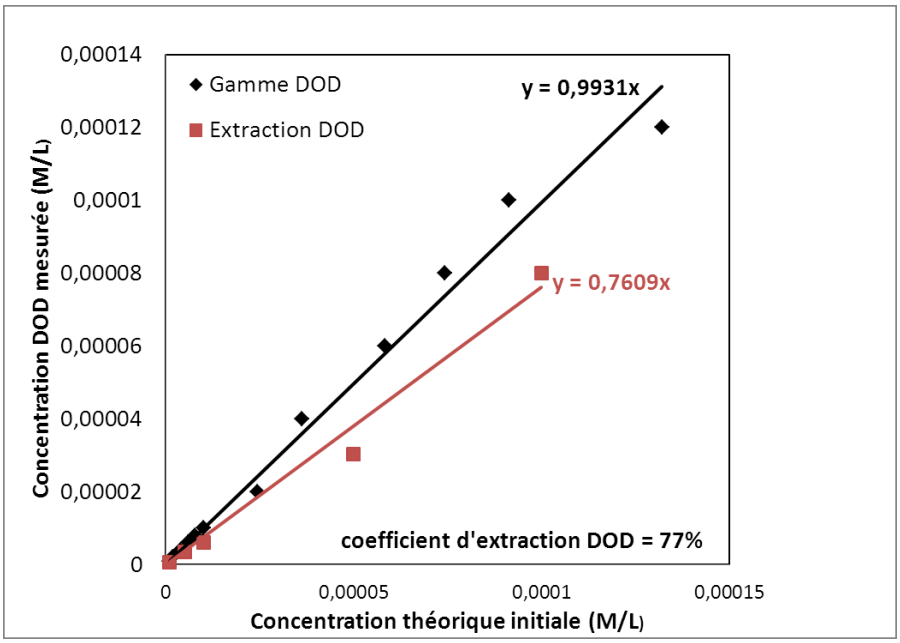


Figure 3-21 – Coefficient d'extraction du dodécanol

Pour augmenter la sensibilité et la détection des molécules d'HDA et de DOD par l'appareil, une autre phase de préparation des échantillons pour l'analyse est requise. Le mode de préparation dépend des concentrations initiales connues des collecteurs des solutions aqueuses utilisées pour la mise en contact. La **Figure 3-23** explique le protocole qui a été utilisé à cet effet.

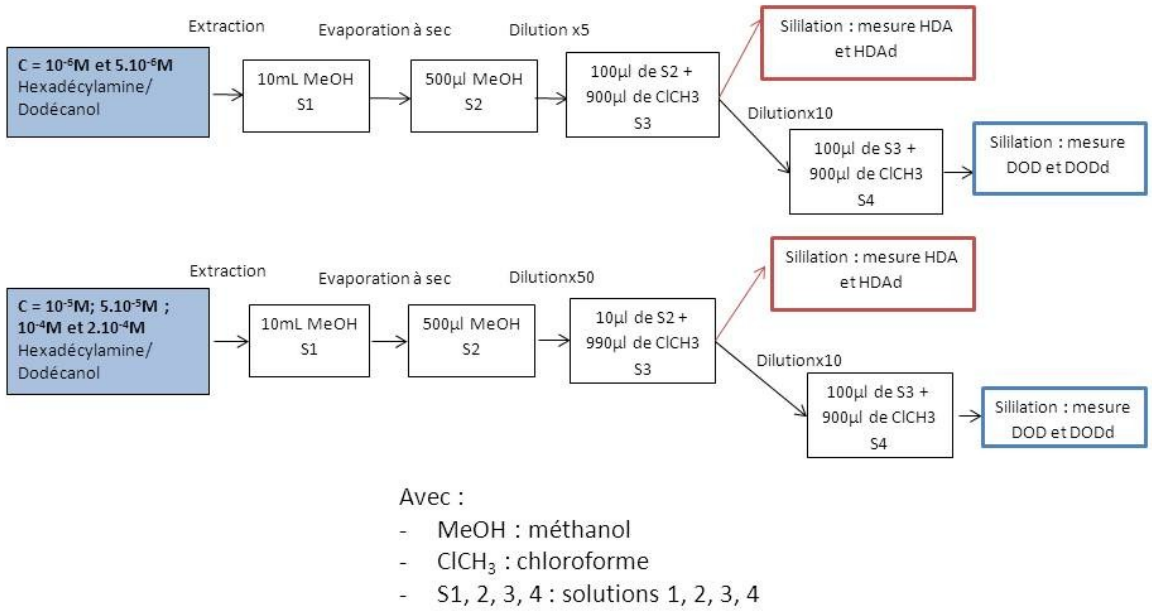


Figure 3-22 - Protocole de préparation des échantillons en phase aqueuse avant analyse en chromatographie gazeuse

L'ensemble des échantillons ont subis une sililation à l'aide de 99 % BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) et 1 % de TMCS (Triméthylchlorosilane) rapport 1 :1, v : v. La **Figure 3-24** illustre les réactions qui ont lieu lors de la sililation.

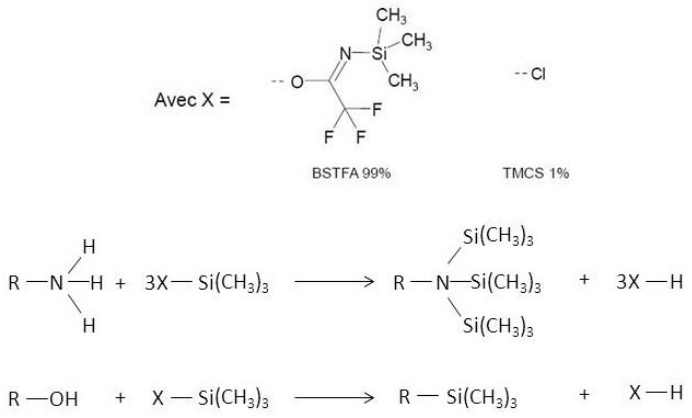


Figure 3-23 – Sililation d'une amine et d'un alcool primaire

Cette opération est nécessaire afin d'améliorer la migration des molécules par le gaz vecteur dans la colonne. En effet, les molécules en présence comportent des groupements de type hydroxyle (fonction alcool) et de type amine. Ces molécules sont polaires et ont généralement une forte affinité avec la phase stationnaire. Les dérivés obtenus après sililation sont des molécules moins polaires, plus volatiles et plus thermiquement stables (remplacement des hydrogènes des fonctions amine et alcool). Cette étape améliore considérablement la détection des deux molécules de collecteur étudiées.

Afin que la réaction de sililation soit effective, 15 min de chauffage à 60°C à l'étuve des échantillons sililés est nécessaire. Au moins 30 minutes après la sortie des échantillons de l'étuve sont préconisées avant de lancer l'analyse en chromatographie gazeuse afin que les échantillons sililés et chauffés reviennent à température ambiante.

Une estimation de l'erreur de manipulation et de la limite de détection a été effectuée. L'erreur de manipulation est comprise entre 5 et 20 % suivant les protocoles de préparation. Elle s'élève à 20 % pour les faibles concentrations telles que 10^{-6} M et 5.10^{-6} M et 5 % pour les concentrations plus élevées au-delà de 5.10^{-6}M.

La limite de détection a été estimée à 5.10^{-8} M pour HDA et 5.10^{-9} M pour DOD.

3.8.3.4. Quantification par GC-MS de la concentration à l'équilibre

La méthode utilisée pour l'analyse a une montée en température comprise entre 30 et 350°C pendant 32 minutes. Après l'analyse, un chromatogramme est obtenu reportant des pics caractéristiques des molécules en présence, en l'occurrence, HDA, HDAd, DOD et DODd. La **Figure 3-25** montre un des chromatogrammes obtenu.

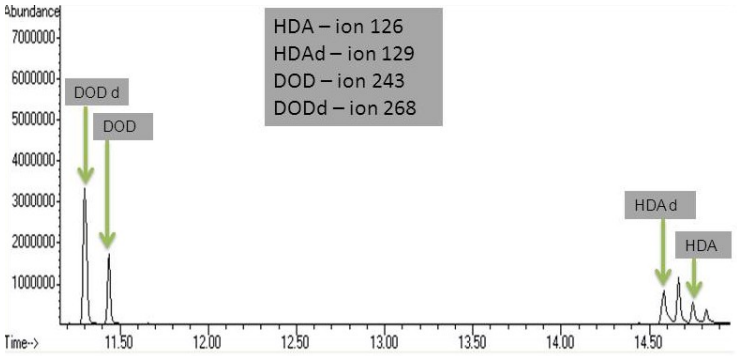


Figure 3-24 – Chromatogramme des molécules d'hexadécylamine (HDA), d'hexadécylamine deutéré (HDAd), de dodécanol (DOD) et de dodécanol deutéré (DODd). Définition des ions propres sur lesquelles l'intégration a été effectuée.

Grâce au logiciel MSD ChemStation, l'interprétation des chromatogrammes et la quantification des molécules restantes ont pu être établies. Pour chaque molécule étudiée, un ion propre de ces dernières a été identifié (cf. **Figure 3-25**). La quantification des molécules présentes dans les échantillons est réalisée sur l'intégration des aires des pics de ces ions spécifiques afin d'éviter des phénomènes de coélution entre différentes molécules. Cette dernière ne se réalise à partir d'une droite de calibration ou droite de gamme de concentration. Il en résulte en fin de traitement des données une abondance de la molécule proportionnelle à la concentration de cette dernière. La réponse (l'aire) de l'ion attribué pour l'analyse de la molécule est fonction de différents paramètres tels que les effets de matrice (environnement de la molécule) et également le détecteur. Il en résulte l'**Equation III-14** :

$$A = a_I . C + b_I \qquad \text{(III-14)}$$

Avec A : aire sous le pic de l'ion spécifique de la molécule M

a_I : le facteur de réponse de l'ion spécifique de la molécule M
C : la concentration de la molécule M
b_I : constante pour l'ion spécifique de la molécule M

La même équation peut être obtenue pour l'établissement de la concentration des standards internes suivant l'**Equation III-15**.

$$AEI = a_{EI}.CEI + b_{EI} \quad \text{(III-15)}$$

Avec AEI : aire sous le pic de l'ion spécifique de l'étalon interne EI
a_{EI} : le facteur de réponse de l'ion spécifique de l'étalon interne EI
CEI : la concentration de l'étalon interne EI
b_{EI} : constante pour l'ion spécifique de l'étalon interne EI

Le rapport des deux équations est décrit en **Equation III-16**.

$$\frac{A}{AEI} = a.\frac{C}{CEI} + b \quad \text{(III-16)}$$

Les deux molécules non deutérées et deutérées subissent les mêmes effets de matrice, a ne dépendant plus que de la molécule M, de l'étalon interne EI et du détecteur.

Lors de la calibration, la molécule M (HDA et DOD) est injectée à différentes concentrations (établissement des gammes de concentration). Les concentrations CEI et C sont connues et les aires AEI et A sont obtenues après analyse des chromatogrammes. Le traçage de la droite de calibration ou droite de gamme de concentration (A/AEI = f(C/CEI)) permet l'obtention des constantes a et b, valable que pour la molécule analysée M, l'étalon interne EI et le détecteur utilisé.

3.8.3.5. Calcul des concentrations dans les solutions organiques analysées et aqueuses contactées

A partir de la droite de calibration, il est ensuite aisé de rapporter un rapport d'aire A/AEI à une concentration de la molécule M dans la solution organique analysée par GC-MS, sachant que la concentration en étalon interne est connue ([HDAd] : 1.10^{-4}M et [DODd] à 5.10^{-6}M).

Le calcul de la concentration de la molécule est reporté dans l'**Equation III-17**:

$$C = \frac{\left(\left(\frac{A}{AEI} - b\right) \times CEI\right)}{a} \quad \text{(III-17)}$$

La concentration à l'équilibre dans les solutions aqueuses est corrigée par l'ensemble des facteurs de concentration et dilution afin d'obtenir une concentration en $M.L^{-1}$. Le coefficient d'extraction des molécules HDA et DOD est également pris en compte.

La quantité de collecteur adsorbée à la surface des minéraux est ensuite calculée grâce à la méthode des restes expliquée précédemment.

3.8.4. Calcul du degré de recouvrement

La quantité de surfactant adsorbée Q1 nécessaire pour former une monocouche de collecteur à la surface minérale sachant que la couche adsorbée se trouve dans un état structural où l'aire de la section σ de l'hexadécylamine est de 35 $Å^2$ (Yang, 1995) et celle de la molécule de dodécanol 56.5 $Å^2$ (Fuji et al., 1999) peut être calculé selon l'Equation (III-18).

$$Q_1 = \frac{S}{\sigma \times \mathcal{N}_A} \qquad \text{(III-18)}$$

Avec σ : encombrement des fonctions adsorbées à la surface minérale en mètres carrés.
N_A : Nombre d'Avogadro
S : surface du minéral

Le degré de recouvrement peut ensuite être calculé selon l'Equation (III-19), avec Q la quantité totale de surfactant adsorbée.

$$\theta = \frac{Q}{Q_1} \qquad \text{(III-19)}$$

3.9. ANALYSE INFRAROUGE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER EN REFLEXION DIFFUSE DES SURFACES MINERALES MISES EN CONTACT AVEC UN COLLECTEUR

3.9.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie de vibration qui permet d'identifier les groupements moléculaires (minéraux ou organiques) des composés à analyser. Les spectres infrarouges s'étendent dans le moyen infrarouge entre 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques ou minéraux provoque deux types principaux de vibration atomiques, les vibrations de valence ou d'élongation et les vibrations de déformation angulaire. Concernant le premier type de vibration, Il existe des vibrations symétriques et asymétriques. Les vibrations de déformation angulaire sont plus faibles énergétiquement que les vibrations décrites précédemment. Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique. Il y a deux types de déformations, des déformations dans le plan de la molécule, noté δ, de cisaillement ou de rotation et des déformations en dehors du plan de la molécule, noté ϒ, de balancement ou de torsion. D'autres bandes d'intensité de moindre amplitude peuvent exister à des nombres d'onde correspondant à des multiples des nombres d'onde des vibrations fondamentales (harmoniques) ou à des sommes (bandes de combinaison).

La technique couramment utilisée en spectroscopie infrarouge pour analyser les solides, les liquides ou les gaz, est celle de transmission. Dans le cas de molécules organiques adsorbées à la surface des minéraux, la technique de réflexion diffuse est utilisée. Cette

dernière amplifie les bandes de faible intensité qui ne seraient pas détectables en transmission car elles seraient complètement masquées par les bandes du minéral. La réflexion diffuse est donc une méthode de choix pour l'étude superficielle des minéraux.

3.9.2. Appareillage

Les spectres obtenus en mode réflexion diffuse ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur large bande (5500-600 cm^{-1}) de type MCT (tellurure de mercure et cadmium) refroidi à l'azote liquide (77K) et d'un accessoire de réflexion diffuse (HARRICK corporation). Les unités d'absorbance correspondent au logarithme décimal du rapport R_{KBr}/R_s où R_{KBr} est la réflectance de la poudre KBr (Bromure de potassium) utilisée comme référence et R_s est réflectance de l'échantillon.

Les spectres obtenus en mode transmission ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER IFS 55 équipé d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré).

L'acquisition est effectuée (environ 1min30) et la résolution spectrale est de $2cm^{-1}$.

3.9.3. Préparation des échantillons

Suite à la mise en contact de 200 mg de minéral pur avec une solution collectrice de concentration et de pH donné (en l'occurrence pH8), une décantation est réalisée pour pouvoir séparer la solution aqueuse du minéral. Le minéral est ensuite récupéré dans un papier filtre de type Whatman n°42.

Ces échantillons destinés à être analysés en DRIFT sont préparés en mélangeant 50 mg de produit sec (échantillon) avec 270 mg de KBr soit une dilution d'environ 15 % poids. Le mélange homogénéisé est ensuite analysé.

Les réactifs organiques liquides ont été analysés en transmission en étalant une goutte de liquide sur une lame de ZnSe (Séléniure de zinc).

Les réactifs organiques solides ont été analysés en transmission sur des pastilles réalisées en mélangeant environ 0.5 % poids d'échantillon dans du KBr. Le mélange est intimement broyé dans un mortier en agate puis déposé dans un moule à pastiller de 13 mm de diamètre que l'on place dans une presse à pastiller. La pression appliquée est de 10 t/cm^2.

Chapitre 4

Caractérisation minéralogique et texturale du minerai de Trekkopje

4.1. Identification des argiles

4.2. Le minéral porteur de l'uranium, la carnotite

4.3. Caractérisation texturale des minéraux de gangue

4.4. Les particules fines du minerai : deschlammage ?

4.5. Résumé des résultats obtenus

4.6. Conclusion

4. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET TEXTURALE DU MINERAI DE TREKKOPJE

Avant d'effectuer des essais de séparation minérale (cf. **Figures 1-8, 1-9 et 1-10**, **Chapitre 1**), une caractérisation de la minéralogie et surtout de la texture du minerai est nécessaire afin de décrire les associations du minéral valorisable et des minéraux de gangue.

Avant toute caractérisation, il est très important de savoir où se localise l'uranium. Des études précédentes (Coetzee et Theron, 2007), ont démontré que l'uranium est compris à 98 % dans la carnotite, un vanadate d'uranium ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) et à 2 % dans la monazite ($(Ce,La,Th,U)PO_4$) et dans les zircons ($(Zr,U)SiO_4$). Dans ces derniers, l'uranium est en substitution dans les réseaux cristallins de ces minéraux. Dans la calcrète du minerai de Trekkopje, la palygorskite a une teneur en moyenne de 4 % (cf. **Chapitre 2**). Certaines argiles de la famille TOT, comme les smectites, illite, peuvent adsorber de l'uranium sous forme atomique ou colloïdale (Bradbury et Baeyens, 2006 ; Chisholm-Brause et al., 2001 ; Kornilovich et al., 2000 ; Kowal-Fouchard et al., 2004 ; Zaidan et al., 2003, Korichi et Bensmaili, 2009). Or, la palygorskite est une argile TOT, comportant des canaux d'une largeur de 4 Å (cf. **Chapitre 2**). Le rayon de covalence de l'uranium est estimé à 1,96 ± 0 07 Å. Une hypothèse a alors été émise en début de cette étude, sur la possible adsorption d'uranium sous forme atomique ou colloïdale sur la surface de ces argiles ou dans les canaux. Cette détermination est très importante car elle détermine le type de technique séparative pour valoriser l'uranium.

La flottation est une technique basée sur la modification des propriétés superficielles de surface des minéraux. L'adsorption sélective de réactifs hétéropolaires sur la surface minérale permet son hydrophobation ou son hydrophilisation.

La caractérisation minéralogique est importante, pour connaitre quels types de minéraux doivent être séparés, ceci gouverne les conditions de flottation et également le choix de collecteurs. Mais également, une caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin des minéraux est nécessaire puisque chaque substitution peut induire un changement de comportement de flottation.

De plus, dans un minerai, broyé selon une certaine taille, les particules minérales peuvent être de deux types, soit libres (ne comportant pas d'inclusion), soit mixtes, composées, alors de plusieurs phases minérales. Si les particules sont libres, il est alors possible de penser que l'adsorption de certains réactifs spécifiques à la surface minérale et l'hydrophobation de la surface minérale et sa séparation des autres minéraux soient possible. C'est le meilleur cas de figure dans la technique de flottation.

Si les particules sont mixtes, comprenant le minéral valorisable et que ce dernier est difficilement libérable, deux notions texturales apparaissent :

- La notion de pourcentage d'inclusion
- La notion de surface exposée de l'inclusion.

La surface exposée d'une inclusion, reflète la surface de cette dernière potentiellement exposée à l'adsorption de réactif de flottation. Par convention, il est admis qu'à partir d'un pourcentage moyen de surface exposée d'une inclusion, supérieur à 10 % de la totalité de la surface exposée de la particule, l'inclusion pourrait avoir une influence sur le comportement de flottation de la particule mixte (Dzombak et Morel, 1990). Les collecteurs spécifiques à l'inclusion peuvent s'adsorber sur la surface exposée de la particule et de ce fait, changer l'état de surface de la particule mixte en présence de ces collecteurs (cf. **Figure 4-1**). D'où l'importance de cette étude texturale des particules du minerai.

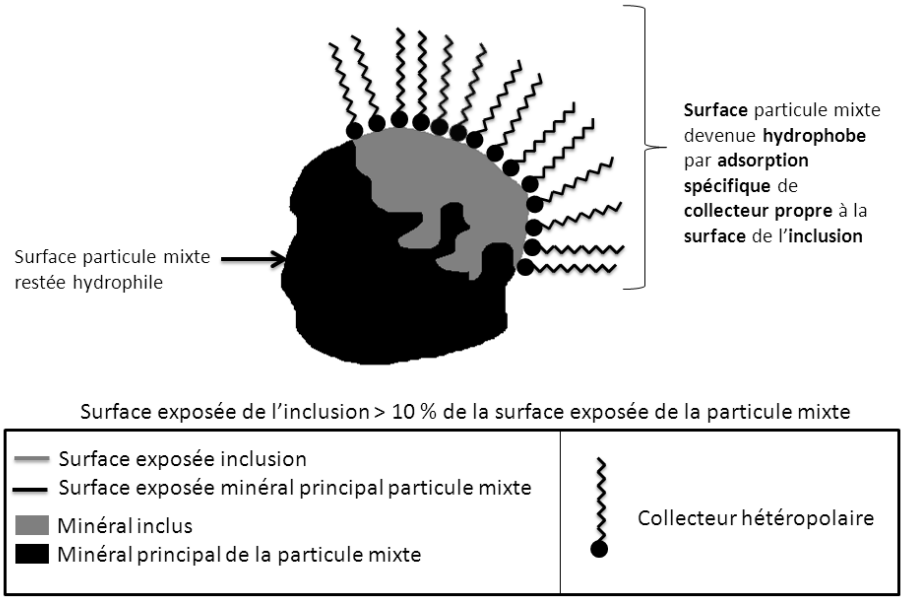


Figure 4-1- Influence d'une inclusion sur les propriétés de surface d'une particule mixte.

La calcrète du minerai de Trekkopje est composé en majorité de tectosilicates : feldspaths (60 %), quartz (20 %), de phyllosilicates : palygorskite (4 %), biotite-muscovite (<1 %), de minéraux du calcium : calcite (10 %), gypse (0,1 %), apatite (0,2 %) et fluorite (<0,1 %). La teneur en carnotite dans cette roche est estimée à 72 ppm.

D'après une étude précédente, réalisée par Coetzee et Theron, 2007, la carnotite est associée à la palygorskite en moyenne à 45 % avec les palygorskites pour un broyage de -1mm. Elle peut être également associée à d'autres minéraux de gangue tels que la calcite, la biotite et l'orthose. Cependant, il n'a pas été possible de se servir de ses résultats car la flottation opère avec la taille des particules comprises entre 50 et 150 µm.

Dans le but de connaitre la maille de libération de la carnotite, une étude texturale des amas de palygorskite et des autres minéraux de gangue à un broyage selon le degré de broyage à -1mm, -500 µm et -200 µm a été réalisée. Les pourcentages d'inclusion et pourcentages de surfaces exposées des inclusions ont été estimés en moyenne.

Au final, une caractérisation au point de vue minéralogique et texturale des particules minérale est nécessaire afin de conclure sur les éventuelles possibilités de séparation minérale et sur la possible concentration de la carnotite par flottation avant d'appliquer un procédé hydrométallurgique pour récupérer l'uranium.

4.1. IDENTIFICATION DES ARGILES

Malgré le fait que les études précédentes ont estimé que les argiles sont des palygorskites, des analyses en spectroscopie dispersive en énergie (analyse EDS au MEB et au MET) ont permis de détecter la présence d'autres type d'argiles. Ces analyses n'ont pas permis de déterminer de façon précise la teneur réelle en ces argiles.

D'après Brindley et Brown, (1980) et Moore et Reynolds (1989), il est possible par la technique de diffraction des rayons X de déterminer et de quantifier de façon précise les argiles présentent dans une roche et un sol.

L'analyse DRX de la calcrète de Trekkopje a permis de détecter les argiles contenues dans le minerai (cf. **Annexe 2**). Elles sont de type illite (d = 4,43Å (1) ; d = 2,56Å (0,85), d = 3,66Å (0,4)), interstratifiés (d = 10,35Å (1)) outre la présence de la palygorskite (d = 3,23Å (1) ; d = 10,5Å (1) ; d = 4,49Å (0,8)). La quantification n'a pas été réalisée du fait que l'analyse a été effectuée sur l'ensemble de la roche et non sur les argiles.

L'analyse en microsonde électronique de Castaing sur une dizaine d'inclusion en résine sur 262 amas d'argiles a permis de quantifier la proportion de ces argiles dans la calcrète du minerai de Trekkopje (cf. **Figure 4-2**).

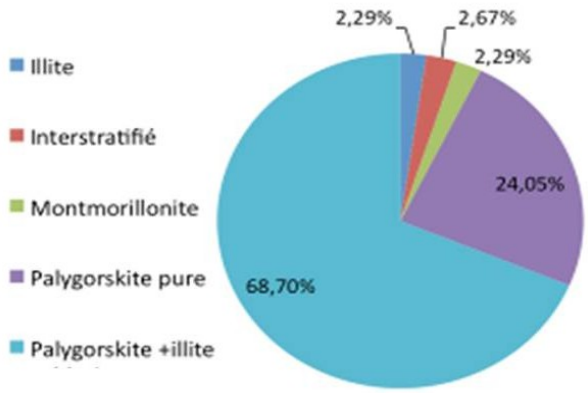


Figure 4-2 – Détermination du pourcentage de différents types d'argiles dans la calcrète du minerai de Trekkopje (262 analyses en microsonde électronique de Castaing)

L'analyse en microsonde électronique de Castaing ne permet pas dans certains cas, d'analyser la phase minérale pure. L'analyse est parfois contaminée par des minéraux adjacents. De plus, les argiles dans cette roche se présentent sous forme d'amas. L'analyse est alors effectuée sur ces agrégats d'argiles ce qui rend parfois difficile l'interprétation des résultats. C'est pourquoi, au final, les argiles de la calcrète de Trekkopje peuvent être composées à 69 % en moyenne d'un mélange entre de la palygorskite et un peu d'illite. Cependant, on considère que l'ensemble des argiles est composé à 92,75 % de palygorskite. L'ensemble des autres minéraux argileux sont l'illite ($[(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$) à 2,29 %, les interstratifiés (2,67 %) et la montmorillonite ($(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \bullet n(H_2O)$) (2,29 %).

En théorie, les interstratifiés peuvent être de plusieurs types : des interstratifiés ordonnés, composés de l'empilement d'au moins deux types de feuillets tels que 1:1/2:1, 2:1/2:1 et 2:1/2:1:1 et des interstratifiés désordonnés. Les interstratifiés ordonnés sont formés d'un empilement ordonné de différents types de feuillets. Ces derniers peuvent être identifiables en DRX s'ils sont réguliers (Caner, 2011). Les interstratifiés non ordonnés présentent des pics non identifiés résultants de l'interférence des deux pics voisins des deux espèces pures. Ces derniers sont majoritaires des interstratifiés ordonnés dans les sols. Les lois de Méring (Méring, 1949) permettent de quantifier les phases pures composant ces interstratifiés. N'étant pas l'objet de cette étude, la proportion de phase pures dans les interstratifiés détectés en DRX et microsonde électronique de Castaing n'a pas été calculée.

Il est difficile de déterminer le type d'interstratifiés dans le minerai par analyse en microsonde électronique de Castaing. Les résultats concernant la détermination des argiles en DRX et en microsonde électronique de Castaing corrèlent bien.

La présence de ces argiles autres que la palygorskite n'est pas surprenante du fait que ce sont généralement des argiles provenant de l'altération des feldspaths (illite), (cf. **Equation IV-1**).

$$5KAlSi_3O_8 + 20H_2O \rightarrow 4K^+ + 8Si(OH)_4 + (K,H_3O)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2,(H_2O) + 4(OH^-) \quad \text{(IV-1)}$$

La montmorillonite est une argile dont la composition est proche de celle de la palygorskite. La formule chimique de cette argile est la suivante : $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. C'est une argile TOT, 2 :1, faisant partie des smectites. Les cations interfoliaires sont généralement de type alcalin ou alcalino-terreux et assurent la compensation de charge des feuillets TOT. Cette argile provient de l'altération des interstratifiés alumineux de type 2 : 1 – 2 : 2 (Malcolm et al., 1969). Cette altération se produit quand le pH du milieu se trouve en-dessous de pH 5. La présence de matière organique aide à l'altération de ces interstratifiés.

La palygorskite est une argile pédogénique. Cette argile précipite du fait de la diminution des ions carbonates et de la forte augmentation en magnésium du fluide minéralisateur (Nash et al., 2007). Elle est souvent présente dans les roches de type calcrète et gypscrète (cf. **Chapitres 1 et 2**).

Les diverses analyses des argiles étudiées à l'aide de la microsonde électronique de Castaing ont été reportées dans un diagramme ternaire identique à celui utilisé d'après Velde, 1985 et Meunier, 2005. Ce diagramme permet d'identifier et de différentier les minéraux selon leur taux de substitution octaédrique ou tétraédrique.

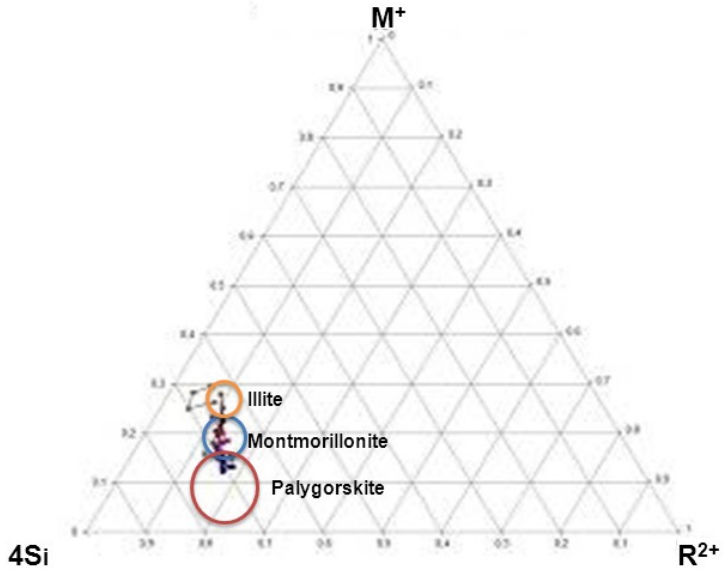


Figure 4-3 - Projection de la composition chimique des minéraux dans le diagramme ternaire M^+-4Si-R^{2+} avec $M^+ = Na^+ + K^+ + ½\ Ca^{2+}$ et $R^{2+} = Fe^{2+} + Mn^{2+} + Mg^{2+}$.

D'après la **Figure 4-3**, la présence de ces trois types d'argiles illite, montmorillonite et palygorskite est confirmée. Cependant, la palygorskite est l'argile prépondérante dans le minerai.

4.2. LE MINERAL PORTEUR DE L'URANIUM, LA CARNOTITE

4.2.1. Localisation de l'uranium dans le minerai de Trekkopje

Le minéral majeur porteur de l'uranium est la carnotite à 98 %. Cependant, en début d'étude, une attention particulière a été apportée sur les argiles et notamment sur les propriétés d'adsorption et d'absorption de cations à leur surface et dans les espaces interfoliaires. En effet, les minéraux argileux comptent parmi les sorbents naturels de cations métalliques dans les sols de par leur propriétés spécifiques comme une grande surface spécifique, des propriétés d'échange d'ion (cationiques en l'occurrence), une charge de surface négative (pour des pH pas excessivement acides). Actuellement, aucune étude n'a été réalisée sur la possible sorption de l'uranium dans les palygorskites.

Ces dernières comportent de nombreux sites de sorption tels que :

- les oxygènes se situant sur le feuillet tétraédrique des rubans
- les molécules d'eau coordonnée aux ions Mg^{2+} sur les bords des rubans (Gàlan, 1996)
- les groupements SiOH le long de l'axe des fibres (Serratosa, 1979).

De nombreux auteurs ont étudiés l'interaction des actinides, groupe de l'uranium avec des montmorillonites (smectite de sodium) (Bradbury et Baeyens, 2006 ; Chisholm-Brause et al., 2001 ; Kornilovich et al., 2000 ; Kowal-Fouchard et al., 2004 ; Zaidan et al., 2003, Korichi et Bensmaili, 2009). D'autres auteurs ont réalisés des études sur cette intéraction avec des illites et des kaolinites (Kornilovitch et al., 2000 ; Křepelová et al., 2006 ; Redden et al., 1998 ; Sachs et Bernhard, 2008 ; Schmeide et Bernhard, 2010 ; Thompson et al., 1998 ; Bradbury et Baeyens, 2009 ; Kornilovitch et al., 2000). Ils ont démontré qu'il était possible que l'uranium soit adsorbé et absorbé par ces argiles. De plus, il a été remarqué que la présence d'acide fulvique influence la sorption des actinides. La présence de ces substances peut augmenter ou diminuer la sorption de ces derniers suivant le pH ou la concentration en acide fulvique (Křepelová et al., 2006).

Les mécanismes de sorption de l'uranium VI sur les minéraux argileux sont connus et sont reportés dans la littérature. L'uranium pourrait être sorbé par des mécanismes d'échanges ioniques et de coordination spécifique (Kohler et al., 1996 ; McKinley et al., 1995 ; Takahashi et al., 1999 ; Ticknor, 1994). Selon Turner et al. (1996) , et Korichi et Bensmaili (2009), l'adsorption de l'uranium VI sur les smectites pourrait être interprété comme un procédé de complexation de surface des espèces positivement chargées de l'uranium sur les sites de la smectite négativement chargés.

En définitive, une question importante s'est alors posée concernant la possible sorption de l'uranium sous forme ionique sur les sites de sorption de la palygorskite pouvant être présente dans le minerai.

Pour vérifier cette hypothèse cruciale pour la suite du procédé de traitement, de nombreuses analyses en spectroscopie à énergie dispersive au microscope électronique à transmission ont été réalisées sur 200 cristaux de palygorskites. De nombreux clichés à l'aide du microscope électronique à transmission des cristaux de palygorskite ont été réalisés.

La **Figure 4-4** reporte les photographies MET des fibres de palygorskite de la calcrète de Trekkopje. Des cristaux d'illite, de smectite (montmorillonite), de calcite sont également visibles sur ces clichés.

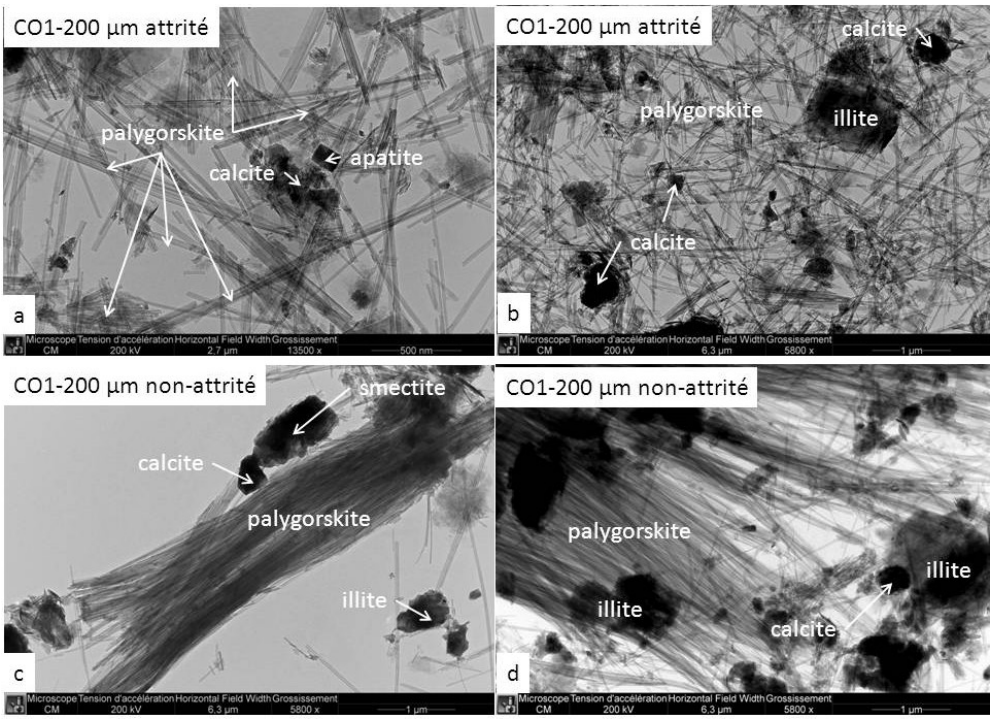
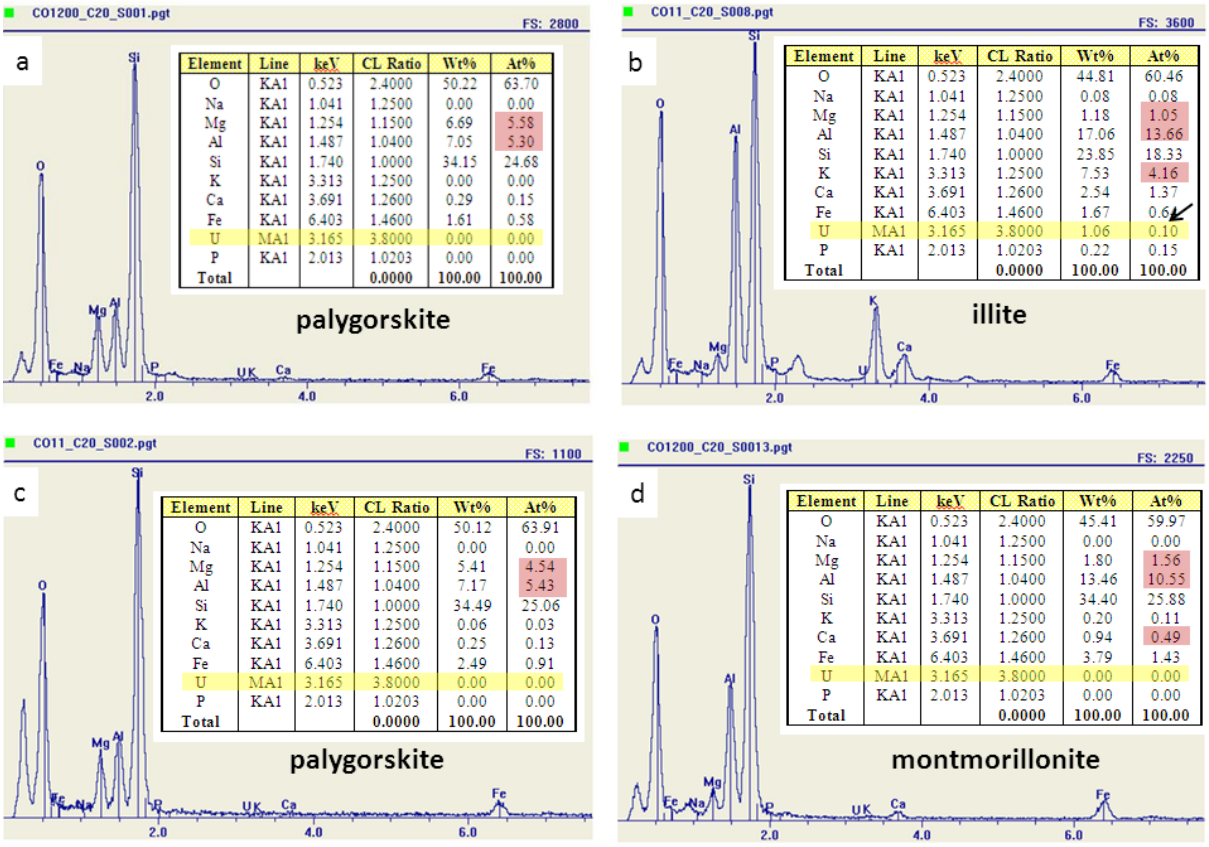


Figure 4-4 – Photographies réalisées au microscope électronique à transmission (MET) FEI CM20, a. cristaux de palygorskite, calcite, apatite dans CO1-200 µm attrité, b. cristaux de palygorskite, calcite, illite dans CO1-200 µm attrité c. fuseau de palygorskite, cristaux de calcite, smectite et illite dans CO1-200 µm non-attrité, d. amas d'argile – palygorskite, illite, calcite dans CO1-200 µm non-attrité.

Lors de l'attrition de l'échantillon CO1-200 µm, les fibres de palygorskite se dissocient. Elles ne forment pas des « fuseaux » ou « amas » que l'on peut observer dans l'échantillon CO1-200 µm non-attrité. Dans le reste de l'étude, nous appellerons ces assemblages de palygorskite, des amas argileux. Le cliché *d* de la **Figure 4-4** confirme la présence dans ces amas argileux d'autres types d'argile tels que l'illite. La smectite (montmorillonite) peut être également présente. Au niveau visuel énergétique, l'uranium ne se trouve pas sous forme colloïdale dans le réseau cristallin des palygorskites ou dans les canaux de la palygorskite. Les analyses EDS des divers types d'argiles sont reportées en **Figure 4-5**.

Les palygorskites ainsi que la montmorillonite sont facilement reconnaissables à l'aide des spectres EDS. En effet, le spectre de la palygorskite est caractéristique du fait de la proportion similaire en magnésium et en aluminium (cf. **Figure 4-5a** et **c**). Les illites, dans ce minerai, sont calciques, comprenant environ 1 % de calcium en substitution du potassium (cf. **Figure 4-5b**).

A partir des spectres reportés en **Figure 4-5**, l'uranium n'est pas adsorbé ou absorbé dans les palygorskites. Il est cependant visible qu'une petite quantité d'uranium est détecté au niveau de l'analyse de l'illite (cf. **Figure 4-5b**). Cependant, cette quantité d'uranium détectée n'est pas valable du fait que la raie X Mα1 de l'uranium est proche de celle du potassium (Kα1). Il y a probablement une contamination de la raie du potassium qui est contenue en grande quantité dans la structure de l'illite.



Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.4000	50.22	63.70
Na	KA1	1.041	1.2500	0.00	0.00
Mg	KA1	1.254	1.1500	6.69	5.58
Al	KA1	1.487	1.0400	7.05	5.30
Si	KA1	1.740	1.0000	34.15	24.68
K	KA1	3.313	1.2500	0.00	0.00
Ca	KA1	3.691	1.2600	0.29	0.15
Fe	KA1	6.403	1.4600	1.61	0.58
U	MA1	3.165	3.8000	0.00	0.00
P	KA1	2.013	1.0203	0.00	0.00
Total			0.0000	100.00	100.00

Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.4000	44.81	60.46
Na	KA1	1.041	1.2500	0.08	0.08
Mg	KA1	1.254	1.1500	1.18	1.05
Al	KA1	1.487	1.0400	17.06	13.66
Si	KA1	1.740	1.0000	23.85	18.33
K	KA1	3.313	1.2500	7.53	4.16
Ca	KA1	3.691	1.2600	2.54	1.37
Fe	KA1	6.403	1.4600	1.67	0.6
U	MA1	3.165	3.8000	1.06	0.10
P	KA1	2.013	1.0203	0.22	0.15
Total			0.0000	100.00	100.00

Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.4000	50.12	63.91
Na	KA1	1.041	1.2500	0.00	0.00
Mg	KA1	1.254	1.1500	5.41	4.54
Al	KA1	1.487	1.0400	7.17	5.43
Si	KA1	1.740	1.0000	34.49	25.06
K	KA1	3.313	1.2500	0.06	0.03
Ca	KA1	3.691	1.2600	0.25	0.13
Fe	KA1	6.403	1.4600	2.49	0.91
U	MA1	3.165	3.8000	0.00	0.00
P	KA1	2.013	1.0203	0.00	0.00
Total			0.0000	100.00	100.00

Element	Line	keV	CL Ratio	Wt%	At%
O	KA1	0.523	2.4000	45.41	59.97
Na	KA1	1.041	1.2500	0.00	0.00
Mg	KA1	1.254	1.1500	1.80	1.56
Al	KA1	1.487	1.0400	13.46	10.55
Si	KA1	1.740	1.0000	34.40	25.88
K	KA1	3.313	1.2500	0.20	0.11
Ca	KA1	3.691	1.2600	0.94	0.49
Fe	KA1	6.403	1.4600	3.79	1.43
U	MA1	3.165	3.8000	0.00	0.00
P	KA1	2.013	1.0203	0.00	0.00
Total			0.0000	100.00	100.00

Figure 4-5 –Spectre EDS de deux palygorskites (a et c), d'une illite (b) et d'une montmorillonite (smectite) (d).

Les amas argileux sont composés en majorité de palygorskite avec la présence d'illite calcique et de montmorillonite. Ceci confirme les résultats obtenus en DRX et en microsonde électronique de Castaing.

En conclusion, l'uranium n'est pas contenu dans le réseau cristallin des argiles du minerai de Trekkopje.

4.2.2. Etude de la libération de la carnotite en fonction du type de broyage

La carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) est le minéral porteur de la minéralisation dans le minerai de Trekkopje. Sa teneur est faible, de l'ordre de 100 ppm.

La calcrète du minerai de Trekkopje est composés de divers minéraux de gangue tels que le quartz, les feldspaths (orthose-microcline et albite), la palygorskite et la calcite (cf. **Chapitres 1 et 2**). Les minéraux de gangue en plus faible proportion de l'ordre de 0,7 % - 0,1 % en moyenne pour chacun sont l'apatite, la fluorite, le gypse, la biotite et la muscovite, les oxydes de fer et de titane.

La carnotite, d'après une étude précédente (Coetzee et Theron, 2007) sur un échantillon broyé à -1 mm n'est pas sous forme libre. Elle est associée aux minéraux de

gangue (cf. **Tableau 4-1**). Le taux d'association de la carnotite avec les minéraux de gangue a été recalculé à partir des données fournies par AREVA.

Minéraux	Moyenne (%)	Minima (%)	Maxima (%)
palygorskite	45,18	64,49	20,36
feldspath K	5,85	13,88	0,77
calcite	5,74	13,44	0,05
biotite	4,74	9,31	1,96
gypse	2,30	7,25	0,28
muscovite	1,93	7,49	0,70
quartz	1,68	5,95	0,47
albite	0,81	2,47	0,27
zircon	0,41	2,97	0,00
ilménite	0,26	1,36	0,02
apatite	0,12	1,81	0,00
goethite	0,11	0,50	0,00

Tableau 4-1– Taux d'association de la carnotite avec les minéraux de gangue pour un broyage -1 mm, modifié d'après Coetzee et Theron (2007).

La carnotite est associée en moyenne pour un broyage inférieur à -1 mm, en majorité avec la palygorskite (45,18 % de celle-ci), avec les feldspaths K, la calcite et la biotite (pour chaque minéral, environs 5 % de celle-ci). Elle peut également être associée avec le gypse, la muscovite et le quartz (2 %). Le reste des associations de la carnotite se trouve dans l'albite, les zircons, l'ilménite, l'apatite et la goethite. Les données d'association de la carnotite avec les minéraux de gangue sont dispersées. En effet, pour le cas de l'association de ce minéral porteur de la minéralisation avec la palygorskite, dans un échantillon de calcrète du minerai de Trekkopje, cette association varie entre 65 % et 20 %. La carnotite est également libre en moyenne à 31 % (cf. **Figures 4-6c et d**). Le type d'association avec les minéraux de gangue peut être soit une inclusion totale de la carnotite dans le minéral de gangue (cf. **Figures 4-6a et b**) soit une semi inclusion de la carnotite (cf. **Figure 4-6b**).

Dans le but de déterminer, la maille de broyage permettant la libération de la carnotite des minéraux de gangue, une étude texturale des minéraux de gangue et notamment des amas argileux a été effectuée sur des échantillons de calcrète du minerai de Trekkopje broyé à divers taux de broyage : -1 mm, -500 µm et -200 µm.

L'association de la carnotite avec l'ensemble des autres minéraux de gangue a été peu observée (cf. **Annexe 10**). Cependant, il a été observé un type d'association de la carnotite avec la calcite (cf. **Figures 4-7a et b**). Dans les deux cas, la carnotite est semi-incluse dans de la palygorskite et de la calcite.

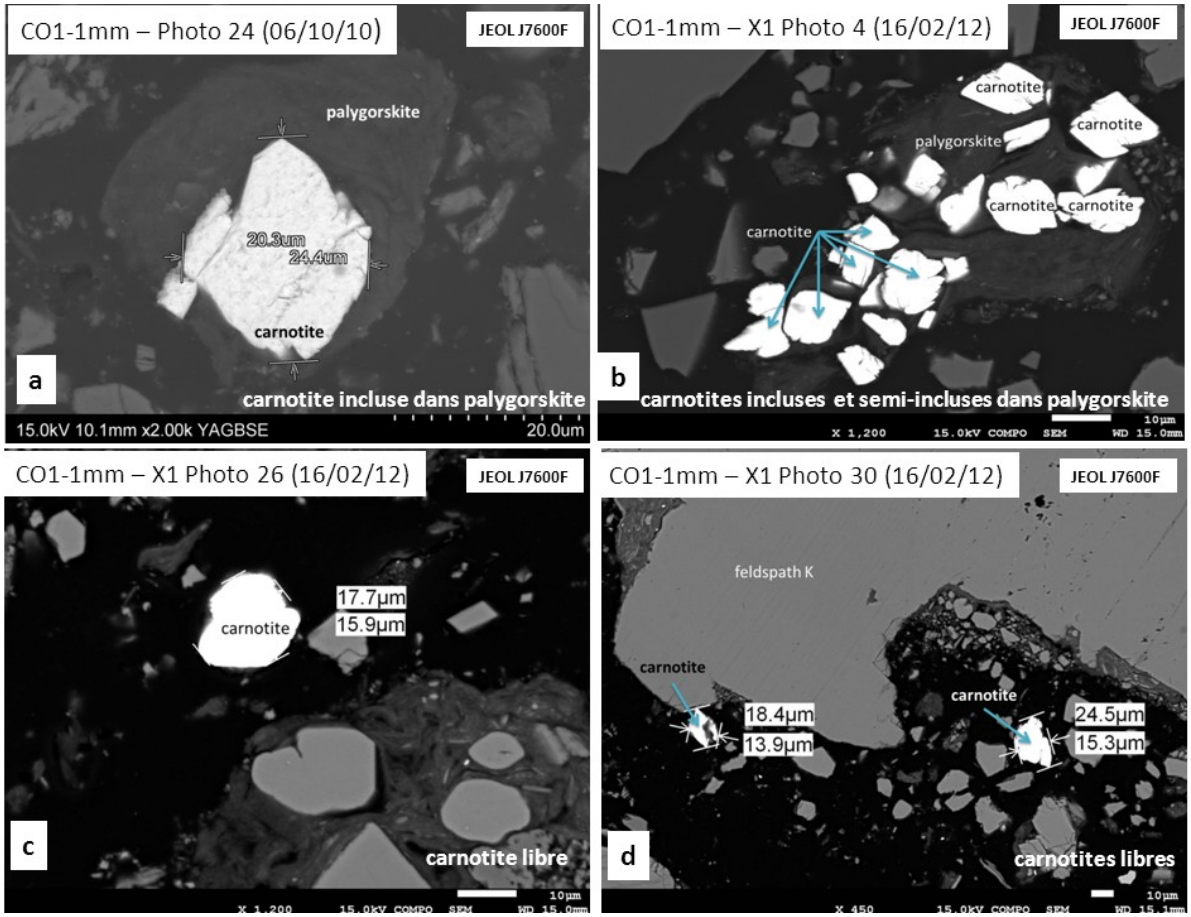


Figure 4-6 – Carnotites, libres, semi-incluses et incluses dans CO1-1mm (calcrète minerai de Trekkopje) – a. carnotites incluse dans palygorskite, b. carnotites incluse et semi-incluse dans palygorskite, c et d. carnotites libres

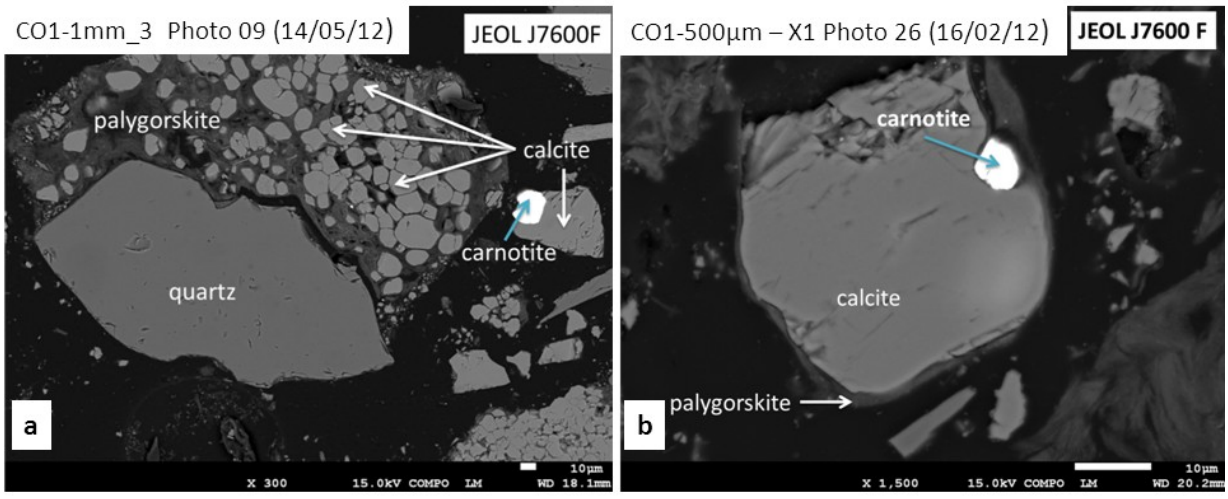


Figure 4-7 - Association de la carnotite avec la calcite a. dans CO1-1mm – X10 ; b. dans CO1-500 µm X7.

La **Figure 4-8** relate des résultats obtenus concernant le pourcentage d'inclusion, de semi-inclusion de la carnotite dans les amas argileux et de carnotite libre en fonction du degré de broyage.

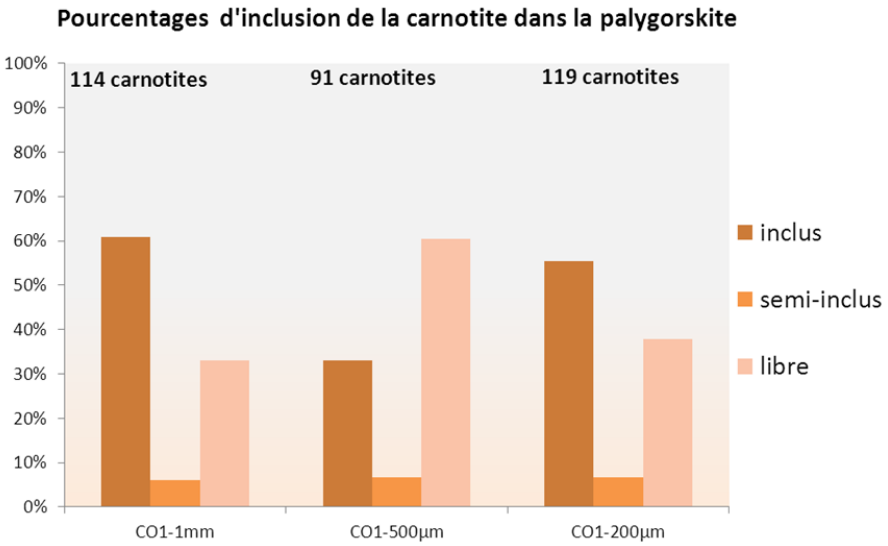


Figure 4-8 –Pourcentage moyen d'inclusion, de semi-inclusion de la carnotite dans la palygorskite et de carnotite libres en fonction du degré de broyage

En moyenne à tout degré de broyage confondu, 45-50 % de la carnotite de la calcrète de Trekkopje reste incluse dans les minéraux de gangue. Un broyage à -200 µm n'est pas suffisant pour libérer la carnotite.

Pour un broyage de -200 µm, 82 % de la carnotite a une taille inférieure à 40 µm, et son d95 est de 70 µm (cf. **Figure 4-23**). Il est également remarquable que la taille de la carnotite peut présenter parfois des effets de pépites (cf. **Figure 4-9**), avec des tailles de carnotite excédant les 200 µm.

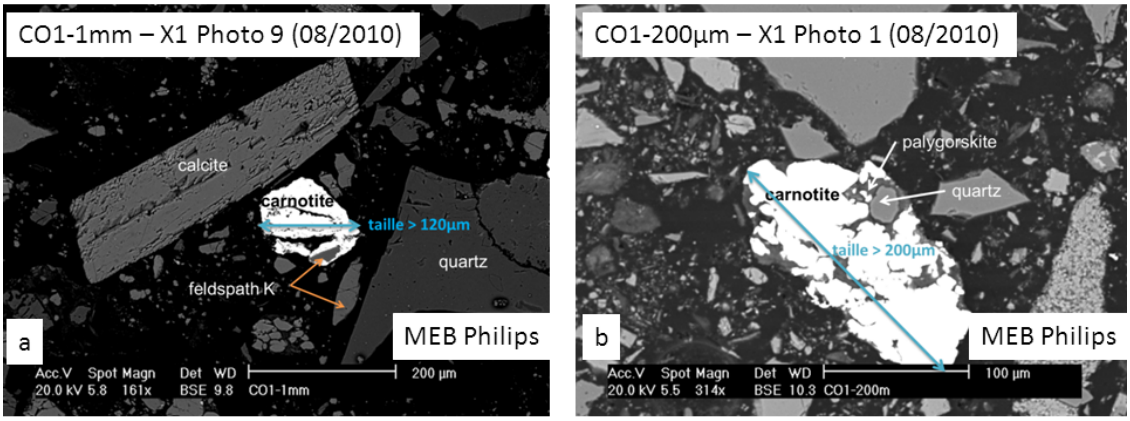


Figure 4-9 – Taille de la carnotite, effet pépite – a. CO1-1 mm : carnotite libre avec feldspath K en inclusion, L > 120 µm ; b. CO1-200 µm : carnotite libre avec quartz et palygorskite en inclusion, L > 200 µm.

Il serait alors logique de penser que la libération de la carnotite pourrait s'opérer pour un degré de broyage se situant à 70 µm. Cependant, un tel broyage au point de vue procédé industriel aurait un cout important. De plus, ceci engendrerait une production de particules fines importantes lesquelles seraient un frein pour l'application de la flottation. En effet, la flottation des particules fines -20 µm engendre une consommation en réactif de flottation importante du fait de l'augmentation de la surface spécifique des particules minérales. La

flottation de ces dernières n'est pas sélective dans les conditions hydrodynamiques classiques de flottation et leur taux de récupération est faible (Gaudin et al. 1942).

En définitive, un broyage à -70 µm serait une voie pour la libération de la carnotite mais pourrait être industriellement très couteux du fait du broyage fin et des techniques spécifiques requises pour permettre une flottation sélective du minéral que nous souhaitons valoriser.

4.2.3. Etude du pourcentage moyen de la surface exposée de la carnotite dans les amas argileux à divers broyage.

Comme il a été spécifié auparavant, dans le cas de la présence de particules mixtes, il est intéressant de se pencher sur la notion de surface exposée des inclusions dans les particules mixtes. Sachant que pour tous types de broyage, 50 % de la carnotite est incluse dans les amas de palygorskite, son taux de surface exposée moyen et son taux d'inclusion par rapport à la totalité des amas d'argiles étudiés suivant le taux de broyage appliqué ont été étudié, selon le protocole expérimental reporté au **Chapitre 3** (cf. **Figure 4-10**).

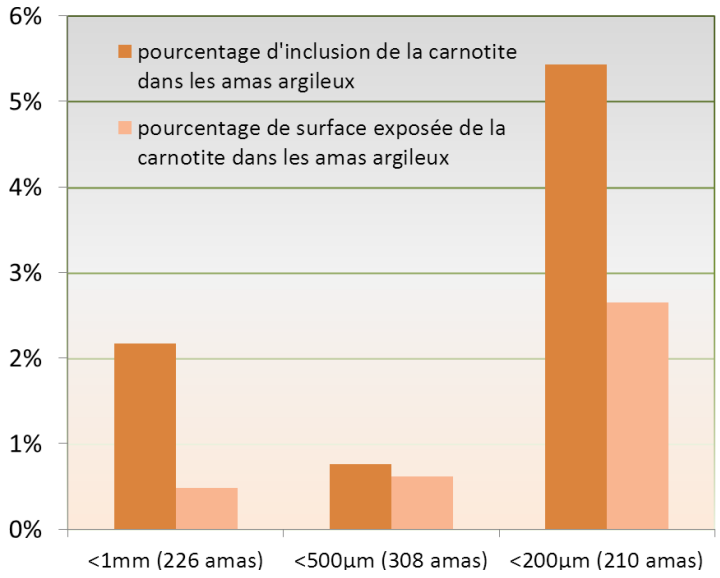


Figure 4-10 - Pourcentages d'inclusion et de surface exposée de la carnotite dans les amas argileux en fonction du degré de broyage.

D'après les **Figures 4-8 et 4-10**, environ 50 % de la carnotite est incluse pour tout degré de broyage. Ces taux d'inclusion, en se positionnant sur les amas de palygorskite, pour des degrés de broyage reportés en **Figure 4-10**, sont respectivement de 2 %, 0,7 % et 5,4 % de la totalité de l'aire de l'ensemble des amas de palygorskite étudiés. Le pourcentage de surface exposée de la carnotite dans ces amas en fonction du degré de broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm est respectivement de 0,48 %, 0,62 % et 2,65 %. Cependant, ces résultats obtenus sont assez dispersés comme en révèle la **Figure 4-6** pour un broyage -200 µm.

Le pourcentage de surface exposée de la carnotite à divers degré de broyage n'excède pas les 2,5 %. Les 50 % de carnotites incluses ne devraient pas changer les propriétés de surfaces des particules mixtes des amas de palygorskite.

4.2.4. Conclusion

Le taux de broyage -200 µm a été retenu, malgré la non-libération de la carnotite, pour la valorisation de la calcrète du minerai de Trekkopje, la taille des minéraux -200 µm étant convenable pour appliquer le principe de flottation. Un broyage à -1 mm ou -500 µm n'est pas suffisant pour appliquer la flottation. En effet, pour ces tailles-ci, les minéraux trop lourd sédimentent non préférentiellement dans le fond de la cellule de flottation et ne peuvent être séparés de façon sélective par flottation.

Les 50 % de carnotite incluses dans les amas argileux n'influenceront pas le comportement de flottation de ces derniers, leur pourcentage de surface exposée étant inférieur à 10 % de la surface exposée totale de ces amas argileux.

Une perspective à cette étude et ces résultats pourrait être émise quant à la libération éventuelle de la carnotite. En effet, il serait intéressant de poursuivre cette étude texturale avec un broyage inférieur à -150 µm, -120 µm afin de déterminer la possible libération de la carnotite sans produire les fines particules non désirables pour la flottation.

En terme de séparation minérale, la séparation de la carnotite directe par flottation a peu de chance d'être possible pour un broyage inférieur à -200 µm, mais pour des broyages plus fins.

4.3. CARACTERISATION TEXTURALE DES MINERAUX DE GANGUE

Les propositions de séparation minérales (**Propositions 1 et 2, chapitre 1**) demandent une étude texturale des particules de minéraux de gangue telles les amas de palygorskite, des silicates et des minéraux calciques.

4.3.1. Les amas argileux

Comme il a été décrit précédemment la carnotite est principalement associée à la palygorskite pour tout degré de broyage. Pendant l'étude de ces amas argileux, il a été remarqué que d'autres inclusions outre celle de la carnotite sont présentes tels que l'ensemble des minéraux de gangue de la calcrète du minerai de Trekkopje. Une étude texturale de ces amas sur l'ensemble des types d'inclusion a alors été réalisée. Les **Figures 4-11** et **4-12** et les **Tableaux 4-2** et **4-3** reportent le pourcentage d'inclusion et de surface exposée des minéraux de gangue sur l'ensemble des amas argileux étudiés à divers degré de broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm.

L'inclusion principale dans les amas argileux est représentée par la calcite, suivie ensuite par la carnotite et les autres minéraux tels que le quartz, l'albite et l'orthose etc. reportés dans la **Figure 4-11**.

La calcite comporte en moyenne une surface exposée dans les amas argileux pour un broyage de -200 µm d'environ 6 %. En théorie, ce minéral inclus ne devrait pas influer sur le comportement de flottation des amas de palygorskite.

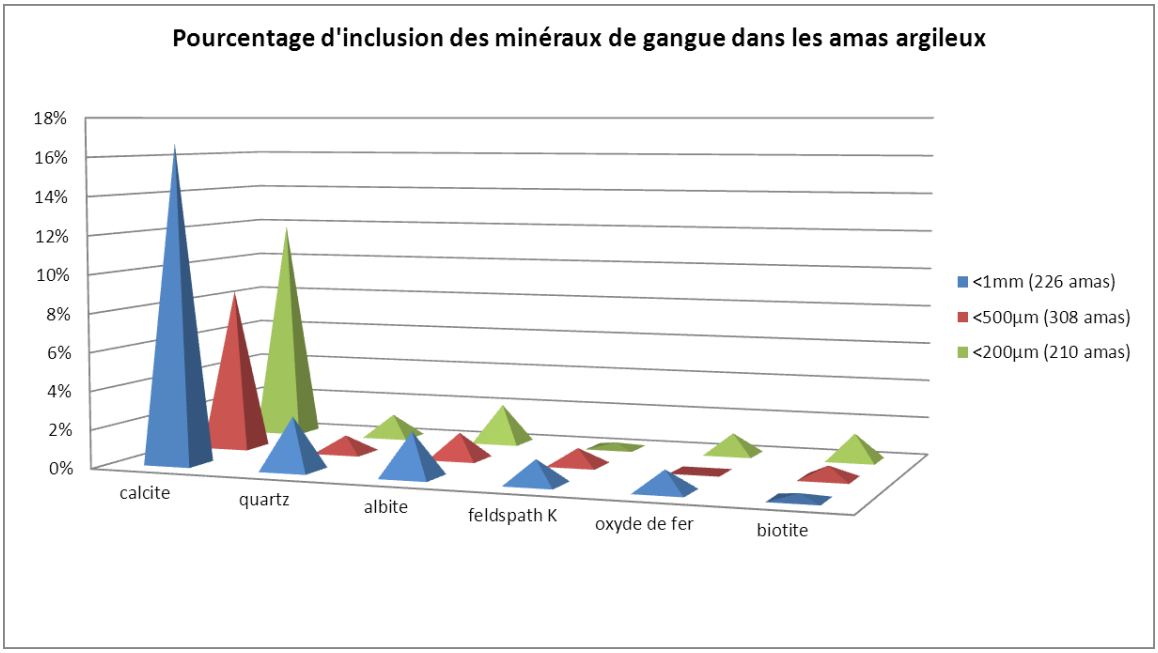


Figure 4-11 – Pourcentage moyen d'inclusion des minéraux de gangue dans les amas argileux à divers degré de broyage -1mm, -500 µm et -200 µm.

nature de l'inclusion	CO1-1 mm (226 amas)	CO1-500 µm (308 amas)	CO1-200 µm (210 amas)
calcite	16,70 %	8,53 %	11,81 %
quartz	2,76 %	0,90 %	1,21 %
albite	2,29 %	1,36 %	2,06 %
feldspath K	1,24 %	0,88 %	0,28 %
oxyde de fer	1,08 %	0,03 %	1,10 %
biotite	0,30 %	0,66 %	1,40 %
apatite	0,32 %	0,27 %	0,06 %
barytine	0,00 %	0,00 %	0,01 %
fluorite	0,00 %	0,15 %	0,31 %
ilménite	0,07 %	0,25 %	0,20 %
muscovite	0,30 %	0,00 %	0,04 %
wollastonite	0,00 %	0,00 %	0,05 %
carnotite	2,17 %	0,76 %	5,43 %
total des inclusions	27,24 %	13,80 %	23,96 %

Tableau 4-2 – Pourcentage moyen des inclusions de la carnotite, des minéraux de gangue majeurs et accessoires dans les amas de palygorskite de la calcrète du minerai de Trekkopje pour des degrés de broyage de -1 mm, -500 µm et -200 µm.

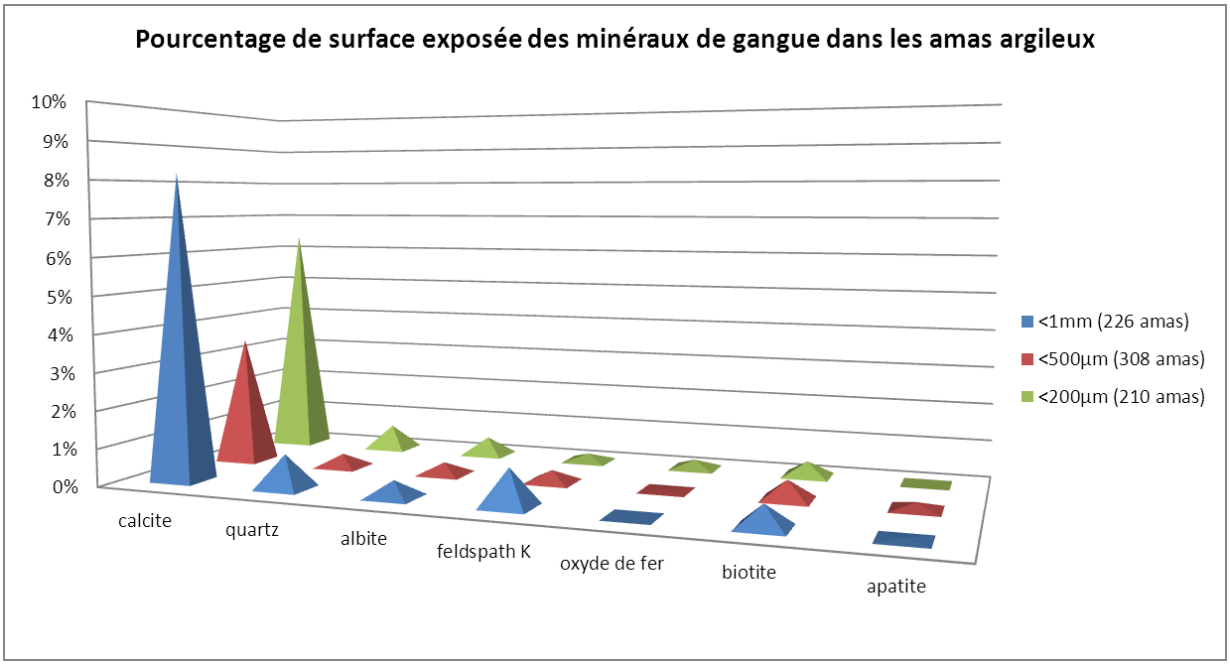


Figure 4-12 –Pourcentage moyen de surface exposée des minéraux de gangue dans les amas argileux à divers degré de broyage -1mm, -500 µm et -200 µm.

Nature de l'inclusion	<1 mm (226 amas)	<500 µm (308 amas)	<200 µm (210 amas)
calcite	8,19 %	3,47 %	6,36 %
quartz	0,90 %	0,36 %	0,66 %
albite	0,44 %	0,32 %	0,49 %
feldspath K	0,98 %	0,32 %	0,21%
oxyde de fer	0,00 %	0,04 %	0,24 %
biotite	0,57 %	0,51%	0,40 %
apatite	0,05 %	0,18 %	0,00 %
barytine	0,00 %	0,00 %	0,03 %
fluorite	0,00 %	0,03 %	0,00 %
ilménite	0,02 %	0,18 %	0,00 %
muscovite	0,22 %	0,00 %	0,13 %
wollastonite	0,00 %	0,00 %	0,00 %
carnotite	0,48 %	0,62 %	2,65 %
total des inclusions	11,85 %	6,03 %	11,17 %

Tableau 4-3 – Pourcentage moyen des surfaces exposées de la carnotite, des minéraux de gangue majeurs et accessoires dans les amas de palygorskite de la calcrète du minerai de Trekkopje pour des degrés de broyage de -1 mm, -500 µm et -200 µm.

Cependant, les résultats reportés ici, font référence à des moyennes de pourcentage d'inclusion et de surface exposée. Les données concernant la calcite sont très dispersées (cf. **Annexe 11**). La calcite peut être pour certaines particules mixtes, incluse avec un taux d'inclusion proche de 95 % ou moins de 1 %. Les **Figures 4-13 a** et **b**, **4-14 a** et **b**, **4-15 a** et **b** montrent la dispersion de ces données de taux d'inclusion et de ce fait de taux de surface exposée suivant le taux de broyage -1 mm, -500 µm et – 200 µm.

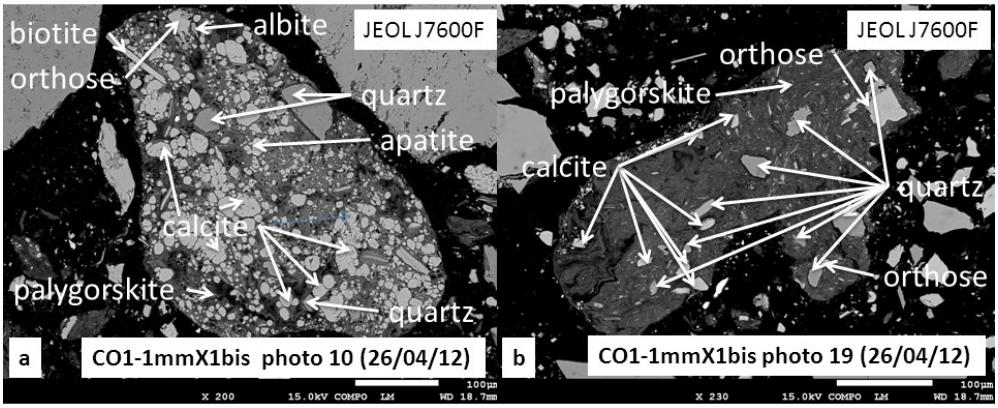


Figure 4-13 – Dispersion des résultats du pourcentage d'inclusion des minéraux de gangue dans les amas de palygorskite dans la calcrète broyée à -1 mm a. forte inclusion de calcite et surface exposée de la calcite élevée ; b faible inclusion de calcite

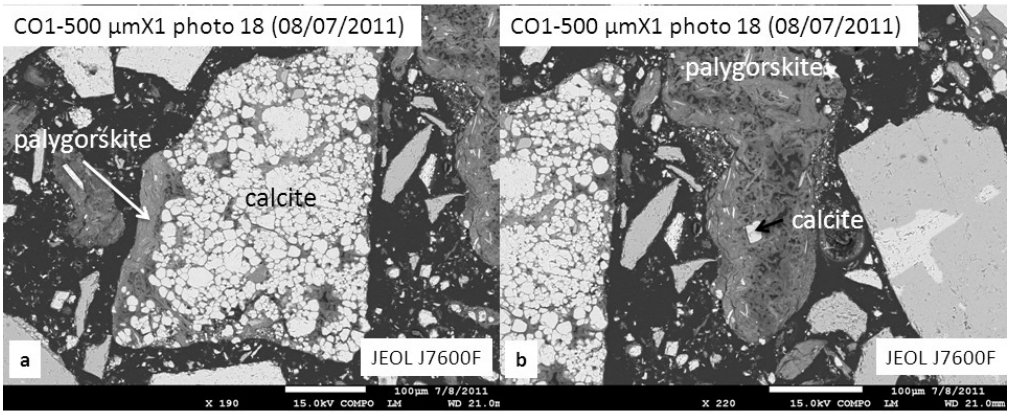


Figure 4-14 –dispersion des résultats du pourcentage d'inclusion des minéraux de gangue dans les amas de palygorskite dans la calcrète broyée à -500 µm a. forte inclusion de calcite et surface exposée de la calcite élevée ; b faible inclusion de calcite

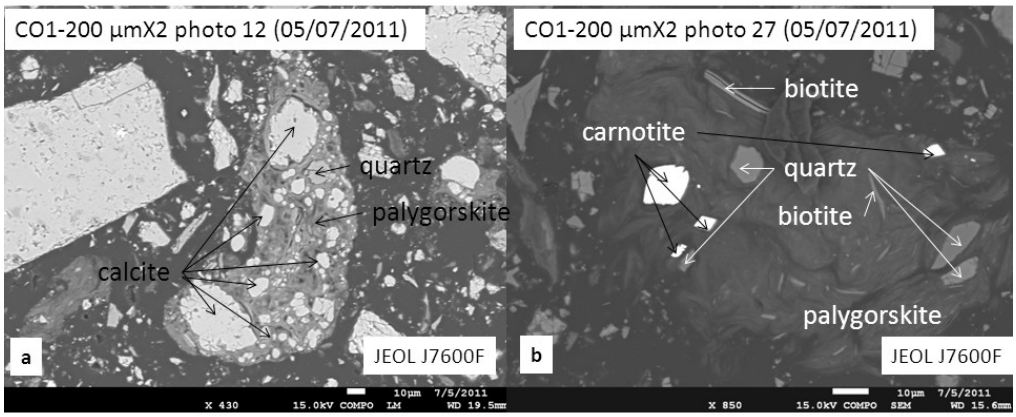


Figure 4-15 - dispersion des résultats du pourcentage d'inclusion des minéraux de gangue dans les amas de palygorskite dans la calcrète broyée à -200 µm a. forte inclusion de calcite et surface exposée de la calcite élevée ; b faible inclusion de calcite

Pour un certain nombre de particules mixtes de palygorskite contenant un fort taux d'inclusion de calcite (avec une surface exposée de cette inclusion supérieure à 10 %), il serait possible que le comportement de flottation de ces particules mixtes soit considérablement influencé par son inclusion principale la calcite. Il serait attendu que ces particules mixtes flottent en présence de collecteurs spécifiques de la calcite. Les essais de flottation sur minerai confirmeront ou infirmeront cette hypothèse.

L'ensemble des autres minéraux de gangue comporte un faible taux d'inclusion et de surface exposée permettant d'émettre l'hypothèse comme quoi la calcite serait le minéral de majeur susceptible de modifier le comportement de flottation de ces particules mixtes. Les essais de flottation sur la calcrète du minerai de Trekkopje permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

4.3.2. Les silicates et les minéraux du calcium.

Les silicates et les phyllosilicates outre les argiles comme la palygorskite, l'illite, les interstratifiés et la montmorillonite sont composés de quartz, de feldspath K, d'albite, de biotite et de muscovite. Dans la calcrète du minerai de Trekkopje, ce sont les feldspaths les plus importants en termes de proportion de minéraux de gangue (63 %) suivi du quartz (22 %) (cf. **Chapitre 2**). Les minéraux du calcium sont principalement représentés par la calcite (10 %). Les autres minéraux du calcium dans la calcrète du minerai de Trekkopje peuvent être le gypse (0,12 %), l'apatite (0,22 %) et la fluorite comme minéral accessoire.

Tout comme la caractérisation texturale des amas argileux, une caractérisation texturale de ces minéraux a été réalisée afin de conclure sur l'éventuelle faisabilité de séparation minérale par flottation des silicates et des minéraux calciques.

4.3.2.1. Les silicates et phyllosilicates

a. Caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin

La présence de substitution dans le réseau cristallin des silicates et des phyllosilicates en grandes proportions pourrait induire des changements dans les propriétés de surfaces de ces minéraux et par là même, un changement dans le comportement de flottation. En effet, la présence de substitution du Mg par du Fe dans la biotite par exemple pourrait provoquer un changement de comportement de flottation. Fe^{3+} est un activateur de surface minérale dans le cas de l'utilisation de collecteur anionique. Ce dernier permet l'adsorption de ces collecteurs sur la surface minérale. La surface devient hydrophobe et la biotite pourrait alors flotter avec les collecteurs anioniques ce qui n'est pas usuel sachant que sa charge de surface globale est négative à partir de pH acide, environ 2-3 (Rath et Subramanian, 1997). Une étude de la composition chimique des silicates a été alors réalisée.

La **Figure 4-16** montre le type de substitutions trouvées les feldspaths K, l'albite et la biotite.

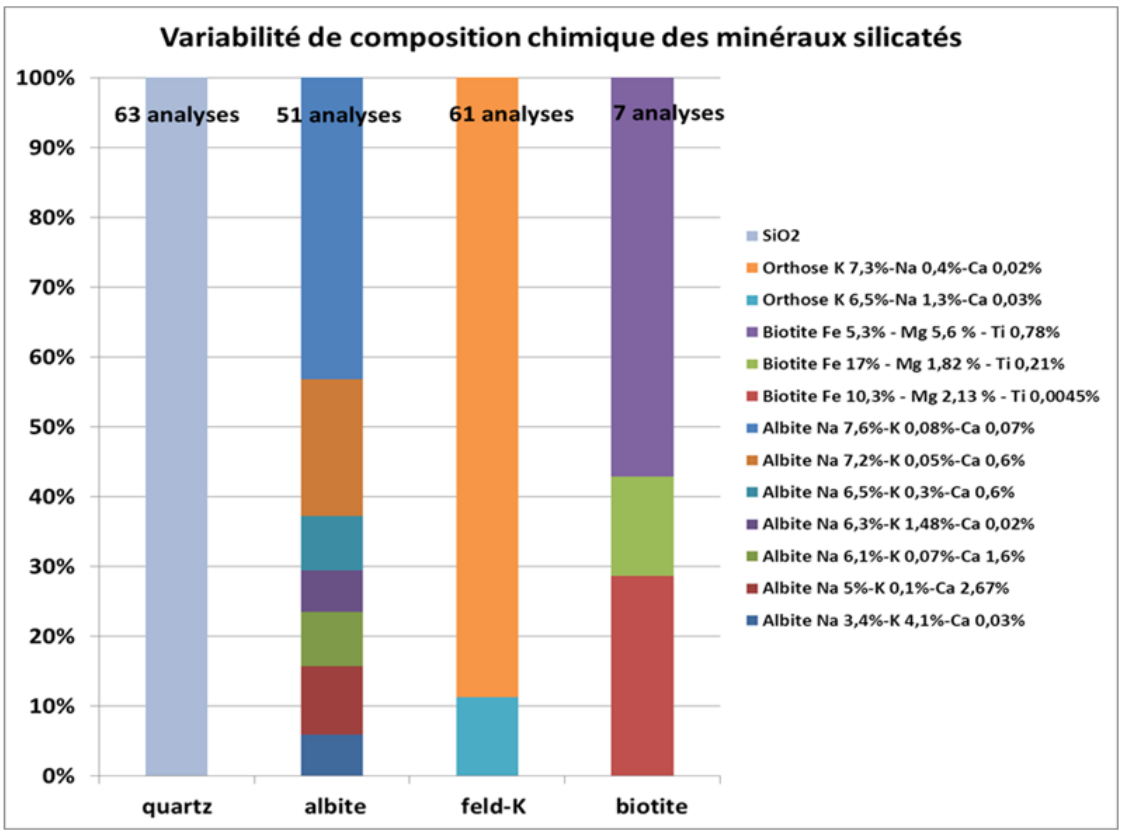


Figure 4-16 – Variabilité de composition chimique et substitutions dans le réseau cristallin des silicates et phyllosilicate.

La variabilité chimique des feldspaths est beaucoup plus marquée pour l'albite que pour l'orthose. L'albite présente des variabilités en termes de proportion de potassium, de sodium mais également de calcium. Cette dernière provient d'une solution solide entre les trois pôles des feldspaths : le pôle sodique (albite), le pôle potassique (feldspath K) et le pôle calcique, (anorthite).

Ces substitutions dans les feldspaths ont lieu entre des atomes alcalins ou alcalino-terreux, ayant des propriétés atomiques similaires. Une hypothèse quant à leur potentielle influence sur le comportement de flottation des feldspaths peut être émise : ces substitutions entre alcalin et alcalino-terreux ne devraient pas influencer et changer le comportement de flottation des feldspaths et des albites. Des essais de flottation sur le minerai confirmeront ou infirmeront cette hypothèse.

La biotite est également caractérisée par une variation de sa composition chimique en particulier, par ses teneurs en Fe, Mg et Ti. Le manque d'analyses chimiques pour la biotite du minerai ne permet pas de conclure sur une réelle substitution de Fe et Mg par Ti, mais d'après les travaux de Dymek (1983), et Labotka, (1983) cette substitution est fortement

probable. L'élément titane n'a pas la même configuration électronique que l'élément fer d'après le **Tableau 4-4**. De ce fait, la présence de substitution du fer par le titane pourrait éventuellement influencer le comportement de flottation de la biotite si ce dernier substitue en grande proportion le fer.

Elément	Numéro atomique	Configuration électronique
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Tableau 4-4 - Configurations électroniques du fer et du titane.

La comparaison entre le comportement de flottation des tectosilicates et phyllosilicates lors des essais de flottation sur minéraux purs et sur minerais pourra confirmer ou infirmer ces hypothèses.

b. Caractérisation texturale.

L'étude texturale des silicates et phyllosilicates révèle que seul le feldspath K comporte des inclusions minérales telles que l'albite, l'apatite, la barytine et le quartz. Les **Figures 4-17 et 4-18** reportent le pourcentage d'inclusion et de surface exposées des inclusions dans les feldspaths K.

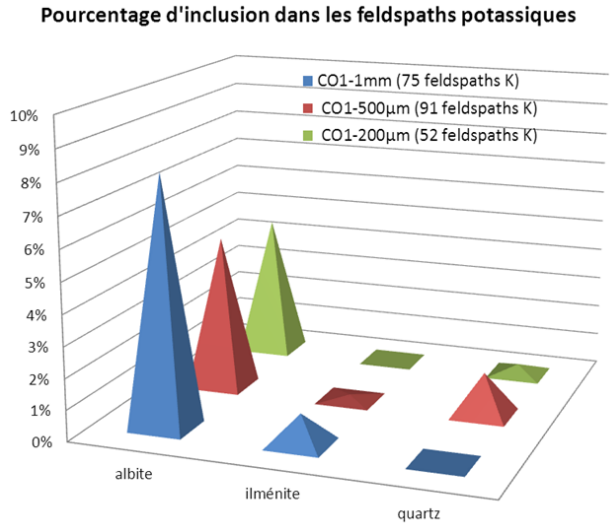


Figure 4-17 – Pourcentage d'inclusion dans les feldspaths potassiques en fonction du degré de broyage.

L'inclusion principale dans les feldspaths K est représentée par l'albite. Elle est incluse en moyenne pour un broyage -200 µm à 4 %. Son pourcentage de surface exposée pour ce degré de broyage est estimé en moyenne autour de 9 %. Ces deux minéraux feldspaths K et albite ont les mêmes propriétés de surface. Leur charge globale de surface est négative pour des pH supérieurs à 1-2 (Karagüzel et al., 2005 ; Karagüzel, 2010). La seule différence notable est le remplacement du potassium par le sodium. Le fait que l'albite présente des taux

de surface exposée autours de 10 % ne devrait pas changer le comportement de flottation des feldspaths K puisque celle-ci a les mêmes propriétés de surfaces que l'orthose. L'inclusion de barytine est classique dans les orthoses. Les barytines incluses sont le résultat d'une précipitation de sulfate de baryum provenant de fluides riches en sulfate dans les fissures des orthoses (Dagalier et Charoy, 1991). Le baryum provient du système cristallin des orthoses lequel est en substitution du potassium.

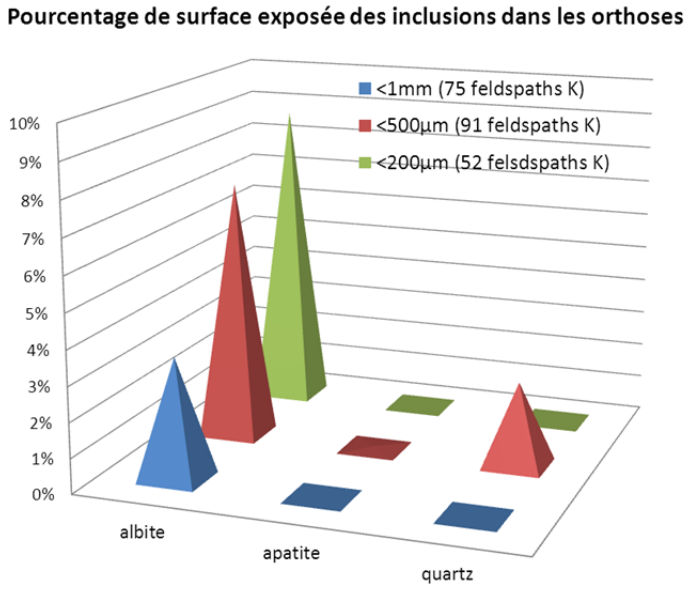


Figure 4-18 – Pourcentage de surface exposée dans les feldspaths potassiques en fonction du degré de broyage.

Les **Figures 4-19 a et b** illustrent le type d'inclusion récurrentes que l'on peut trouver dans l'ensemble des orthoses de la calcrète broyée à – 1 mm, - 500 µm et -200 µm.

Il existe quelques inclusions dans le quartz mais de façon sporadique : inclusion de zircon, monazite, xénotime et pyrite. La **Figure 4-20** illustre ce type d'inclusion possible dans le quartz. La présence d'inclusion de monazite et de xénotime dans le quartz suggère bien la provenance silicoclastique du quartz, de l'érosion de granite riche en terre rares (cf. **Chapitre 1**).

Suivant les résultats obtenus concernant les tectosilicates et les phyllosilicates en termes de caractérisation des substitutions et de la texture des particules, une hypothèse est émise quant à leur comportement de flottation. Ces minéraux devraient garder leur comportement propre en flottation sans aucune influence des inclusions présentes sauf concernant les biotites lesquelles sont peu nombreuses en proportion dans la calcrète du minerai de Trekkopje.

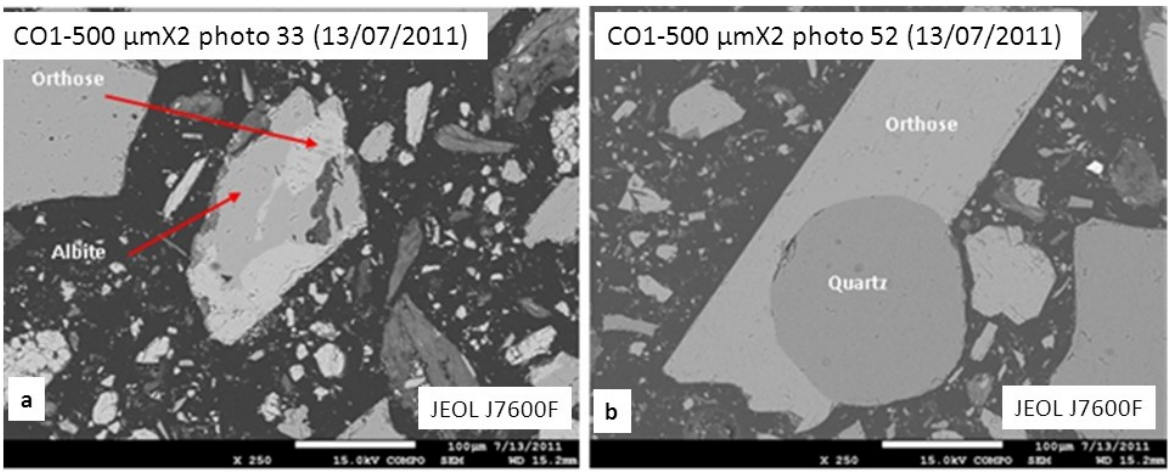


Figure 4-19 –Type d'inclusion dans les feldspaths potassiques a. inclusion d'albite b. inclusion de quartz.

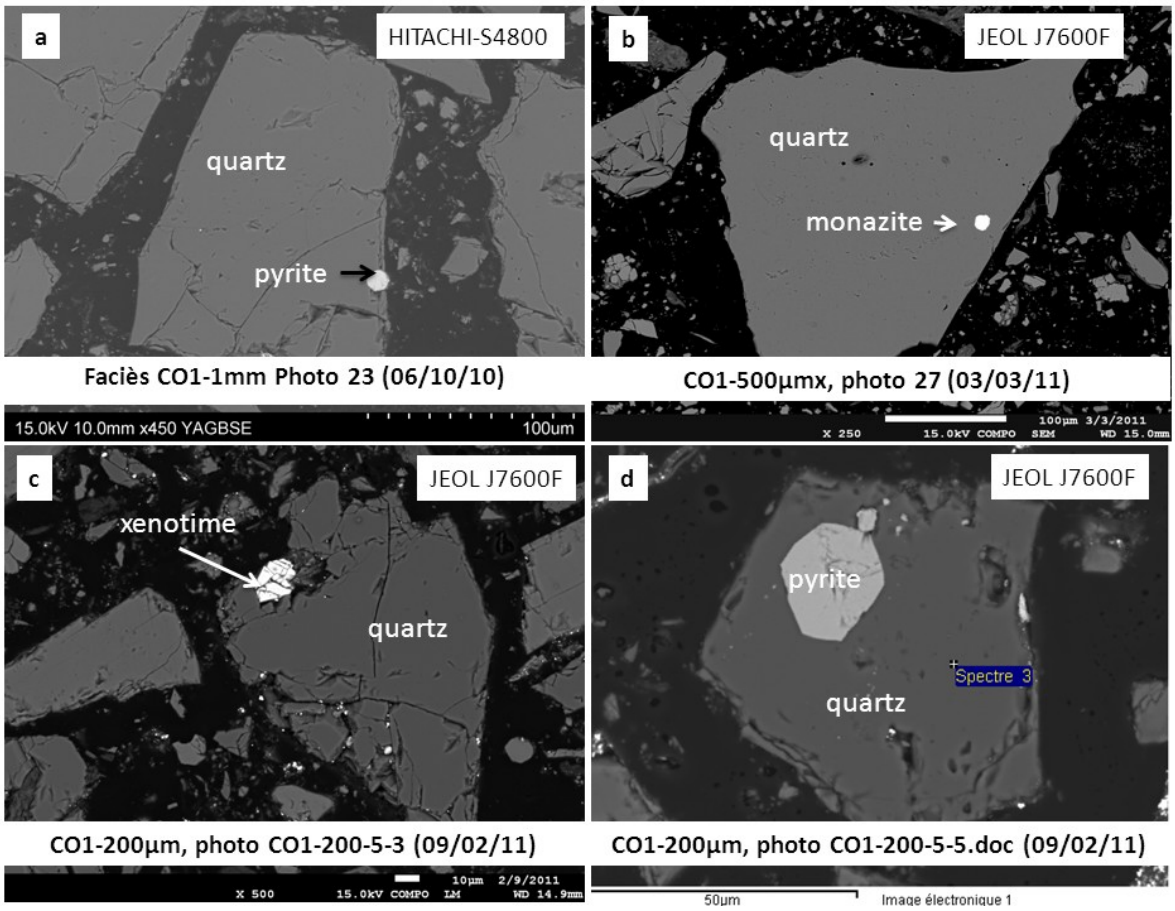


Figure 4-20 - Diverses inclusions dans le quartz - a. et d. inclusion de pyrite dans le quartz, b. inclusion de monazite dans le quartz, c. inclusion de xénotime dans le quartz.

4.3.2.2. Les minéraux du calcium

a. Caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin

La caractérisation des substitutions dans le réseau cristallin des calcites, le minéral de calcium le plus abondant dans la calcrète de Trekkopje, montre une substitution plus ou moins importante des ions carbonates par des ions fluorures (cf. **Figure 4-21**).

Du fait que la calcite soit un minéral provenant d'une précipitation à partir de fluide minéralisateur il est tout à fait possible de trouver ce type de substitution si le fluide minéralisateur primaire contenait des fluorures. Ces substitutions suivant ce qui a été explicité auparavant concernant la réactivité de flottation des minéraux du calcium suivant les espèces en surface de ces minéraux (cf. **Chapitre 2**), pourrait modifier le comportement de flottation de la calcite par rapport à une calcite ne comportant pas ce genre de substitution. Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée lors de la comparaison des essais de flottation effectués sur les minéraux purs et sur le minerai.

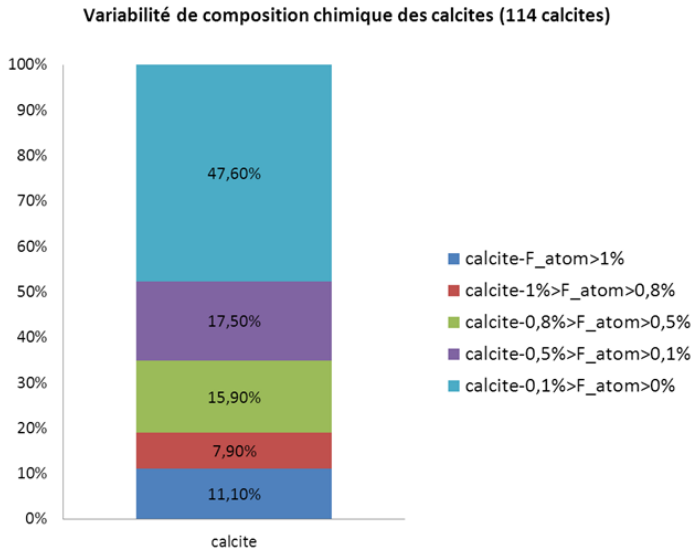


Figure 4-21 - Variations de composition chimique des particules de calcite (114 particules)

b. Caractérisation texturale.

La formation des minéraux du calcium tels que la calcite, l'apatite, la fluorite et le gypse est réalisée par précipitation. Ce sont des minéraux sédimentaires à part l'apatite qui peut avoir une origine ignée. Suivant les conditions de pH, de pression partielle de CO_2, de température (Pokrovsky et al., 2005, 2009) de concentration en ion phosphates, carbonates et fluorure (Somasundaran et al., 1985), ces minéraux précipitent (cf. chapitre 2). De ce fait, il est logique de penser que ces minéraux pourraient former des particules mixtes suivant les conditions de précipitation évoquées précédemment. Une étude texturale des minéraux du calcium a été réalisée. Les **Figures 4-22 a, b, c et d** reportent les diverses particules de minéraux de calcium observées selon le protocole expérimental explicité au **Chapitre 3**.

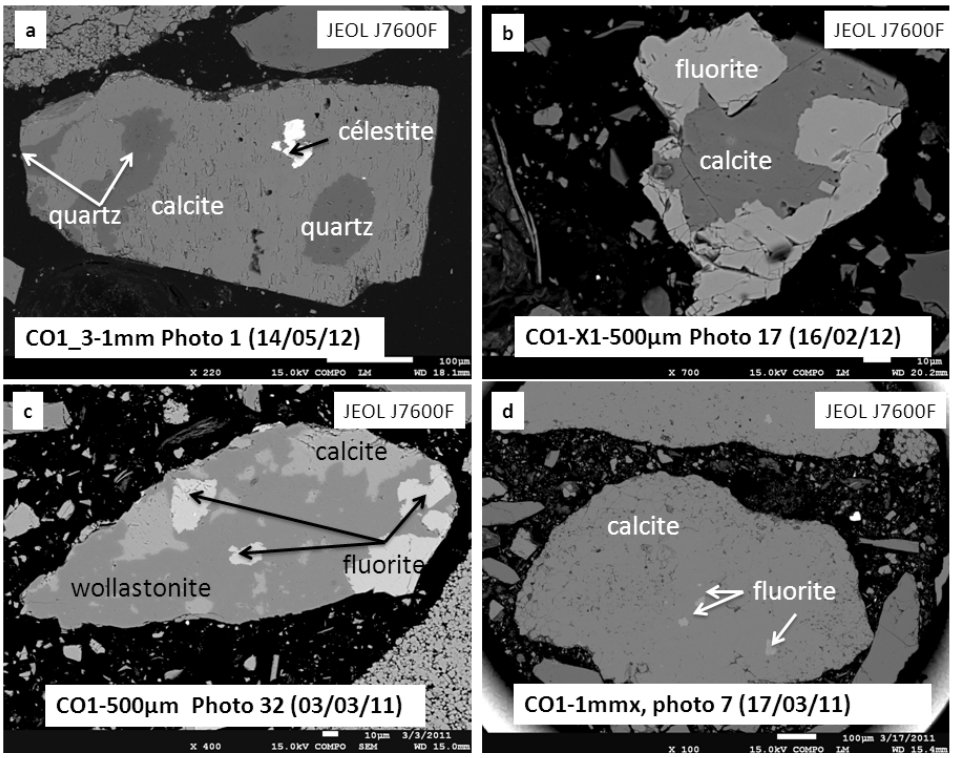


Figure 4-22 - Divers particules mixtes de minéraux du calcium - a. inclusion de quartz et célestine dans de la calcite, b. inclusion de calcite dans la fluorite, c. inclusion de calcite et fluorite dans la wollastonite, d. inclusion de fluorite dans la calcite.

La calcite étant le minéral de calcium le plus important en quantité dans la calcrète du minerai de Trekkopje, l'étude texturale des minéraux du calcium s'est tournée seulement sur cette dernière. Les **Tableaux 4-5 et 4-6** montrent les pourcentages d'inclusion et de surfaces exposées de ces dernières dans la calcite en fonction du degré de broyage.

nature inclusion	CO1-1 mm (579 calcites)	CO1-500 µm (404 calcites)	CO1-200 µm (112 calcites)
albite	0,07 %	1,06 %	0,00 %
carnotite	0,03 %	0,02 %	0,00 %
fluorite	0,10 %	0,41 %	0,00 %
ilménite	0,07 %	0,00 %	0,00 %
oxyde	0,00 %	0,00 %	0,54 %
palygorskite	0,01 %	0,00 %	0,02 %
quartz	0,06 %	0,03 %	0,00 %
wollastonite	0,00 %	0,32 %	0,00 %
Total général	0,34 %	1,82 %	1,72 %

Tableau 4-5 – Pourcentages moyen d'inclusion dans les particules de calcites à divers degrés de broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm

nature inclusion	CO1-1 mm (579 calcites)	CO1-500 µm (404 calcites)	CO1-200 µm (112 calcites)
albite	0,00 %	0,00 %	0,00 %
carnotite	0,00 %	0,00 %	0,00 %
fluorite	0,04 %	0,08 %	0,00 %
ilménite	0,04 %	0,00 %	0,00 %
oxyde	0,07 %	0,00 %	0,00 %
palygorskite	0,01 %	0,01 %	0,51 %
quartz	0,04 %	0,19 %	0,00 %
wollastonite	0,00 %	0,01 %	0,00 %
Total général	0,19 %	0,29 %	0,79 %

Tableau 4-6 - Pourcentages moyen de surface exposée dans les particules de calcites à divers degrés de broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm

Il s'avère que la calcite comporte très peu d'inclusion en termes de pourcentage d'inclusion moyen. Cependant les **Figures 4-22 a, b, c et d** montrent qu'il existe quelques particules mixtes de calcite et fluorite ou calcite-wollastonite-fluorite. Les minéraux du calcium comportent des propriétés de surfaces quasi-similaires et ces quelques inclusions ne devraient pas changer les propriétés de surfaces du minéral principal composant la particule mixte.

Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée lors de la comparaison des essais de flottation effectués sur les minéraux purs et sur le minerai.

4.4. LES PARTICULES FINES DU MINERAI : DESCHLAMMAGE ?

Une distribution granulométrique de l'échantillon du lot CO1-200 µm a été réalisée afin de connaitre le taux de particules fines -40 µm et de connaitre sa composition minéralogique reconstituée selon le protocole expérimental explicité au **Chapitre 3**.

Cette étude a pour but de conclure sur la possibilité ou non de deschlammer une partie des particules fines afin de faciliter la flottation.

La **Figure 4-23** illustre la distribution granulométrique et la composition minéralogique de la fraction -40 µm, pour chaque minéral.

La palygorskite, la carnotite et la calcite sont présentes à environ 85 % de la totalité de l'échantillon CO1-200 µm en proportion dans la fraction -40 µm. Celle-ci comporte également 42 % des feldspaths et 28 % du quartz de la totalité de l'échantillon.

Du fait de la présence en forte proportion de la carnotite dans ces particules fines, un deschlammage ne serait pas indiqué dans l'expectative d'appliquer la flottation sur l'échantillon CO1-200 µm.

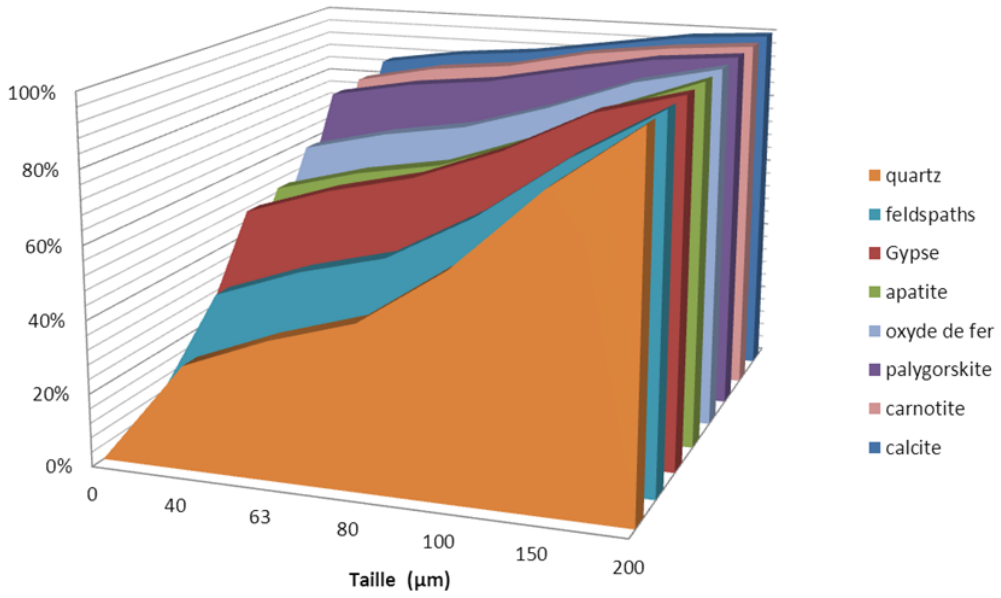


Figure 4-23 – Répartition des minéraux composant la calcrete du minerai de Trekkopje selon la taille des minéraux, CO1-200 µm.

Cependant, les nouvelles recherches actuelles sur la flottation s'orientent sur les conditions de flottation permettant la flottation de particules fines tels que l'augmentation des probabilités de collision entre bulles et particules en diminuant la taille des bulles (Trahar et Warren, 1976 ; Fuerstenau, 1980 ; Yoon et Luttrell, 1989 ; Dai et al., 2000) mais également sur les phénomènes d'agrégation sélective des particules fines (lesquels augmentent les taux de récupération sélective). En effet, il est connu que le taux de flottation des particules augmente avec l'augmentation de la taille de ces dernières (Sutherland, 1948 ; Trahar et Warren, 1976 ; Crawford et Ralston, 1988 ; Ralston et Dukhin, 1999 ; Duan et al., 2003 ; Pyke et al., 2003). Différentes techniques permettent ce phénomène d'agrégation comme la floculation sélective (Attia, 1977 ; Song et al., 2000) la coagulation et l'agrégation hydrophobe (Lai et Fuerstenau, 1968 ; Hoover et Malhotra, 1976 ; Fuerstenau, 1980 ; Subrahmanyam et Forssberg, 1990 ; Warren, 1992 ; Rao, 1997). Cette dernière technique demande l'augmentation significative de l'agitation de la pulpe.

Si le procédé de flottation est tourné dans ce sens, une séparation des particules fines contenant 82 % de la carnotite et donc 82 % de l'ensemble de l'uranium du minerai, serait intéressante. Dans le cas de la flottation des particules fines, le procédé de flottation

s'opèrerait dans des conditions hydrodynamiques autres qu'une cellule de flottation conventionnelle.

4.5. RESUME DES RESULTATS OBTENUS

- **Localisation de l'uranium :**
  L'uranium ne se trouve pas dans le réseau cristallin des argiles. La carnotite contient 98% de l'uranium de Trekkopje dont la teneur est en moyenne dans la calcrète étudiée de 110 ppm.
- **Caractérisation des argiles :**
  Elles sont composée à 92,75 % de palygorskite, 2,29 % d'illite, 2,67 % d'interstratifiés, 2,29 % de montmorillonite
- **Libération de la carnotite :**
  Pour un broyage inférieur à 200 µm, la carnotite n'est pas libérée.
  Pour ce broyage :
  - 45% de la carnotite reste en moyenne incluse dans les amas de palygorskites
  - La carnotite représente en moyenne 5,5 % de l'aire de la totalité des amas de palygorskite.
  - Sa surface exposée dans les amas de palygorskite s'élève à 2,5 %.
- **Caractérisation de substitutions des silicates et minéraux du calcium :**
  - Forte substitution des alcalins et alcalino-terreux dans les orthoses et albites → formées à partir de solution solides albite-orthose et albite-anorthite.
  - Substitution du fer par le titane dans le réseau cristallin des biotites
  - Substitution des carbonates par des fluorures dans les calcites
- **Caractérisation texturale des silicates et minéraux de calcium :**
  - Amas de palygorskite : la calcite est l'inclusion la plus importante (16,70 % en moyenne incluse, 9% de surface exposée) → grande dispersions de résultats.
  - Seul l'orthose présente des inclusions récurrentes d'albite
  - Le quartz peut contenir très succinctement des inclusions de monazite, zircon et xénotime
  - Les minéraux du calcium peuvent présenter des particules mixtes mais de façon rare. Le minéral de calcium le plus important en termes de teneur est la calcite.
- **Particules fines -40 µm d'un échantillon CO1 broyé à -200 µm : composition minéralogique :**
  - Comprenant 85% des palygorskites, calcites et carnotites.

4.6. CONCLUSION

La caractérisation texturale des particules minérales de l'échantillon de calcrète broyé à -200 µm a permis de conclure que la carnotite n'est pas libérée. La voie de séparation minérale proposée en **Chapitre 1** concernant la séparation directe de la carnotite par flottation pourrait être difficile à réaliser pour un tel degré de broyage. Des études texturales de libération de la carnotite pour des broyages inférieurs à 200 µm, tels que -150 ou -120 µm permettraient de conclure définitivement sur le choix du type de séparation.

Cependant, l'étude texturale effectuée sur les minéraux de gangue ainsi que la détermination des éventuelles substitutions présentes dans les réseaux cristallins, révèlent que les propositions de séparation des minéraux de gangue entre eux, telles que la séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue ou la séparation des silicates, des minéraux de calcium pourraient s'avérer possible. La caractérisation effectuée sur un broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm montre la possibilité d'effectuer la flottation sur le minerai pour un broyage de -200 µm dans ce cas de séparation minérale. Des essais de flottation sur minéraux purs et des études des propriétés de surface des minéraux à séparer seront effectuées dans ce sens, afin de connaitre les meilleurs conditions de séparation par flottation de ces minéraux, lesquelles seront appliquées aux essais de flottation sur minerai et donc, d'affirmer quel type de proposition de séparation est envisageable.

Enfin, les particules fines (-40 µm), de la calcrète du minerai de Trekkopje, broyée à -200 µm comportent 85 % de l'uranium avec une grande partie de la palygorskite et de la calcite. Dans la volonté de récupérer le plus d'uranium, deux options peuvent s'offrir :

- Le non deschlammage des particules fines et la flottation de l'ensemble de l'échantillon CO1-200 µm. Ceci a été réalisé dans cette étude
- Le deschlammage des particules fine -40 µm et application de la flottation des particules fines, ceci étant une perspective.

Chapitre 5

Etude des propriétés électrocinétiques de l'interface minérale – solution aqueuse

5.1. Origine de la charge de surface minérale

5.2. Double couche électrique – théorie

5.3. Description du potentiel zêta et ions influençant celui-ci

5.4. Définition et détermination des points isoélectriques et points de charge nulle

5.5. Résultats et discussion

5.6. Résumé des résultats obtenus

5.7. Conclusion

-

5. ETUDE DES PROPRIETES ELECTROCINETIQUES DE L'INTERFACE MINERALE-SOLUTION AQUEUSE

Les propriétés électrocinétiques sont intrinsèquement reliées au type de collecteur ionique choisi pour la séparation de minéraux oxydés tels que les silicates et les minéraux du calcium. En effet, l'adsorption de collecteur ionique tels que cationiques et anioniques est généralement liée aux charges de la surface à l'interface minéral-solution aqueuse.

Cette propriété permet donc de déterminer le type de collecteur à employer pour la flottation des minéraux mais surtout leur séparation sélective et de décider du pH optimal de séparation des minéraux étudiés.

Une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption des collecteurs peut être engendrée par la connaissance de cette propriété surtout concernant les silicates, connaissant les formes des fonctions polaires, actives des réactifs de flottation en fonction du pH de la suspension.

Deux paramètres importants vont être déterminés à partir de l'analyse des mesures de potentiel zêta ou mobilités électrocinétiques tels que :

- le point isoélectrique (PIE)
- L'évolution des charges globales de surfaces des minéraux ou potentiels zêtas en fonction du pH.

5.1. ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE MINERALE

La charge de surface d'un minéral tel que des silicates ou des minéraux du calcium apparait en solution aqueuse à partir de trois phénomènes. Le premier provient du broyage effectué sur ces particules minérales. Le deuxième peut provenir de la dissolution de la surface du minéral et le troisième des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin du minéral.

Les deux premiers mécanismes engendrant des charges de surface sont décrits de façon précise au **Chapitre 2**.

Les substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin des minéraux sont à l'origine de déficit ou d'excès de charges. Les phyllosilicates tels que la palygorskite ou les micas (biotite et muscovite) comportent en général des substitutions dans la couche octaédrique telles que Al^{3+} par Mg^{2+} ou de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques, engendrant des charges négatives au niveau des faces latérales de ces derniers lesquelles sont

compensées par des cations interfoliaires entre les feuillets tétraédriques et octaédriques (Fuerstenau et Pradip, 2005). La charge négative de ces minéraux en solution aqueuse est due principalement au départ des cations interfoliaires en solution.

Ces charges de surfaces créées, les sites chargés à la surface s'hydroxylent sous la forme de groupements >M-OH avec M : Si, Al, Mg, Ca. Ces groupements à la surface des minéraux se comportent comme des acides faibles. Des réactions d'hydration (protonation ou déprotonation) se produisent en fonction du pH ayant pour conséquence de former des groupements $>MOH_2^+$ à pH acide, >MOH à pH neutre et $>MO^-$ à pH basique (cf. **Chapitre 2**). La proportion de ces groupements à la surface des minéraux est à l'origine de la charge globale de surface des minéraux à un pH donné.

Ces charges positives ou négatives à la surface minérale en milieu aqueux sont contrebalancées par des charges opposées (les contreions) se trouvant dans la double couche électrique. Ceci amène à l'électroneutralité de l'ensemble surface minérale et double couche électrique. Deux couches forment la double couche électrique : la couche de Stern et la couche diffuse.

5.2. DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE - THEORIE

Cette théorie a été développée de façon progressive au cours du temps. Divers auteurs tels que Helmholtz (1879), Perrin (1904), Gouy (1910), Chapman (1913), Stern (1924) et Grahame (1947) ont modélisé la double couche électrique.

Les deux premiers considéraient la double couche électrique comme un condensateur moléculaire. Selon eux, l'ensemble des contreions se trouvaient sur un même plan parallèle à l'interface solide-liquide dont la distance entre surface et ions correspondait au diamètre des ions adsorbés à la surface. Les deux plans étaient considérés comme étant la surface minérale chargée et les contreions chargés de façon opposée à celle de la surface minérale. Ces derniers sont séparés par une distance x et une différence de potentiel $\Delta\psi$ peut être donnée par la relation de Helmholtz reportée en **Equation V-1**.

$$\frac{\psi}{x} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \qquad \text{(V-1)}$$

Avec ψ : le potentiel considéré à la surface

x : la distance entre les deux plans : surface minérale et le plan des contreions.

σ_0 : la charge sur la surface minérale

ε : la constante diélectrique ($= \varepsilon_0 D$, ε_0 étant la permittivité dans le vide et D la constante diélectrique dans le milieu étudié).

Contrairement à Helmholtz et Perrin, Gouy et Chapman, pensaient que les contreions ne se trouvent pas sur un même plan mais constituent un nuage, une couche diffuse autours de

la particule dans laquelle les ions positifs et négatifs sont en équilibre sous l'action de deux phénomènes : l'action du champ électrique et l'agitation thermique. Ils définissent la double couche électrique. Ils décrivent la distribution du potentiel sur la base de l'équation de Poisson et Boltzmann. Dans le cas d'électrolytes symétriques, l'équation simplifiée pour une interface plane est reportée en **Equation V-2.**

$$\frac{dy}{dx} = -2\kappa sinh\left(\frac{y}{2}\right) \qquad \text{(V-2)}$$

$$\text{Avec } y = \left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \text{ et } \kappa^2 = \frac{8\pi z^2 e^2 n^0}{\varepsilon kT}$$

κ : la longueur de Debye ou l'épaisseur de la double couche électrique
ψ : le potentiel considéré à la surface
x : la distance entre les deux plans : surface minérale et le plan des contreions
n^0 : la concentration des ions en solution
e : la charge d'un électron
z : la valence du contreion
ε : la constante diélectrique.

Stern en 1924, devant l'inconsistance des modèles explicités ci-avant reprend l'ensemble des calculs prenant en compte également l'adsorption spécifique et la dimension géométrique d'un ion chargé. Dans le modèle de conducteur, l'accumulation des contreions selon un plan uniforme n'est pas plausible du fait de l'agitation thermique. Les concentrations des ions proches de l'interface solide-liquide prédites par la théorie de Gouy-Chapman sont trop fortes dans le cas où les ions sont considérés comme des charges ponctuelles.

Puis Grahame en 1947, explicite plus en détails cette double couche électrique. Il émet l'hypothèse selon laquelle la charge de surface est répartie homogénéiquement sur la surface minérale.

La combinaison de ces deux derniers modèles est encore le modèle reconnu actuellement pour décrire la double couche électrique. Ce modèle est appelé modèle DLM.

Les contreions sont répartis en deux couches compensant la charge de surface σ_0. Les contreions interagissant avec les groupes à la surface minérale par les sphères de complexation interne et externe sont immobilisés à la surface (Thomas et al., 2002). Ces ions forment la couche de Stern. Ils sont adsorbés à la surface chimiquement par des liaisons covalentes.

Le plan de Stern est caractérisé par le plan médian passant au centre des contreions. Il peut être appelé le plan interne d'Helmholtz. La charge sur ce plan est notée σ_β et le potentiel ψ_β. Il est situé à un distance « R » de l'interface, R pouvant représenter le rayon des contreions. Différents types de plan peuvent être définis à l'intérieur du plan de Stern, suivant la taille des contreions et le type de complexes formés (Davis et al., 1978 ; Davis et Leckie, 1978).

Au-delà de la couche de Stern est localisé le plan d'Helmholtz externe lequel porte la charge σ_d et un potentiel ψ_d, représentant la part de charge non compensée par les ions dans la couche de Stern.

De ce fait, la charge de surface minérale n'est pas complètement compensée par la couche de Stern. Ceci est dû au fait de la répulsion électrostatique entre les ions de la couche de Stern, excepté dans le cas de sphère interne de complexation composée d'ions multivalents ou de forte concentration en électrolytes. La charge du plan d'Helmholtz externe attire électrostatiquement des contreions mobiles sous formes de nuage lesquels forment la couche diffuse dans laquelle le potentiel décroit avec la distance décrit par l'équation de Poisson-Boltzmann (cf. **Equation V-2**).

La **Figure 5-1** illustre le modèle de la double couche électrique décrit par Stern et Grahame.

Puisque l'ensemble du système est considéré comme électrochimiquement neutre la relation mettant en concordance les charges σ_0, σ_β et σ_d peut être établie selon l'**Equation V-3** :

$$-\sigma_0 = \sigma_\beta + \sigma_d \qquad \text{(V-3)}$$

D'après la théorie de Stern et Grahame, la distribution des charges dans la double couche électrique se réalise selon les diverses **Equations** reportées ci-dessous.

$$\sigma_0 = \frac{D D_0 (\Psi_0 - \Psi_\beta)}{4\pi R} \qquad \text{(V-4)}$$

Avec D : la permittivité du vide
D_0 : la permittivité du milieu
R : le rayon de l'ion adsorbé
Ψ_0 : le potentiel de la surface minérale
Ψ_β : le potentiel au plan de Stern

$$\sigma_\beta = ze(n_{ci-} - n_{ci+}) \qquad \text{(V-5)}$$

Avec z : la valence de la charge
e : la charge d'un électron
n_{ci-}, n_{ci+} : le nombre de contrecations ci^+ et de contreanions ci^- adsorbés par cm^2 de surface

Dans le cas où peu d'ions sont adsorbés pour un degré de recouvrement $\theta << 1$, il est possible d'écrire (cf. **Equation V-6**) :

$$\sigma_\beta = 2Rzen_{ci,0} exp\left(\frac{-\omega_{ci,\beta}}{kT}\right) \qquad \text{(V-6)}$$

Avec $n_{ci,0}$: le nombre de contreions (cations ou anions) par cm^3 au sein de la solution
k : la constante de Boltzmann

T : la température absolue

$\omega_{ci,\beta}$: le travail nécessaire pour amener un contreion de type i de la solution au plan de potentiel ψ_β, tenant compte du travail d'origine électrochimique et de l'énergie chimique d'adsorption (cf. **Equation V-7**).

$$\omega_{ci,\beta} = \phi_{chim} + ze\Psi_s \quad \text{(V-7)}$$

Avec ϕ_{chim} : le travail électrochimique

$Ze\psi_\beta$: énergie chimique d'adsorption

D'après Stern, dans la plupart des cas $\psi_\beta \approx \psi_d$. Cependant, compte tenu des hypothèses de Grahame selon lesquelles la charge de surface est répartie selon deux couches, l'hypothèse de Stern n'est pas valable. Une désolvatation des ions se produit lors du passage du plan de potentiel ψ_β (le plan interne d'Helmholtz) au plan de potentiel ψ_d (le plan externe d'Helmholtz). Dans le cas d'absence d'adsorption spécifique, la zone comprise entre le plan externe d'Helmholtz et la surface minérale est vide d'ions.

Dans la couche diffuse, de charge σ_d (cf. **Equation V-8**), le potentiel du plan externe d'Helmholtz se trouve au plan situé à une distance d de la surface minérale. La distance d est peu différente de la valeur du rayon de l'ion désolvaté.

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{DD_0kT}{2\pi}} \sum_i n_{ci,0} \left(exp\left(\frac{-z_i e\Psi_d}{kT}\right) - 1 \right) \quad \text{(V-8)}$$

Avec ψ_d : le potentiel du plan externe d'Helmholtz situé dans la couche diffuse.

Cette théorie de la double couche électrique, essayant de prévoir la distribution des ions de la solution sur la surface de minéraux chargée, est approximative de deux faits. Elle est basée sur l'hypothèse telle que l'homogénéité énergétique des surfaces.

Son utilisation traduit seulement une vision restreinte des phénomènes intervenant sur la surface des minéraux.

Malgré ces faits, celle-ci est très utilisée dans le domaine scientifique et pour la flottation. En effet, le potentiel zêta découlant de cette théorie et le point de charge nulle, décrit ci-après, sont usuellement utilisés pour la flottation sélective de diverses particules minérales.

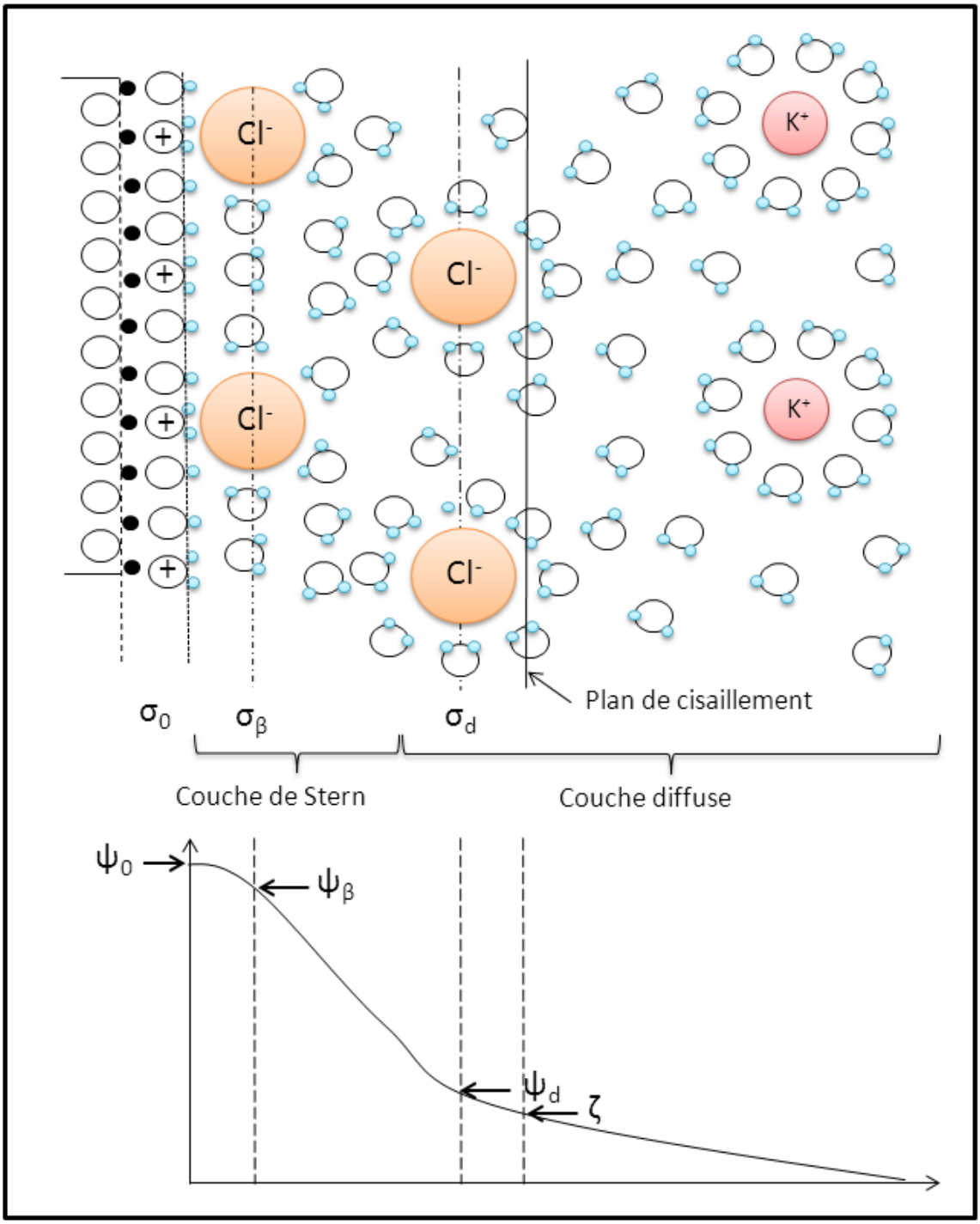


Figure 5-1- Représentation schématique de la double couche électrique

5.3. DESCRIPTION DU POTENTIEL ZETA ET IONS INFLUENCANT CELUI-CI

5.3.1. Le potentiel zêta

L'existence d'une double couche électrique autours de la particule dans un milieu déformable engendre lors de l'application d'un gradient de potentiel un mouvement retard entre le milieu (la solution et une partie de la couche diffuse) et la phase stable (assimilée au plan de Stern et à une partie de la couche diffuse). De même, pour tout mouvement de la particule dans la suspension aqueuse, apparait un plan de cisaillement entre les deux phases explicitées ci-avant. Des mouvements de cisaillement apparaissent et la balance électrique n'est plus assurée. Un potentiel électrocinétique ou potentiel ζ apparait au niveau de ce plan de cisaillement (cf. **Figure 5-1**). Ce dernier représente la charge globale de surface de la particule minérale en suspension.

Pour des solutions peu concentrées, le potentiel ψ_d est assimilé à ζ (Thomas et al. 2002). Divers expérimentations (Cases et François, 1982 ; Fripiat et al., 1982) ont mis en évidence que deux à trois couches de molécules d'eau sont bien structurées à partir de la surface du minéral. Au-delà de celles-ci, dont l'épaisseur est de 1 nm approximativement, les molécules d'eau ne sont pas ordonnées. Cette discontinuité pourrait être à l'origine du plan de cisaillement coïncidant avec le plan d'Helmholtz externe. En conséquence, ce plan de cisaillement devrait être à une distance fixe de la surface minérale, ne dépendant pas de la concentration en ion. Des expériences réalisées par Bottero et al., (1988), vont dans ce sens. Cependant, dans le cas de suspensions concentrées, ψ_d est supérieur au potentiel zêta.

Le plan du potentiel zêta est assimilé au plan de cisaillement lequel dans les conditions explicitées ci-avant peut être assimilé au plan d'Helmholtz externe. Le potentiel zêta peut être obtenu à partir de l'équation de Gouy-Chapman reportée en **Equation (V-9)**.

$$\sigma_d = -11{,}74\sqrt{C}\sinh\left(\frac{ze\zeta}{2kT}\right) \qquad \text{(V-9)}$$

Avec C : la concentration en ions dans la solution
Z : le potentiel zêta.

5.3.2. Ions influençant le potentiel zêta

Suite à la description de la double couche électrique ci-avant et des phénomènes électrocinétiques décrits ci-avant, deux types d'ions peuvent être détaillés influençant ou non le potentiel de la surface minérale : les ions déterminants le potentiel et les ions indifférents.

L'adsorption spécifique de certains cations ou anions sur la surface minérale, dans la couche de Stern, à concentration donnée en ions déterminants le potentiel et à force ionique

constante peut modifier le signe du potentiel zêta. Ce sont en général des ions à rayon atomique petit et à forte valence.

5.3.2.1. Les ions déterminant le potentiel

Les ions déterminant le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (PDI) sont de deux types :

- Les ions provenant de la dissolution du minéral
- Les ions de type H^+ et OH^- de la solution aqueuse.

En présence du premier type d'ions, un excès ou un déficit de charge peut apparaître. Dans le cas des ions H^+ et OH^-, ces derniers ont la capacité de modifier l'état de surface du minéral par des réactions intervenant sur les groupements chargés provenant des réactions d'hydration à la surface du minéral. Ceux-ci modulent l'équilibre de dissociation des acides et des bases faibles provenant de ces réactions.

Le potentiel de surface ψ_0, dépend de la concentration de ces ions, à force ionique constante (cf. **Equation V-10**).

$$\Psi_0 = \frac{kT}{z_i e} log \frac{C_{PDI}}{C_{PDI,0}} \quad \text{(V-10)}$$

Avec C_{PDI} : la concentration des ions déterminants le potentiel dans la solution
$C_{PDI,0}$: La concentration des ions déterminants le potentiel au point de charge nulle.

Dans le cas où les ions déterminants le potentiel sont de type H^+ et OH^-, souvent le cas pour les silicates, l'équation du potentiel de surface, ψ_0, peut s'écrire selon l'**Equation (V-11).**

$$\Psi_0 = \frac{kT}{z_i e} log \frac{[H^+]}{[H^+]_0} \quad \text{(V-11)}$$

Pour une température de 20°C, ce potentiel de surface peut s'exprimer selon l'**Equation V-12**.

$$\Psi_0 = 0{,}059(pH_{PCN} - pH) \quad \text{(V-12)}$$

Avec pH_{PCN} : le pH du point de charge nulle.

Plus le pH est faible, c'est-à-dire que la concentration en ions H^+ est élevée, plus le potentiel zêta et donc la valeur absolue de la charge globale de surface sera faible et inversement concernant la concentration en ions OH^-, à force ionique constante.

5.3.2.2. Les ions ou électrolytes indifférents

Ces espèces ioniques en solution ne modifient en rien le signe du potentiel zêta, pour une concentration donnée en ions déterminants le potentiel zêta. Ils sont généralement représentés par de gros ions monovalents tels que K^+, Na^+, Cl^-.

Le potentiel de surface ψ_0, est constant dans ce cas-là. La charge au plan interne d'Helmholtz, σ_β est égale à zéro. Enfin, la charge de surface minérale, σ_0, peut être assimilée à l'inverse de la charge au plan d'Helmholtz externe σ_d, laquelle peut être reliée à **l'Equation (V-13)**.

$$\sigma_0 = -\sigma_d = (\Psi_0 - \Psi_d)C_s \qquad \text{(V-13)}$$

Avec C_s : la capacité du condensateur moléculaire, constante.

Pour un ion de valence z, la charge au plan externe d'Helmholtz qui est inverse de la charge de surface peut s'écrire selon l'**Equation V-14**. Cette équation est tirée de l'**Equation V-8**.

$$-\sigma_0 = \sigma_d = -A\sqrt{\exp\left(\frac{ze\Psi_d}{kT}\right) + exp\left(\frac{-ze\Psi_d}{kT}\right) - 2} \qquad \text{(V-14)}$$

$$\text{Avec } A^2 = \frac{DD_0kT}{2\pi}n_{i0} \qquad \text{(V-15)}$$

Avec n_{i0} : le nombre d'ion indifférent

Pour ψ_d très faible, l'exponentielle peut être remplacée par son développement limité, et ψ_d est définit comme inférieur à -30 mV. La charge au plan d'Helmholtz externe et ainsi la charge de surface peuvent être exprimées par **l'Equation V-16**.

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \frac{DD_0}{4\pi}x\kappa x\Psi_d \qquad \text{(V-16)}$$

$$\text{Avec } \kappa = \sqrt{\frac{8\pi n_{i0}z^2e^2}{DD_0kT}} \qquad \text{(V-17)}$$

Avec $1/\kappa$: l'épaisseur de la double couche électrique.

Pour une température de 25°C, à une concentration en ion indifférent C_{i0}, κ peut être exprimée selon l'**Equation V-18**.

$$\kappa = 3{,}28x10^7 z\sqrt{C_{i0}} \qquad \text{(V-18)}$$

Suivant l'équation précédente, l'épaisseur de la double couche électrique décroit quand la concentration en ion indifférents augmente et par là même, lorsque la force ionique augmente.

Sur le plan externe d'Helmholtz, situé à une distance d, dans le cas où le potentiel ψ est petit, ce dernier peut être exprimé selon la relation en **Equation V-19**.

$$\Psi = \Psi_0 exp(-\kappa d) \qquad \text{(V-19)}$$

Avec ψ_0 : le potentiel de surface

En conclusion, l'augmentation de la force ionique en électrolytes indifférents à pour conséquence directe la diminution de l'épaisseur de la double couche électrique et diminuer en valeur absolue la valeur du potentiel zêta (Fuerstenau et Pradip, 2005).

La **Figure 5-2** relate de l'influence de ces trois types d'ions sur le potentiel zêta mesuré de tous types de minéraux.

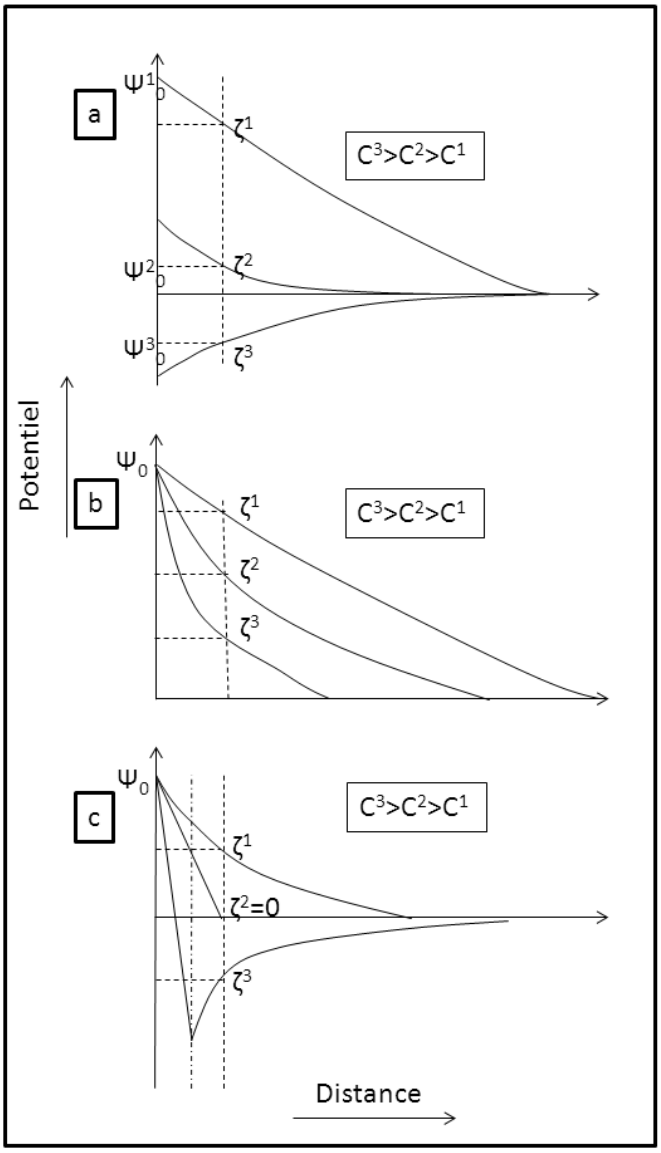


Figure 5-2 – Représentation schématique de l'effet de l'addition de divers types d'électrolytes sur le potentiel de surface, le potentiel zêta et l'épaisseur de la double couche électrique : a. addition d'électrolytes déterminant le potentiel, b. électrolytes indifférents et c. électrolytes spécifiquement adsorbé (modifié à partir de Yang, 1995).

5.4. DEFINITION ET DETERMINATION DES POINTS ISOELECTRIQUES

Dans certains cas, il est possible que le potentiel électrique de surface du minéral soit nul. Un point particulier est défini alors : le point isoélectrique (PIE).

Le point isoélectrique est le pH pour lequel le potentiel zêta est nul. Il est déterminé à partir des mesures de potentiel zêta. C'est le point de concours de la droite de potentiel zêta en fonction du pH et la droite des abscisses où le potentiel zêta est égal à 0.

En flottation, le point isoélectrique est confondu avec le point de charge nulle.

5.5. RESULTATS ET DISCUSSION

D'après le protocole expérimental reporté en **Chapitre 3**, concernant le calcul du potentiel zêta à partir des mesures de la mobilité électrophorétique (électrophorèse) des particules de silicates et de la carbonato-fluoro apatite, l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH, de la force ionique et du type d'électrolyte a été réalisée.

5.5.1. Les minéraux du calcium

Comme il en a été discuté auparavant, la mesure du potentiel zêta sur les minéraux du calcium concernant la calcite, la fluorite et le gypse n'a pas été réalisée. Les données obtenues dans la littérature montrent une disparité du point de charge nulle de ces minéraux. Ceci étant expliqué par le fait que si la pression partielle en dioxyde de carbone n'est pas contrôlée lors de la mesure, la mesure se réalise sur de la calcite nouvellement formée sur la surface de ces minéraux et fausse les résultats que l'on obtient.

Le point de charge nulle de ces minéraux de calcium est compris dans une fourchette de pH entre 9 et 10 environ (Choi, 1963 ; Rao, 1968 ; Miller et Hiskey, 1972 ; Sposito, 1984 ; Marinakis et Shergold, 1985 ; Hu et Xu, 2003 ; Moulin et Roques, 2003).

En revanche, la mesure du potentiel zêta de la fluoro-carbonato apatite a été réalisée selon le protocole de mesure explicité au **Chapitre 3**. En réalité, ce minéral ne comporte par un taux de dissolution important et de ce fait, la formation de la calcite en surface de ce minéral en système ouvert est moins importante qu'avec les autres minéraux du calcium comportant un taux de dissolution plus important (cf. **Chapitre 2**).

Les **Figures 5-3a et b** montrent le potentiel zêta de la carbonato-fluoro apatite en fonction du pH et du type d'électrolytes employés soit KCl soit $NaNO_3$.

Les ions déterminants le potentiel de la carbonato-fluoro apatite sont Ca^{2+}, HPO_4^{2-} en ajoutant H^+ et OH^- (Smani et al., 1975). Les ions déterminants le potentiel pour la calcite diffèrent selon les auteurs. D'après Douglas et Walker (1950), Smani et al. (1975), Ca^{2+}, CO_3^{2-}, OH^- et H^+ sont les ions déterminant du potentiel zêta. HCO_3^-, $CaHCO_3^+$ et $CaOH^+$ sont rajoutés par Somasundaran et Agar (1968). Les espèces majoritaires en solution à divers pH

sont Ca^{2+} et SO_4^{2-} et sont les espèces déterminantes du potentiel zêta en ajoutant H^+ et OH^-, pour le gypse. D'après Miller et al., 2004, l'ion fluorure F^- pourrait être considéré comme l'ion déterminant la charge de surface globale de la fluorite mais sont considérés comme des contreions. Actuellement seul Ca^{2+} est l'ion déterminant le potentiel zêta de la fluorite. Connaissant ces derniers et l'influence qu'ils peuvent avoir sur la mesure du potentiel zêta, $NaNO_3$ et KCl ont été choisi comme électrolytes indifférents.

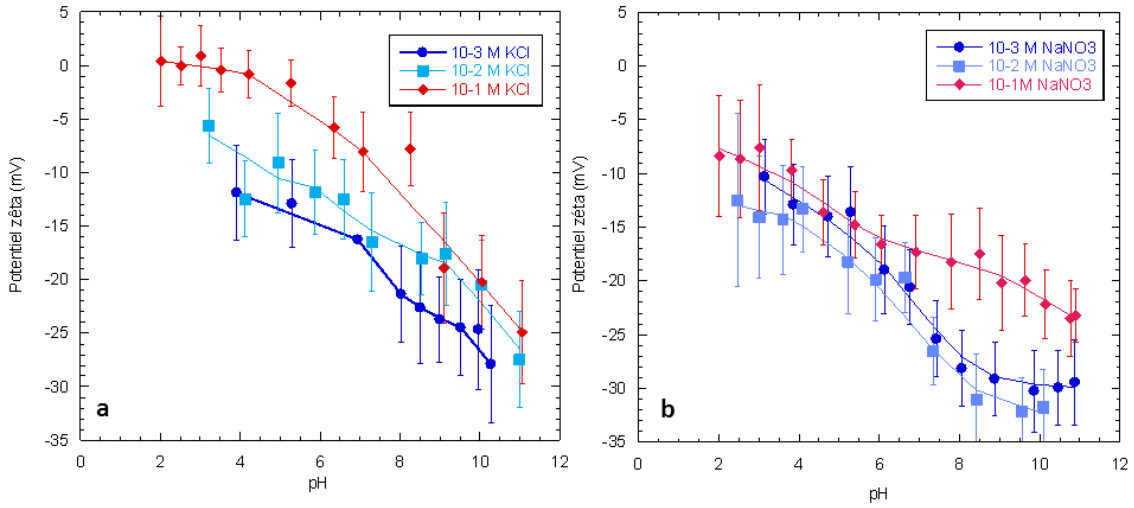


Figure 5-3 - Evolution du potentiel zêta de la carbonato-fluoro apatite en fonction du pH, a. en présence de KCl à différentes forces ioniques, b. en présence de $NaNO_3$ à différentes forces ioniques

Comme il a été expliqué précédemment pour un pH donné, et pour un électrolyte donné, l'affirmation expliquant que plus la force ionique augmente et plus le potentiel zêta est moins négatif se vérifie expérimentalement ici. En effet, le potentiel zêta est moins négatif pour une concentration en KCl ou $NaNO_3$ de 10^{-1} M pour un pH donné.

Cependant, il est remarqué que suivant le type d'électrolyte indifférent employé le potentiel zêta de la carbonato-fluoro apatite diffère et ce, indifféremment de la force ionique. Cette différence est la plus remarquable concernant la force ionique la plus forte 10^{-1} M de KCl ou $NaNO_3$. Elle s'élève à en moyenne 10 mV.

Il a été mis en évidence par divers auteurs (Herrera-Urbina et Fuerstenau, 1994 ; Demir et al., 2001, 2003 ; Petosa et al., 2013) que l'emploi de divers type d'électrolytes pour la mesure du potentiel zêta des minéraux peut changer significativement ou non les résultats concernant la charge globale de surface de ces minéraux suivant le type d'électrolytes employés selon leur charge : ion monovalent ou divalent et également le type d'anions employés tels que Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- et PO_4^{3-}. L'utilisation de $NaNO_3$ engendre un abaissement du potentiel zêta de 10 mV pour tous pH, remarqué dans cette étude.

Les rayons ioniques hydratés de K^+, Na^+ sont respectivement de 331 ppm et 358 ppm, ceux de Cl^- et NO_3^- sont respectivement de 332 ppm et 340 ppm (Volkov et al., 1997) . Les ions composant l'électrolyte $NaNO_3$ ont des rayons ioniques hydratés plus important que ceux de KCl. En utilisant KCl, la double couche électrique pourrait être plus compressée qu'en

présence de $NaNO_3$ (pour des raisons d'effet stérique et d'effet de répulsion électrostatique) et de ce fait, le potentiel zêta serait moins négatif en présence d'électrolyte KCl. Plusieurs auteurs ont remarqué le même effet et ont émis une explication similaire à celle-ci quant à la différence de potentiel zêta obtenu en utilisant divers types de sels monovalents (Alkan et al., 2005a et b, Zhao et al. 2006).

De plus, dans le cadre de l'étude de Petosa et al. 2013, ce même effet entre $NaNO_3$ et $CaCl_2$ ou $MgCl_2$ a été remarqué. Ils l'expliquent par l'effet des valences des cations et non des anions qui ont plus tendance à s'adsorber sur les sites positifs du quartz et donc à rendre la surface du quartz moins négative.

Au regard des courbes de potentiel zêta de la carbonato-fluoro apatite (cf. **Figures 5-3a** et **b**), le point isoélectrique se trouve à pH 2-3 et pH < 2 pour KCl et $NaNO_3$ respectivement, en prenant en compte les pourcentages d'erreur élevés de la mesure du potentiel zêta lors de l'utilisation de $NaNO_3$.

Le point isoélectrique PIE de la carbonato-fluoro apatite suivant le type d'électrolyte employé ne varie pas. Il est estimé selon le protocole explicité ci-avant selon un prolongement linéaire des droites des potentiels zêtas obtenus. Il se situe entre un pH 2 et 3 correspondant au point isoélectrique trouvé expérimentalement par Cases et al., 1989. Selon Perrone et al., 2002, le point isoélectrique d'une carbonato-fluoro apatite synthétique dans KNO_3 se situe à pH 6,3 et celui d'une carbonato-fluoro apatite naturelle à pH 4,8. Les substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin de ce minéral, pourraient être à l'origine de cette différence de point isoélectrique. En effet, la carbonato-fluoro apatite étudiée dans cette étude comporte de nombreuses substitutions telles que la substitution de Ca^{2+} par des terres rares. Il y a également des inclusions de thorium sous forme d'inclusion solide. La présence de quartz à environs 10 % est cependant, l'explication majeure de la variation de point isoélectrique puisque ce dernier à un potentiel zêta négatif pour tous pH supérieurs à 2. Il conduit à rendre plus négatif la surface de cette carbonato-fluoro apatite et de même déplacer le point isoélectrique de la carbonato-fluoro apatite pour des pH plus acides.

En comparant les points isoélectrique de la calcite, du gypse, de la fluorite et de la carbonato-fluoro apatite, il est clair que les signes des charges de surface des trois premiers minéraux sont opposés à celui de la carbonato-fluoro apatite pour des pH compris entre 4 et 9-10, la surface de la carbonato-fluoro apatite étant négative à des pH supérieurs à 4 (cf. **Figure 5-3**). Ceci permettrai de dire qu'il serait peut être possible de séparer la carbonato-fluoro apatite des autres minéraux en utilisant des collecteurs cationiques (dans le cas de la flottation de celle-ci) ou anioniques (dans le cas de la flottation de la calcite, de fluorite et du gypse). Cependant, comme il a été précisé auparavant, malgré le fait que la charge globale de surface d'un minéral est un des paramètres utilisés, les plus importants conditionnant l'adsorption de réactif de flottation et par la même le changement de propriété superficielle des minéraux, d'autres paramètres jouent un rôle tels que le taux de dissolution du minéral, la densité de

sites hydroxylés de Ca^{2+} et la spéciation de surface des minéraux. Malgré le fait que la charge de surface de la carbonato-fluoro apatite soit négative à partir de pH 4, il est possible de s'attendre à une complexation des têtes polaires des tensio-actifs avec les ions Ca^{2+} se trouvant dans la double couche électrique, permettant l'hydrophobation de la surface de la carbonato-fluoro apatite et sa flottation avec l'ensemble des autres minéraux du calcium.

Des tests de flottation devront être réalisés afin de conclure sur la possibilité de séparer la carbonato-fluoro apatite des autres minéraux du calcium en utilisant soit des collecteurs cationiques ou anioniques à un pH compris entre 4 et 10.

Comme il a été précisé au **Chapitre 2**, les minéraux du calcium comportent des taux de dissolution importante pour des pH acides. La présence des ions Ca^{2+} dans la pulpe, provenant de cette dissolution n'est pas désirée dans le sens où ceux–ci peuvent changer les propriétés de surface des minéraux calciques mais également celles des silicates. Dans le cas des minéraux calciques, un pH aux alentours de pH 8 est préconisé.

5.5.2. Les silicates

Le calcul des potentiels zêtas à partir des mesures de mobilité électrophorétique par électrophorèse des silicates comprenant des tectosilicates et de phyllosilicates a été réalisée selon le protocole expérimentale reporté en **Chapitre 3**.

5.5.2.1. Les tectosilicates

Les courbes de l'évolution des potentiels zêtas du quartz, de l'albite et du microcline en fonction du pH et de la force ionique en KCl et $NaNO_3$ sont reportées en **Figures 5-4, 5-5 et 5-6.**

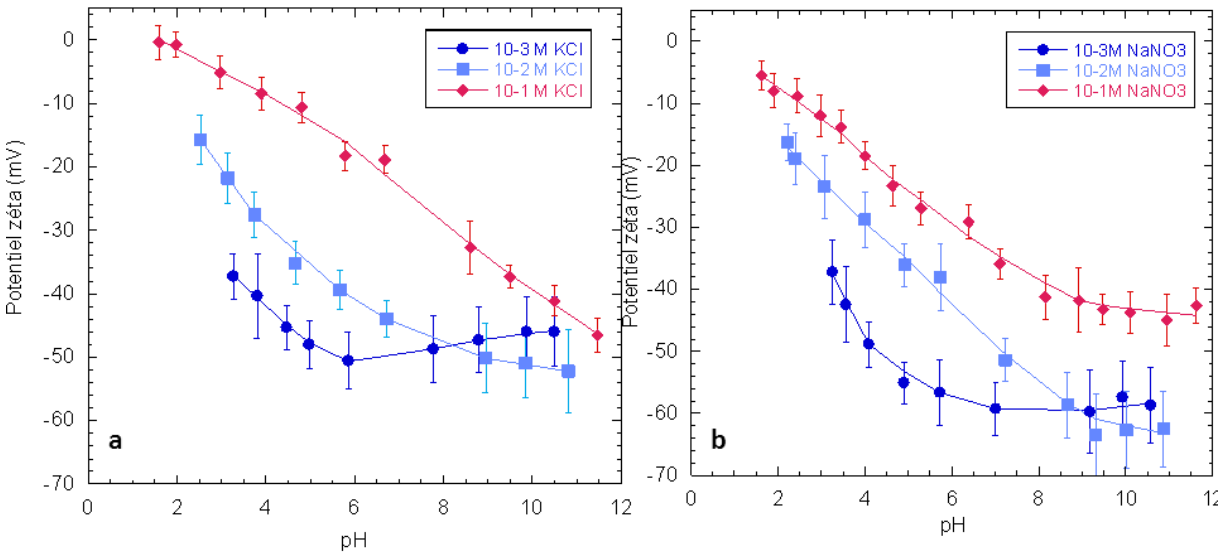


Figure 5-4 - Evolution du potentiel zêta de la surface du quartz en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

Pour des valeurs du pH inférieur à 6, le potentiel zêta du quartz varient pour toutes forces ioniques linéairement en fonction du pH. Ceci par extrapolation des droites nous permet de déterminer le point isoélectrique de la surface de ce minéral qui se situe à pH < 2 que ce soit en utilisant KCl ou $NaNO_3$.

Le même effet de $NaNO_3$ par rapport à KCl concernant l'abaissement du potentiel zêta est remarqué pour l'ensemble des forces ioniques de KCl et $NaNO_3$. La même explication émise pour la carbonato-fluoro apatite est également applicable pour la surface du quartz.

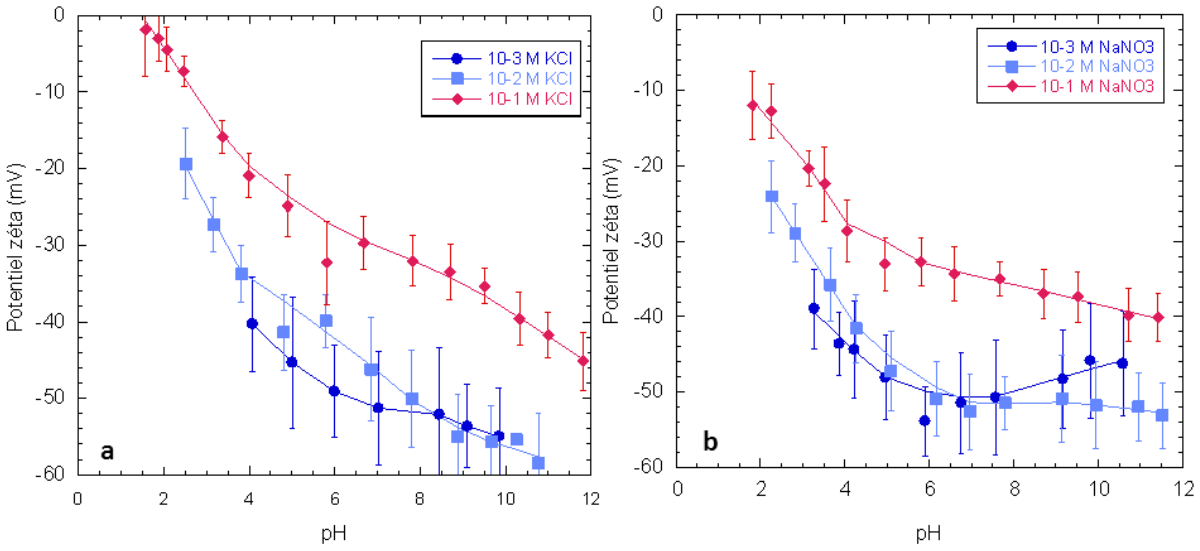


Figure 5-5 - Evolution du potentiel zêta de la surface de l'albite en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

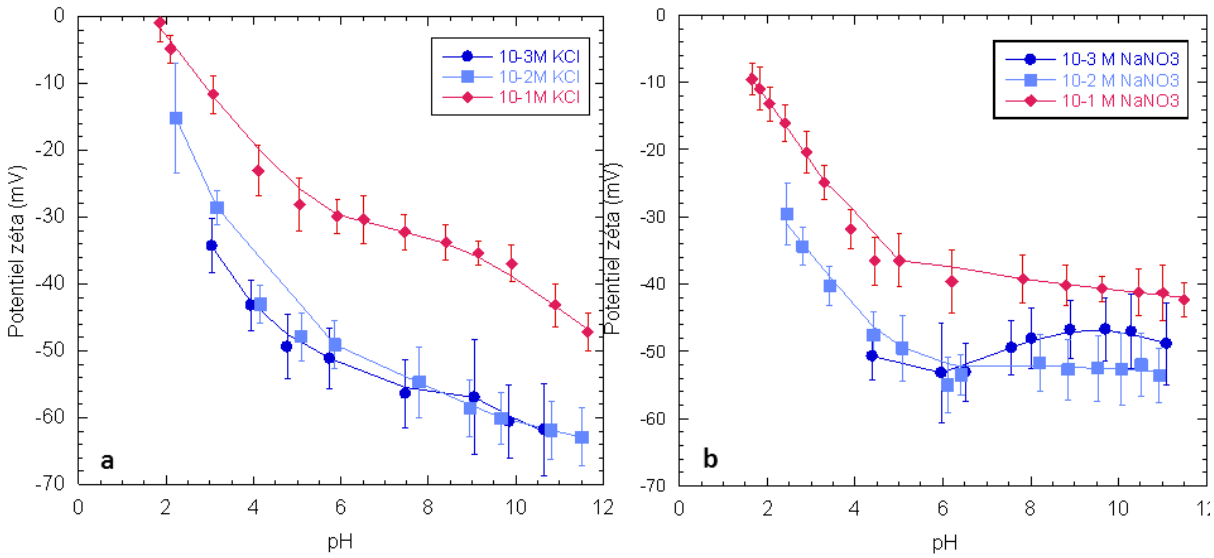


Figure 5-6 - Evolution du potentiel zêta de la surface du microcline en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

Les **Figures 5-5a et b, 6a et b** relatent de la charge globale de surface pour l'albite et le microcline utilisant différentes forces ioniques de KCl et $NaNO_3$.

Le point isoélectrique (provenant de l'extrapolation des droites de régression du potentiel zêta et de leur concours en fonction des forces ioniques) de l'albite et du microcline se situe à pH < 2. Les valeurs obtenues de point isoélectrique pour l'ensemble des tectosilicates corroborent bien avec les valeurs obtenues par divers auteurs (Fuerstenau et Fuerstenau, 1982 ; Strenström, 1989 ; Rao et Forssberg, 1993 ; Fuerstenau et Pradip, 2005 ; Karagüzel, 2010 ; Gulgonul et al., 2008)

Tout comme les minéraux ci-avant, l'influence de l'utilisation d'électrolyte indifférent pour le potentiel zêta est également remarqué. L'utilisation de $NaNO_3$ par rapport à KCl abaisse la charge globale de surface de ces minéraux d'environs 10 mV, surtout pour une force ionique de 10^{-1} M. L'explication émise pour la carbonato-fluoro apatite est reportable pour l'albite et le microcline.

Pour l'ensemble des tectosilicates, pour tous pH, l'influence de la force ionique sur le potentiel zêta de ces derniers est remarquée. En effet, plus la force ionique augmente et plus le potentiel zêta devient moins négatif.

5.5.2.2. Les phyllosilicates

Les **Figures 5-7a et b, 5-8a et b et 5-9a et b** reportent les courbes de potentiel zêta en fonction du pH, et des forces ioniques en KCl et $NaNO_3$ des phyllosilicates que nous avons étudiés dans cette étude.

Pour toute gamme de pH, lors de l'utilisation de KCl ou de $NaNO_3$, le potentiel zêta de la biotite varie linéairement (en tenant compte des barres d'erreur des points mesurés) en fonction du pH. Ces courbes de potentiel zêta réalisées à diverses concentrations en KCl ou $NaNO_3$ se croisent en un point isoélectrique variant respectivement en fonction du type d'électrolyte indifférent utilisé. Le point isoélectrique de la biotite, dans le cas de l'utilisation de KCl à diverses forces ionique se situe à pH < 3. Dans le cas d'utilisation de $NaNO_3$ à divers forces ioniques, il se situe à pH < 3.

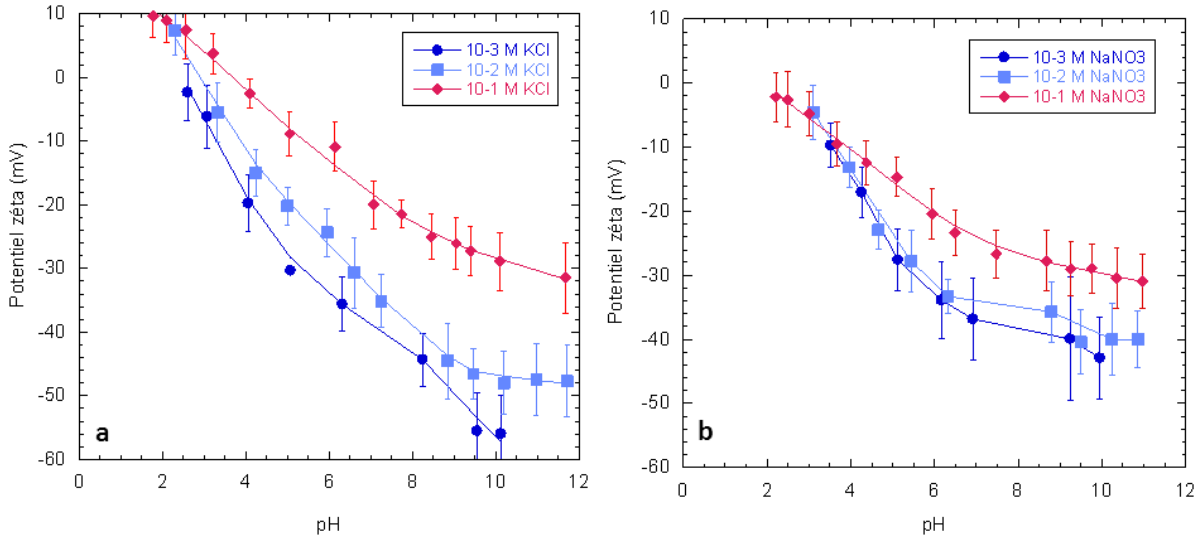


Figure 5-7 - Evolution du potentiel zêta de la surface de la biotite en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

Le point isoélectrique de la biotite reste à un pH < 3 lors de l'utilisation de $NaNO_3$ et KCl. De même que pour la biotite et l'ensemble des autres minéraux étudiés précédemment, les mêmes remarques peuvent être émise quant à l'influence de la force ionique des électrolytes indifférents sur le potentiel zêta et du type d'électrolyte utilisé. Les explications émises auparavant concernant cette influence pourraient être également émise pour ce minéral.

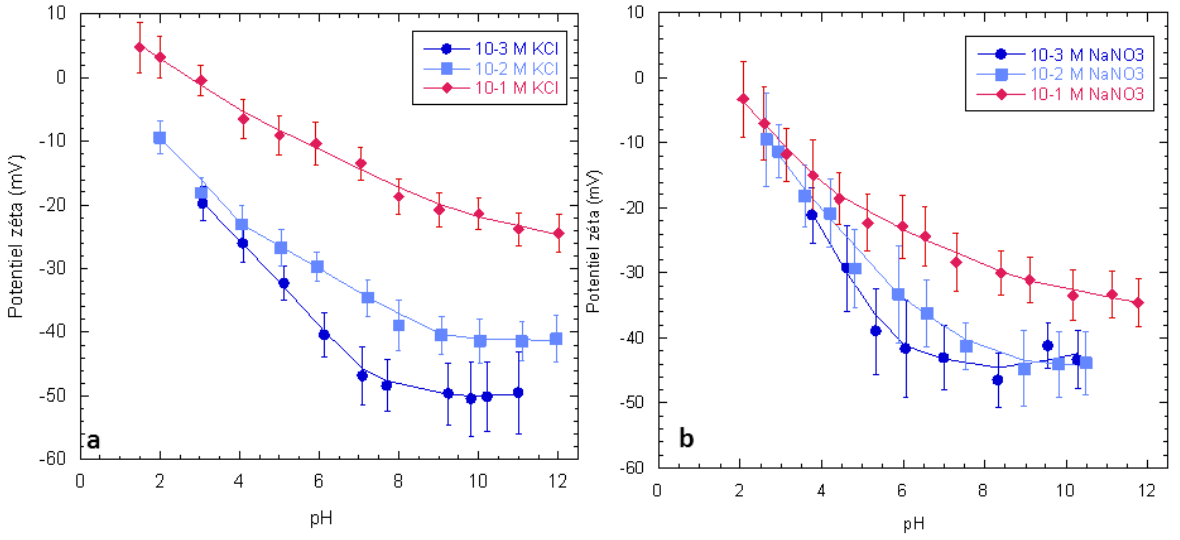


Figure 5-8 - Evolution du potentiel zêta de la surface de la muscovite en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

Les points isoélectriques de la muscovite selon KCl ou $NaNO_3$ utilisés sont situés à pH < 2,5. Le point isoélectrique ne varie pas en fonction de l'électrolyte indifférent utilisé. Selon Nishimura et al. (1992), Rao et al. (1996), Rath et Subramanian (1997), Nosrati et al., 2012, et Xu et al. (2013), le point isoélectrique de la biotite et de la muscovite se trouve aux alentours

de pH 2-3 suivant le type d'électrolyte indifférents utilisés. Les résultats obtenus dans cette étude corroborent bien avec les résultats obtenus précédemment.

Le potentiel zêta de la palygorskite présente les mêmes influences concernant le type d'électrolyte indifférent utilisé ou le type de force ionique utilisée (cf. **Figures 5-9a et b**).

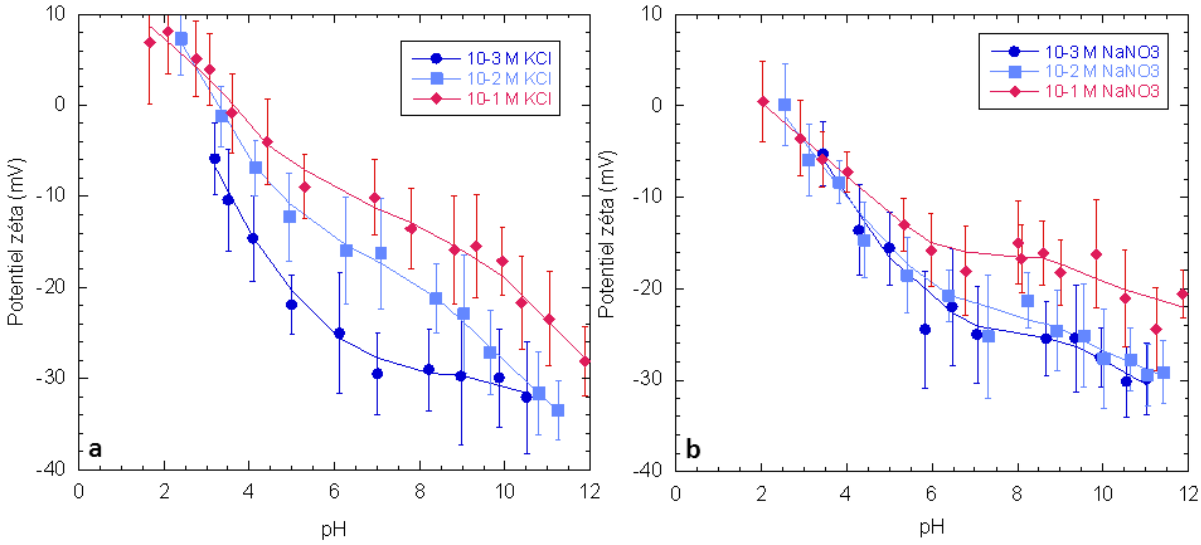


Figure 5-9 - Evolution du potentiel zêta de la surface de la palygorskite en fonction du pH et du type d'électrolytes a. KCl, b. $NaNO_3$.

Le potentiel zêta de la palygorskite décroit en fonction de l'augmentation du pH selon une droite quasi-linéaire. Dans le cas de l'utilisation de KCl et de $NaNO_3$, le point isoélectrique se situe à pH < 3,5. Les valeurs de point isoélectrique corroborent bien avec les points isoélectriques trouvés par (Mangalhães Baltar et al., 2009). Ils ont étudiés trois palygorskites comportant des substitutions isomorphiques différentes. Elles proviennent de deux mines différentes au Brésil, Boa Vista et São Pedro. Les points isoélectriques de ces dernières se trouvent à pH 2,6, 3,7 et 3,3. Les différences des pH des points isoélectriques sont expliquées par les différentes substitutions isomorphiques au sein des palygorskites. En effet, dans le cas de substitution du zinc par du chrome, il a été démontré par Balachandran et al. (1987), que le point isoélectrique se situe à un pH plus acide que pour un minéral ne comportant pas de substitution isomorphique de ce type.

Dans le cas de la mesure du point isoélectrique des tectosilicates en fonction du type d'électrolytes utilisés, ce dernier ne varie pas. Ce n'est pas le cas pour la biotite et la muscovite. Une hypothèse pourrait être émise quant à cette variation. En effet, la structure cristalline des phyllosilicates est une structure en feuillet laquelle se charge négativement dans un milieu aqueux sur les faces latérales de ces minéraux après départ des cations interfoliaires de ces minéraux. L'intéraction de ces électrolytes sur la surface de ces minéraux au niveau des faces latérales diffèrent par leurs propriétés intrinsèques telles que la taille de ces derniers et la structure cristallographique de ces derniers. Des études approfondies de ces phénomènes

devraient être réalisées pour comprendre cette variation non visible concernant les tectosilicates et l'apatite.

5.5.3. Séparation des silicates et dissolution de la palygorskite

En termes de séparation des silicates en globalité, la charge globale de surface de ces derniers est négative à partir de pH < 2 pour les tectosilicates et pH < 3,5 pour les phyllosilicates. En théorie, il serait possible de réaliser une séparation des tectosilicates des phyllosilicates pour des pH inférieurs à 3,5 à l'aide de collecteur cationiques. Cependant, la palygorskite est une argile TOT, connue pour se dissoudre et relâcher en solution des ions silicium, aluminium et magnésium (Singer et Norrish, 1974 ; Neaman et Singer, 2000, 2004) lesquels peuvent par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation à la surface minérale, changer les propriétés de surface des minéraux.

Une étude de la dissolution de la palygorskite a été réalisée à divers pH en déterminant la concentration en ion Mg^{2+} des solutions aqueuses après dissolution de la palygorskite. Cette étude a été réalisée selon le protocole expérimental reporté en **Chapitre 3**.

La **Figure 5-10** montre les divers taux de concentration des ions Mg^{2+} provenant de la dissolution de la palygorskite en fonction du pH et de la force ionique.

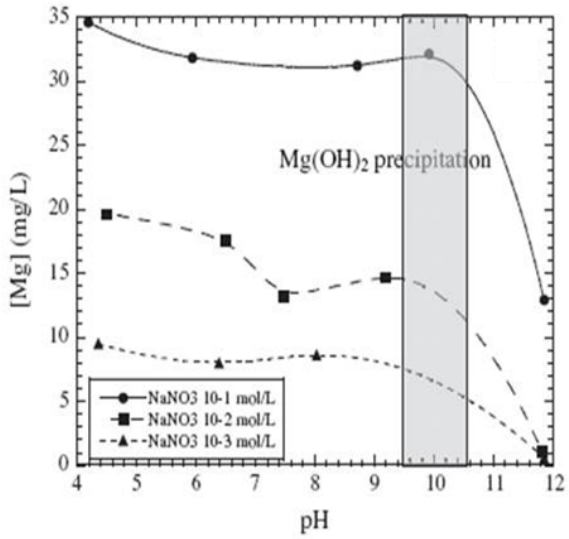


Figure 5-10 – [Mg^{2+}] provenant de la dissolution de la palygorskite (+20-100µm) en fonction du pH et de différentes forces ioniques de $NaNO_3$.

Les études de dissolution de la palygorskite montrent que les taux d'ions magnésium provenant de la dissolution de cette argile est également fonction de la force ionique. Si la force ionique augmente de cent fois, la solubilité de la palygorskite augmente de trois fois (cf. **Figure 5-10**).

Dans la gamme de pH comprise entre 4 et 10, Mg^{2+} est l'espèce ionique majoritaire provenant de la dissolution de la palygorskite. Il a été mis en évidence que les ions Si^{4+}

peuvent provenir de la dissolution de la palygorskite. En solution, le groupement $Si(OH)_4$ précipite sur les surfaces minérales de façon non sélective sous forme de SiO_2 au pH 5,5. La formation de ce précipité dépend de la concentration en ion Si^{4+} provenant de la dissolution des silicates (Calas et al. 1969). De même, le pH de précipitation de la brucite ($Mg(OH)_2$) dépend de la concentration en ions Mg^{2+}. L'intervalle optimum du pH de précipitation de la brucite est compris entre 9,6 et 10,5 (El-Salmawy et al., 1993 ; Pokrovsky and Schott, 2002).

Ces deux intervalles de pH doivent être pris en compte en plus du potentiel zêta des minéraux étudiés pour le choix du pH dans la séparation des minéraux en présence par flottation et de même, pour l'interprétation des résultats obtenus en flottation soit des minéraux purs mais surtout lors des essais effectués sur minerai. Pour éviter toute précipitation de brucite ou de silice amorphe sur la surface des minéraux, et la dissolution de la palygorskite mais également des minéraux du calcium comme la calcite et le gypse, induisant des changements des propriétés superficielles propres de chaque minéraux que l'on souhaite séparer, le pH de flottation des essais devra se situer à un pH proche de la neutralité.

5.5.4. Différences de valeur absolue de charge globale de surface entre tectosilicates et phyllosilicates.

Les **Figures 5-11a et b, 5-12a et b** montrent les potentiels zêtas de l'ensemble des silicates étudiés en utilisant KCl et $NaNO_3$ à 10^{-1} M en fonction du pH.

Indépendamment de l'influence du type d'électrolyte indifférent utilisé pour la mesure du potentiel zêta des silicates, il apparait clairement, que la charge globale de surface des phyllosilicates est moins négative que celle des tectosilicates. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les phyllosilicates ne comportent des charges négatives à leur surface que sur leurs faces latérales du fait de leur configuration cristallographique (cf. **Chapitres 1 et 2**). De ce fait, le nombre de sites à leur surface est moindre en proportion par rapport aux surfaces des tectosilicates.

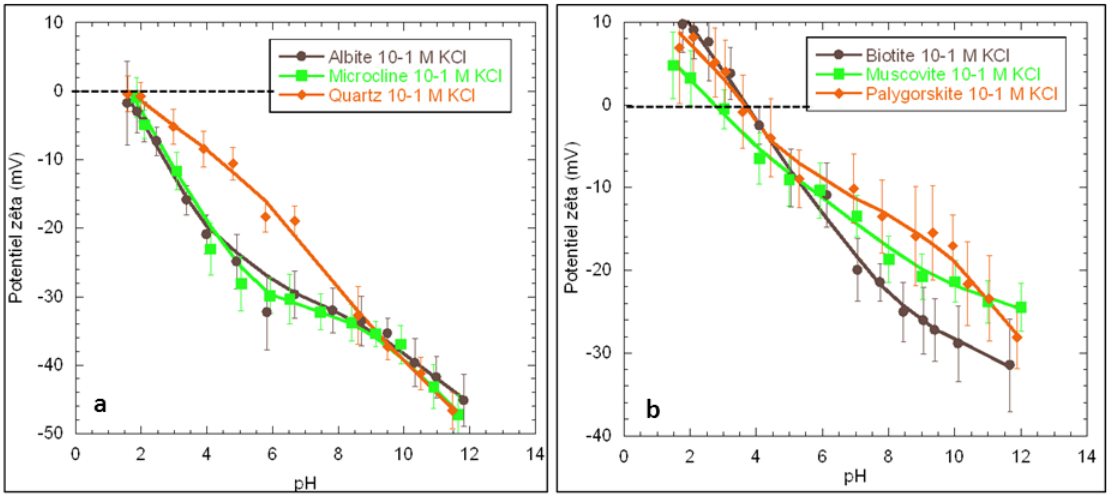


Figure 5-11 - Potentiel zêta du quartz, albite et microcline (a), de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite (b) dans 10^{-1} M de KCl en fonction du pH.

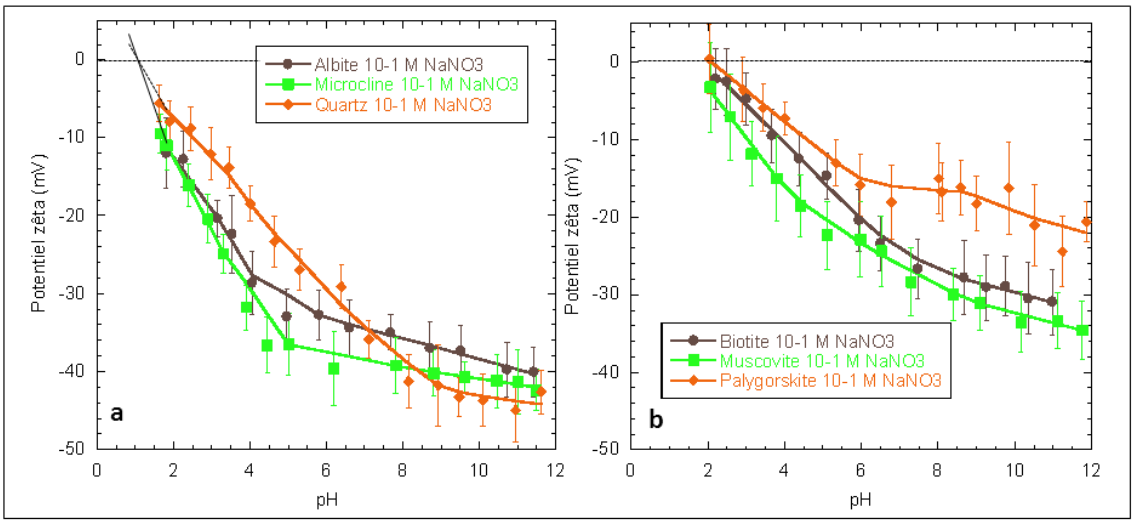


Figure 5-12 – Potentiel zêta du quartz, albite et microcline (a), de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite (b) dans 10^{-1} M de $NaNO_3$ en fonction du pH.

En terme de séparation minérale, outre les différences de point isoélectrique évoquée précédemment, cette différence en valeur absolue du potentiel zêta des tectosilicates et phyllosilicates pour des pH proches de la neutralité à basique pourrait être une ouverture pour la séparation différentielle de ces minéraux. Des essais de flottation à ces pH devraient être réalisés sur minéraux purs ainsi que sur le minerai pour confirmer cette hypothèse.

5.6. RESUME DES RESULTATS

- **PIE des minéraux étudiés :**

minéral	PIE	
électrolytes indifférents	KCl	$NaNO_3$
carbonato-fluoro apatite	pH 2-3	pH < 2
quartz	pH < 2	
albite	pH < 2	
microcline	pH < 2	
biotite	pH < 3	
muscovite	pH < 2,5	
palygorskite	pH < 3,5	

- **Signe du potentiel zêta des minéraux étudiés :**
  Le potentiel zêta de l'ensemble des minéraux étudiés est négatif pour des pH > PIE ou PCN et positif pour des pH < PIE ou PCN

- **Valeur absolue du potentiel zêta des silicates à force ionique constante :**
  La valeur absolue du potentiel zêta des phyllosilicates est moins importante que celle des tectosilicates pour des pH proches de la neutralité.

- **Influence sur le potentiel zêta des électrolytes indifférents, KCl et $NaNO_3$:**
  Avec l'utilisation de $NaNO_3$ comparée à KCl, l'ensemble des potentiels zêtas sont plus négatifs
  → **Hypothèse émise et vérifiée par divers auteurs** : L'épaisseur de la double couche électrique est plus compressée avec KCl que $NaNO_3$, engendrant un potentiel zêta moins négatif avec KCl (cf. **Equation V-19**).

5.7. CONCLUSION

La **Figure 5-13** représente schématiquement les potentiels zêtas et les PIE et PCN de l'ensemble des minéraux étudiés. Trois types de séparation apparaissent et sont tirées de cette étude de propriétés électrocinétiques des minéraux étudiés :

- La séparation minéraux du calcium – silicates pour des pH inférieurs au PIE de la carbonato-fluoro apatite lesquels se situent entre pH 3-4 et pH 2-3 respectivement. Cette séparation pourrait se réaliser en utilisant un collecteur cationique ou anionique suivant le type de minéral souhaitable à flotter. Cependant, compte tenu du fait que ce pH est acide, les minéraux du calcium ainsi que la palygorskite auront une plus forte tendance à se dissoudre dans cette gamme de pH amenant au changement de propriétés de surface des minéraux comme explicité ci-avant et dans le **Chapitre 2**, il n'est pas préférable de mener des essais de flottation dans cette gamme de pH.

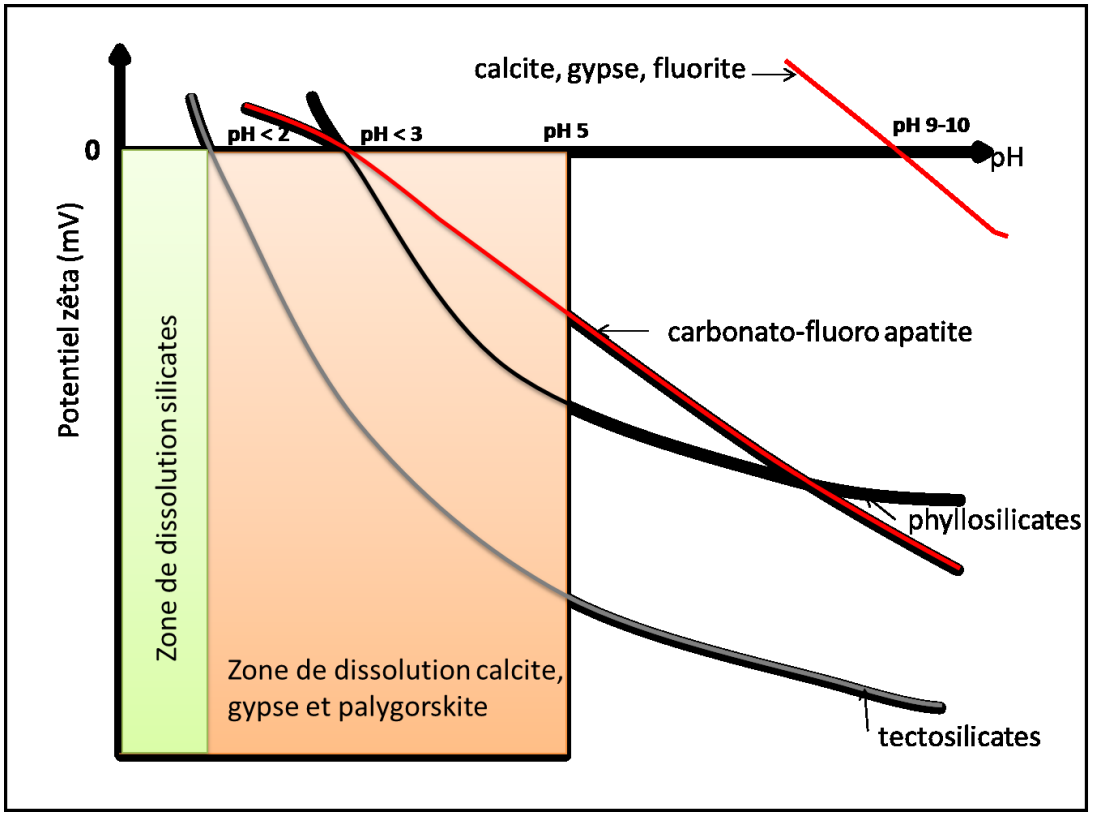


Figure 5-13 –Représentation schématique des potentiels zêtas des minéraux du calcium et des silicates tirés de la littérature et de cette étude pour une concentration en électrolytes indifférents de 10^{-1} M.

- La séparation tecto-phyllosilicates pour des pH proches de la neutralité. Cette dernière est une supposition, elle ne devrait être possible qu'avec une combinaison de collecteur accentuant pour l'un des types des minéraux à séparer les propriétés d'hydrophobation des surfaces. Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée lors d'essais de flottation réalisés sur minéraux purs et minerai en utilisant divers types de collecteurs cationiques à longue chaine

carbonées ayant des affinités avec les silicates différents suivant leur formule chimique (amines primaires, monoétheramines ou monoétherdiamine – **Chapitre 2**)

- La séparation entre carbonato-fluoro apatite et silicates – minéraux du calcium pour une gamme de pH proche de la neutralité entre 7 et 8. Des essais de flottation vont être réalisés afin de confirmer la faisabilité de cette séparation en utilisant des collecteurs soit cationiques, soit anioniques, soit une combinaison de collecteur ionique et non ionique. Une réserve est émise cependant quant à la séparation des minéraux du calcium des silicates en utilisant des collecteurs cationiques. Malgré le potentiel zêta positif de ces derniers, les sites chargés à leur surface, peuvent être positifs mais également négatifs. L'adsorption suffisamment importante de collecteurs cationiques sur les sites négatifs des surfaces des minéraux calciques pourra-t-elle permettre une hydrophobation suffisante des surfaces minérales des minéraux du calcium et permettre leur flottation ? Ce raisonnement est identique pour la carbonato-fluoro apatite ou l'ensemble des minéraux silicatés lors de l'utilisation de collecteurs anioniques. Des essais de flottation sur minéraux purs et également sur le minerai viendront conformer ou infirmer cette hypothèse.

L'effet de l'utilisation d'électrolyte indifférents sur la valeur du potentiel zêta et par la même, sur le point isoélectrique a été mis en évidence dans cette étude. En fonction du type de cations ou d'anions utilisé, le potentiel zêta devient plus négatif du fait que la double couche électrique devrait être moins compactée dans le cas de l'utilisation d'ions plus volumineux (par effet d'encombrement stérique). Dans le but de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de continuer cette étude dans ce sens en utilisant un anion plus volumineux que NO_3^-. Les effets de valence des anions pourraient être également étudiés.

Ces effets pourraient être également remarqués lors de l'utilisation de divers réactifs organiques dont les têtes polaires ont une taille différente et donc un encombrement stérique différent. Ceci est une perspective de ce travail.

Chapitre 6

Etude de flottabilité des minéraux purs, recherche de séparation sélective entre silicates/minéraux du calcium

6.1. Séparation sélective de la palygorskite des silicates et minéraux du calcium par flottation

6.2. Etude de séparation des minéraux du calcium entre eux et des silicates

6.3. Résumé des résultats

6.4. Conclusion

6. ETUDE DE FLOTTABILITE DES MINERAUX PURS, RECHERCHE DE SEPARATION SELECTIVE ENTRE SILICATES/MINERAUX DU CALCIUM

Dans ce chapitre, la flottabilité des minéraux purs est étudiée à l'aide de divers types de collecteurs. Pour se faire, les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique de laboratoire de 180 mL selon le protocole expérimental reporté en **Chapitre 3**.

Les divers types de séparations possibles explicitées au **Chapitre 5** sont étudiés, surtout celle à pH 8. Cependant, des essais de flottation ont été également réalisés pour des pH acides ou basiques afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises au **Chapitre 5**.

6.1. SEPARATION SELECTIVE DE LA PALYGORSKITE DES SILICATES ET MINERAUX DU CALCIUM PAR FLOTTATION

Du fait du point isoélectrique des silicates et des minéraux du calcium, et des propriétés minérales dont la dissolution de ces minéraux (cf. **Chapitres 2 et 5**), la séparation de la palygorskite des silicates et des minéraux du calcium pourrait être envisagée à un pH proche de la neutralité. En effet, pour un pH compris entre 7,5 et 8, la charge globale de surface des silicates est négative avec une valeur absolue plus faible pour les phyllosilicates (dont la palygorskite). Celle de la calcite, du gypse et de la fluorite est positive à ce pH (Moulin et Roques, 2003 ; Hu et Xu, 2003 ; Sposito, 1984 ; Choi, 1963 ; Rao, 1968 ; Miller et Hiskey, 1972 ; Marinakis et Shergold, 1985). Concernant la carbonato-fluoro apatite, cette charge est négative. Il serait tout à fait possible de penser d'effectuer une séparation des silicates et carbonato-fluoro apatite des minéraux du calcium en utilisant des collecteurs cationiques ou anioniques. Cependant, suivant les résultats de flottation reportés ci-après, d'autres paramètres jouent sur la flottabilité de ces minéraux. Ces derniers sont explicités dans les paragraphes suivants.

Il a été mis en évidence que le mélange de réactifs que ce soit de types ioniques/ioniques ou ioniques/non ioniques permet de diminuer la consommation du réactif de flottation principal et aussi, d'augmenter les rendements de flottation des minéraux (cf. **Chapitres 1 et 2**). Les effets synergiques d'un mélange de réactif cationique et non ionique ou de réactif anionique et non ionique ont été également étudiés en termes de flottabilité mais également en termes d'adsorption (cf. **Chapitre 7**).

6.1.1. Flottation cationique et effet synergique des réactifs

6.1.1.1. Les tectosilicates et phyllosilicates

Les essais de flottation sur minéraux purs ont été réalisés sur la fraction -100+20 µm. Les courbes de flottation des minéraux silicatés et des minéraux du calcium sont reportées en **Figures 6-1a et b, 6-2a et b et 6-3a et b** suivant le type de collecteur cationique tel que Cataflot CSO, PX4815 ou PX4817 employé seul ou avec un réactif non ionique PX4826.

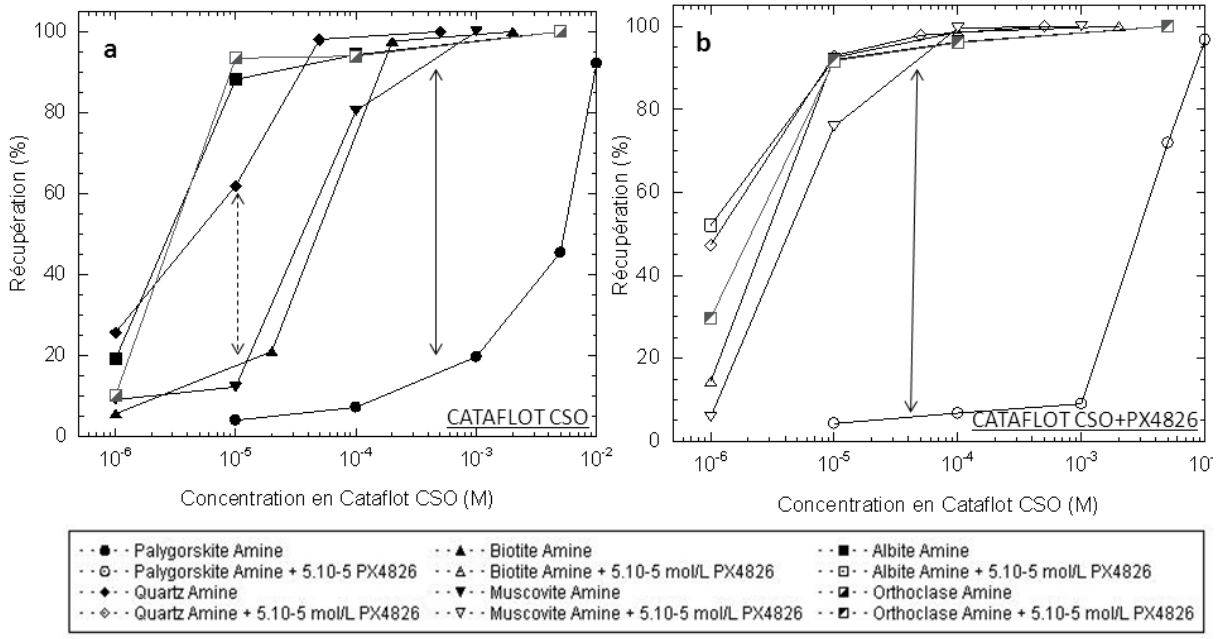


Figure 6-1 - Taux de récupération du quartz, du microcline, de l'albite, de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite par flottation à pH 8 à l'aide de Cataflot CSO seul (a) ou avec un réactif non ionique PX4826 (b).

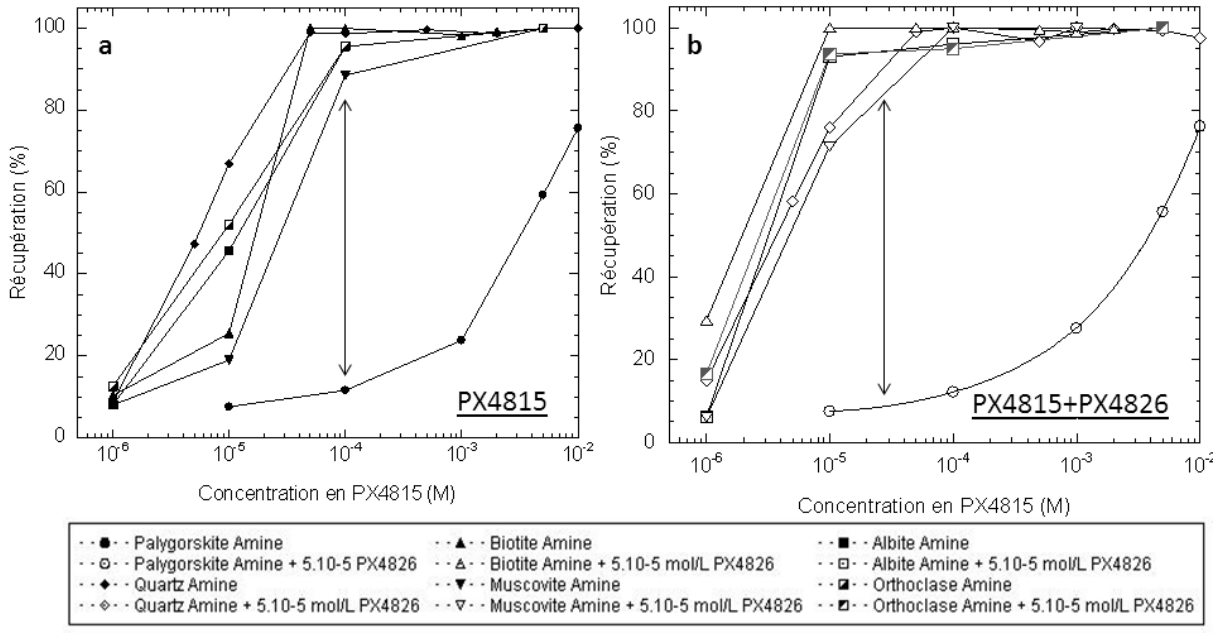


Figure 6-2 - Taux de récupération du quartz, du microcline, de l'albite, de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite par flottation à pH 8 à l'aide de PX4815 seul (a) ou avec un réactif non ionique PX4826 (b).

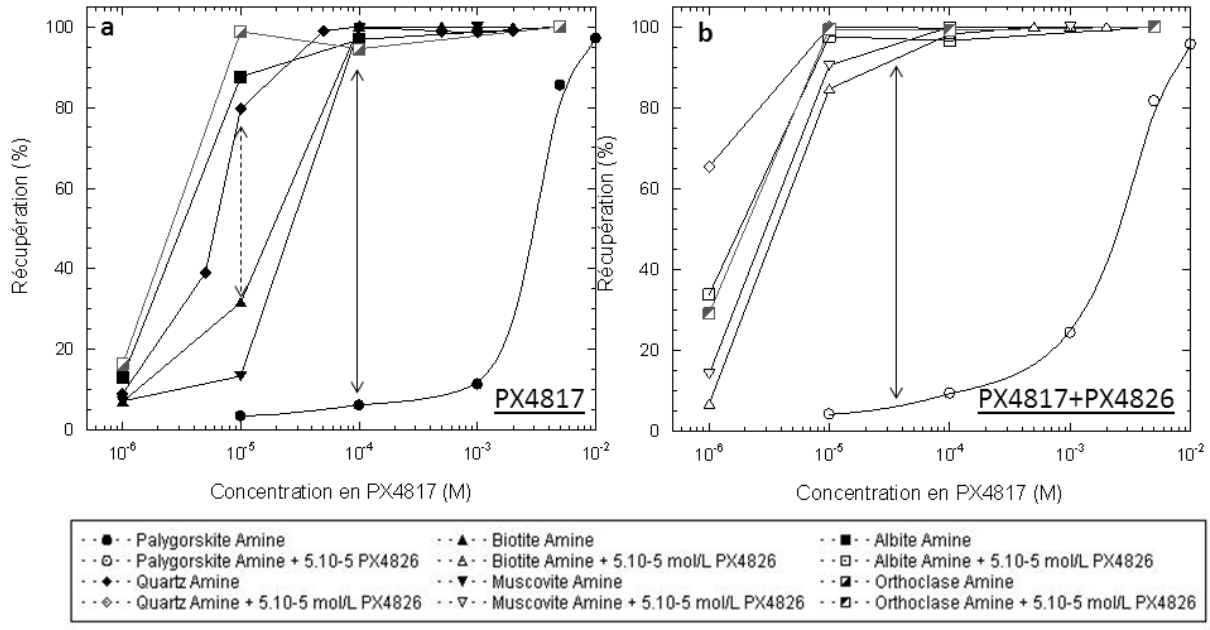


Figure 6-3 - Taux de récupération du quartz, du microcline, de l'albite, de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite par flottation à pH 8 à l'aide de PX4817 seul (a) ou avec un réactif non ionique PX4826 (b).

D'après ce qui a été reporté en **Chapitre 1**, il y a très peu de littérature concernant la flottation sélective de la palygorskite en présence d'autres silicates. Seulement, des études d'adsorption de réactifs cationiques ou anioniques ont été menées sur la palygorskite et la sépiolite (argile ayant une structure similaire à celle de la palygorskite) (Shuali et al., 1989 ; Sabah et al., 2002).

Selon Filippov et al. (2010b), l'adsorption des étheramines ou étherdiamine augmente l'hydrophobie de surface des silicates. La force d'adhésion entre les particules et les bulles augmente avec le dosage des étherdiamines. Pour un pH 8, les amines s'adsorbent par intéraction électrostatique avec les groupements négatifs de la surface des silicates (cf. **Chapitre 2**). La performance des éthermonoamines ou des étherdiamines concernant la flottation du quartz dépend de la taille des particules minérales. En effet, Viera et Peres (2007) démontrent que les éthermonoamines sont les réactifs les plus efficaces pour des particules fines de quartz ayant une taille comprise entre 38 et 74 µm mais que les étherdiamines sont de meilleurs réactifs pour des particules de quartz de taille moyenne à grande (comprise entre 74 et 150 µm et 150 et 297 µm). Ces différences entre amines primaires et étheramines peuvent être expliquées par la présence de la fonction éther dans la chaine carbonée, chaine aliphatique ou alkyl. Une explication plus détaillée de l'influence des substitutions du carbone par un atome d'oxygène permettant de former la fonction éther dans la chaine carbonée est expliquée en détails dans le **Chapitre 2**.

Dans la calcrète du minerai de Trekkopje, broyée à -200 µm, 45 % de la carnotite est associée aux amas de palygorskite. Il serait alors intéressant de séparer les amas de palygorskite de l'ensemble des minéraux de gangue. De plus, les micas, comme la biotite et la muscovite sont des minéraux connus pour former des gels visqueux lors d'une lixiviation

acide pour un pH inférieur à 1 (Haque et Lalibete, 1987 ; Bodas, 1996 ; Macnaughton et al., 2000 ; Nosrati et al., 2009 ; Tan et al., 2009 ; Nosrati et al., 2011 ; Nosrati et al., 2012).

De ce fait, les amines primaires, les éthermonoamines et étherdiamines ont été étudiées pour établir le réactif le plus économiquement viable pour séparer la palygorskite des silicates ou séparer les silicates entre eux. Ces séparations minérales permettraient de concentrer la carnotite insérée principalement dans les amas de palygorskite pour un broyage de la calcrète à -200 µm ou de diminuer de façon importante le tonnage du minerai permettant hypothétiquement d'abaisser la consommation en réactif hydrométallurgique. Une étude de la flottabilité des minéraux du calcium en présence de ces réactifs cationiques de flottation a été également réalisée pour conclure sur la possibilité de séparer ces derniers de la palygorskite et/ou des silicates. Les résultats sont reportés en **Paragraphe 6.1.1.2.**

De plus, le comportement de l'ensemble des minéraux constituant la gangue de la calcrète de Trekkopje, étude réalisée sur minéraux purs, a été considérée en utilisant un mélange de ces amines avec un réactif non ionique PX4826 (isoalcool) puisqu'il a été reporté par de nombreux auteurs que les tectosilicates présentent de meilleurs résultats de flottation en utilisant un mélange de réactif cationique (amine) et non ionique type alcool à longue chaîne alkyl (Vidyadhar et al., 2002a, 2002b et 2002c ; Filippov et al., 2010a,b ; Filippov, 2011).

Les Figures **6-1a, 6-2a et 6-3a** montrent la flottation des silicates à l'aide de Cataflot CSO (amine primaire), PX4815 (monoétheramine) et PX4817 (monoétherdiamine) utilisés seuls alors que les **Figures 6-1b, 6-2b et 6-3b** relatent les effets de mélanges de réactifs sur la flottation de ces derniers.

Une séparation sélective des silicates de la palygorskite est réalisée à l'aide de Cataflot CSO et également avec les autres types d'amines. De plus, une séparation sélective est remarquée entre les phyllosilicates et les tectosilicates en utilisant 10^{-5} M d'amine primaire (Cataflot CSO) à pH 8.

Selon Rao et al. (1991), la flottation des micas (biotite et muscovite) n'est pas possible pour des pH se situant au-dessus de pH 3,5 en utilisant de la dodécylamine pour des tailles de particules d'environ 150 µm. Une séparation sélective entre les deux micas n'a été obtenue que pour des pH en-dessous de 3. La séparation de la muscovite et de la biotite a été mise en évidence en utilisant un mélange de collecteur cationique et anionique (oléate de sodium) à pH 10,2. Cependant, selon Rao et al. (1995) et Rao et Forssberg (1997), 70 % de la muscovite et 22,5 % de la biotite sont flottées à pH 7,5 avec 1.10^{-5} M d'amine primaire. Ces tests de flottation ont été réalisés en tube Hallimond et la taille des particules était comprise entre 5 et 75 µm. Les résultats de flottation obtenus ici, montrent que seulement 10 % de la muscovite et de la biotite sont flottées à pH 8 avec 1.10^{-5} M d'amine primaire dans une cellule de flottation mécanique MINIMET. La morphologie de la muscovite et de la biotite (-100+20 µm) utilisées dans ce travail, peut expliquer les taux de récupération faibles par flottation sous

des conditions hydrodynamiques turbulentes dans une cellule de flottation mécanique comparées à celles obtenues par Rao et al. (1995) dans un tube Hallimond. Les conditions hydrodynamiques de flottation entre ces deux études ne sont pas identiques et peuvent expliquer les différences de résultats obtenus de par les différences des mécanismes d'attachements et de détachements entre les bulles et les particules dans les deux types de cellules de flottation.

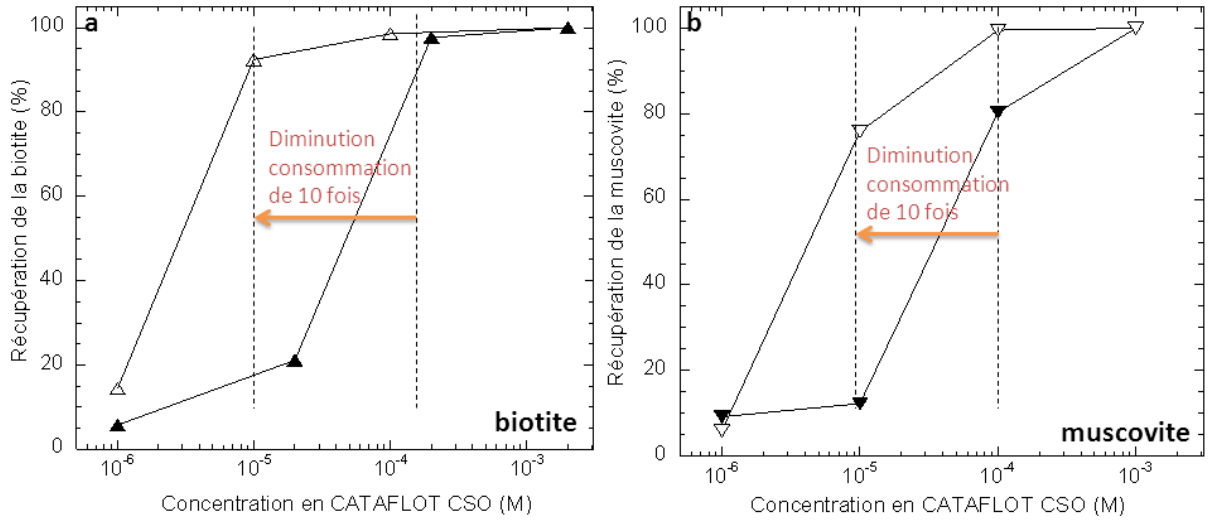


Figure 6-4 – Flottation de la biotite (a) et de la muscovite (b) avec le Cataflot CSO seul (puces en gras) et en présence (puces vides) de PX4826 (5.10^{-5} M) à pH 8.

L'hypothèse émise en **Chapitre 5** concernant la possibilité de séparer les phyllosilicates des silicates pour un pH proche de la neutralité est confirmée. La charge globale de surface de ces deux types de minéraux est négative mais comporte des valeurs absolues différentes expliquant peut être l'adsorption différentielle des collecteurs cationiques à la surface de ces minéraux et de même, l'hydrophobie différentielle des surfaces minérales des tectosilicates et phyllosilicates pour une concentration de 10^{-5} M de Cataflot CSO à pH8 (cf. **Figure 6-1a et b**).

De plus, il est clair selon les **Figures 6-4a et b**, que la présence d'un réactif non ionique augmente les taux de récupération de la biotite et de la muscovite en utilisant le Cataflot CSO. En effet, la concentration en amine primaire pour obtenir un rendement de flottation de 95 % de la biotite ou de la muscovite décroit de façon significative de 8 à 10 fois, en présence de réactif non ionique. Cette diminution de consommation est également remarquée pour l'ensemble des autres silicates excepté pour la palygorskite. La raison émise pour obtention de meilleurs résultats de flottation avec le mélange amine-alcool est attribué à la formation de couches de collecteur plus compacte sur la surface des silicates.

L'augmentation de la sélectivité entre les phyllosilicates et les tectosilicates est moins prononcée en utilisant les étheramines comme collecteur (cf. **Figure 6-2a**) en comparaison du Cataflot CSO (cf. **Figure 6-1a**). Selon les **Figures 6-2b et 6-3b**, les taux de récupération des

silicates par flottation sont quasi-identiques en utilisant des éthermonoamines (PX4815) et les étherdiamines (PX4817) en présence de réactif non ionique. Puisque ces derniers réactifs sont plus couteux, il serait plus économique d'utiliser les amines primaires constituant le Cataflot CSO.

En termes de concentration de réactifs et de pH, la séparation des silicates de la palygorskite est possible à pH 8 en utilisant 5.10^{-5} M de Cataflot CSO et 5.10^{-5} M de PX4826. Les taux de récupération des silicates est approximativement de 95 % alors que celui de la palygorskite est de 5 % dans ces conditions de flottation. La porosité de ce minéral détermine le comportement d'adsorption du réactif de flottation et par là même sa consommation. En effet, la surface spécifique de cette argile a été estimée à 217 m^2/g alors que celle des autres silicates est comprise entre 0,4 et 2 m^2/g (cf. **Tableau 6-1**). De ce fait, nous pouvons expliquer de par la porosité grande de la palygorskite, son taux de récupération très faible comparé à ceux des autres silicates.

	Quartz	Microcline	Albite	Biotite	Muscovite	Palygorskite
Surface spécifique BET (m^2/g)	0,4 ± 0,4	x	x	1,2 ± 0,4	1,9 ± 0,4	217,3 ± 0,2

Tableau 6-1 – Surface spécifique BET en m^2/g des silicates (-100+20 µm)

Les mécanismes d'adsorption d'un mélange de réactif cationique et de réactif non ionique sur les micas ne sont pas bien connu actuellement. Cependant, ce mécanisme pourrait être similaire à l'adsorption d'amine-alcool sur les amphiboles comme celui reporté par Filippov et al. (2010b). Des études d'adsorption de ces mélanges ont été réalisées dans cette étude et les résultats sont reportés en **Chapitre 7** permettant de confirmer l'hypothèse du rôle du réactif non ionique, pour former une couche plus compacte de réactif ainsi permettant une meilleure hydrophobie de surface de ces minéraux.

6.1.1.2. Les minéraux du calcium

Dans le minerai de Trekkopje, les minéraux du calcium tels que la calcite, le gypse (minéraux les plus importants en proportion), la fluorite et l'apatite sont présents en tant que minéraux de gangue (cf. **Chapitre 4**). La calcite peut être associée à 5 % de la totalité de la carnotite pour un broyage de la calcrète à -1 mm (cf. **Chapitre 4**). Ceci ne conditionne pas réellement la volonté de séparer les minéraux du calcium des silicates. En effet, la calcite comme le gypse sont de grands consommateurs de réactifs dans le cas d'une lixiviation acide. Du fait de leur présence, la lixiviation alcaline pourrait être le procédé hydrométallurgique employé pour valoriser l'uranium. Cependant, lors de lixiviation alcaline, les minéraux silicatés sont de grands consommateurs de réactif tels que Na_2CO_3 et se dissolvent difficilement, à part lors de conditions de lixiviation agressive (haute température et pression).

Si une séparation de ces minéraux des silicates (comportant la carnotite) est possible, la lixiviation acide, procédé hydrométallurgique moins couteux, pourrait être appliquée sur le concentré silicaté et de carnotite.

Les essais de flottation sur minéraux calciques purs ont été réalisés à l'aide de Cataflot CSO, PX4815 et PX4817 seuls ou en présence de réactif non ionique pour des concentrations pour chacun de 5.10^{-5} M.

De nombreux auteurs ont reportés la flottation des minéraux du calcium en utilisant des amines et de l'oléate de sodium (Hanna et Somasundaran, 1976). Selon le pH de la solution, plusieurs espèces du calcium sur la surface de la calcite existent. Basés sur des résultats d'expérience en électrocinétique et titration de surface, Pokrovsky et al. (2000) ont proposé la formation des espèces suivantes à la surface de ce minéral : $>CaOH_2^+$, $>CaCO_3^-$, $>CaHCO_3^0$, $>CO_3Ca^+$ à partir des sites primaires d'hydration $>CaOH^0$. Taggart et Arbiter (1944), ont considéré que l'adsorption des amines sur la surface de la calcite est le résultat d'un échange ionique, alors que Dobias et Spurny (1960) ont considéré que le mécanisme principal de l'adsorption de ces molécules cationiques organiques est représenté par de l'attraction électrostatique. Andersen et al. (1991) ont montré qu'à pH 9,8, les amines tendent à s'adsorber sur les sites négativement chargés de la surface de la calcite. Ils ont considéré que le mécanisme d'adsorption principal des amines sur la surface de la calcite est de type attraction électrostatique. A pH 8, les amines sont sous deux formes : une forme ionique (RNH_3^+ et $(RNH_3)^{2+}$) et sous forme moléculaire RNH_2 avec une domination de la forme ionique (cf. **Chapitre 2**). De plus, Van Capellen et al. (1993) ont prédit un modèle de la distribution des charges de surface de la calcite selon lequel la surface est composée d'une proportion quasi équivalente en $>CaOH_2^+$ et CO_3^{2-} dans les gammes de pH comprises entre 6,5 et 8,4. Selon Goujon et al. (1976), l'adsorption du chlorure de N-dodecylammonium sur la surface de la calcite est due à la formation d'une phase condensée de carbonate de N-dodecylammonium en deux dimensions à pH 8,3. De ce fait, l'adsorption de ces deux formes d'amine sur la surface de la calcite peut être considérée selon ces deux hypothèses énumérées ci-avant.

Il serait également plausible de penser que ces mécanismes d'adsorption des amines sur la surface de la calcite soient extensibles à la surface du gypse et de la fluorite et même de la carbonato-fluoro apatite, minéraux du calcium ayant des propriétés de surfaces quasi-similaires sauf concernant la charge globale de surface de la carbonato-fluoro apatite.

La **Figure 6-5 a et b** montre les taux de récupération de la calcite, du gypse, de la carbonato-fluoro apatite et de la fluorite avec du Cataflot CSO, PX4815 et PX4817 à 5.10^{-5} M seul ou en présence de réactif non ionique PX4826 (5.10^{-5} M).

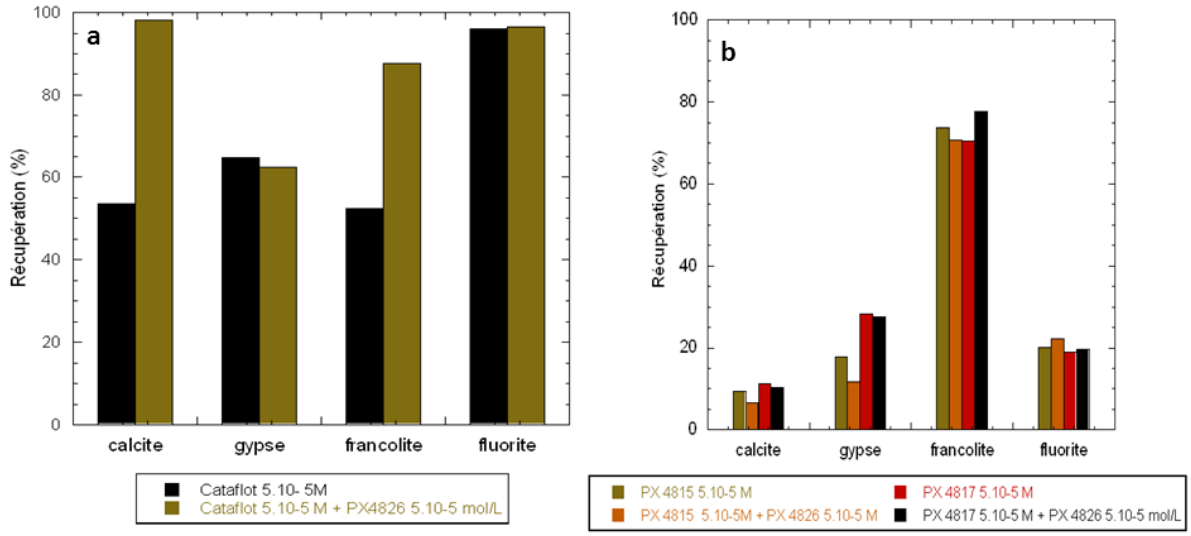


Figure 6-5 - Flottation des minéraux du calcium avec Cataflot CSO seul ou en présence de PX4826 (5.10^{-5} M) à pH 8 (a) ; Flottation des minéraux du calcium avec PX4815 ou PX4817 seul ou en présence de PX4826 (5.10^{-5} M) à pH 8 (b)

Le taux de récupération du gypse et de la fluorite (62 %) à l'aide de Cataflot CSO est identique en présence ou non de réactif non ionique. Cependant, les résultats montrent que l'utilisation d'un mélange de réactif augmente le taux de récupération de la calcite (de 55 % à 99 %) et celui de la carbonato-fluoro apatite (de 50 à 80 %).

Une séparation sélective entre la carbonato-fluoro apatite et l'ensemble des autres minéraux de calcium est déterminée en utilisant des éthermonoamines et des étherdiamines en présence ou non de réactif non ionique. L'effet de l'ajout de réactif non ionique sur les taux de récupération des minéraux du calcium n'est pas observé.

Selon la **Figure 6-5**, aucune séparation n'est possible entre les silicates et les minéraux du calcium en utilisant un mélange d'amine primaire et un isoalcool. Cependant, la séparation des silicates des minéraux du calcium excepté pour la carbonato-fluoro apatite a été démontrée en utilisant des étheramines et étherdiamines avec des molécules d'isoalcool. Les différences de rendement de flottation suivant le type de minéraux de calcium étudiés montre qu'en présence d'amine primaire, une adsorption de ces dernières est possible. Les deux paramètres importants entrant en jeu sont la dissolution et la densité de sites négatifs à la surface des minéraux du calcium. Ceci est discuté en **Paragraphe 6.2** lors de la flottation des minéraux du calcium en utilisant des réactifs anioniques.

6.1.1.3. L'influence du pH sur la flottabilité des minéraux purs

Malgré le fait que les résultats de potentiel zêta ont démontré que la zone de pH idéale pour réaliser une séparation sélective des phyllosilicates et des tectosilicates ou des minéraux du calcium et des silicates est située entre pH 7 et 8, des essais de flottation sur minéraux purs à l'aide de mélange de Cataflot ou PX4815 et PX4826 (5.10^{-5} M) ont été réalisés à différents pH compris entre 2 et 12. Les **Figures 6-6 et 6-7** montrent les résultats obtenus.

Il a été démontré que le potentiel zêta est un des paramètres important pour la flottation mais d'autres paramètres peuvent jouer un rôle sur la flottation comme le pH. En effet, comme il a été expliqué en **Chapitre 2**, les réactifs comme les surfaces des minéraux comportent une spéciation différente en fonction du pH. Et de ce fait, l'adsorption des réactifs sur les groupements chargés de la surface minérale peut se réaliser de façon différente. C'est pourquoi ces essais ont été réalisés afin de vérifier que le pH 8 est le pH optimum pour ces deux types de séparation.

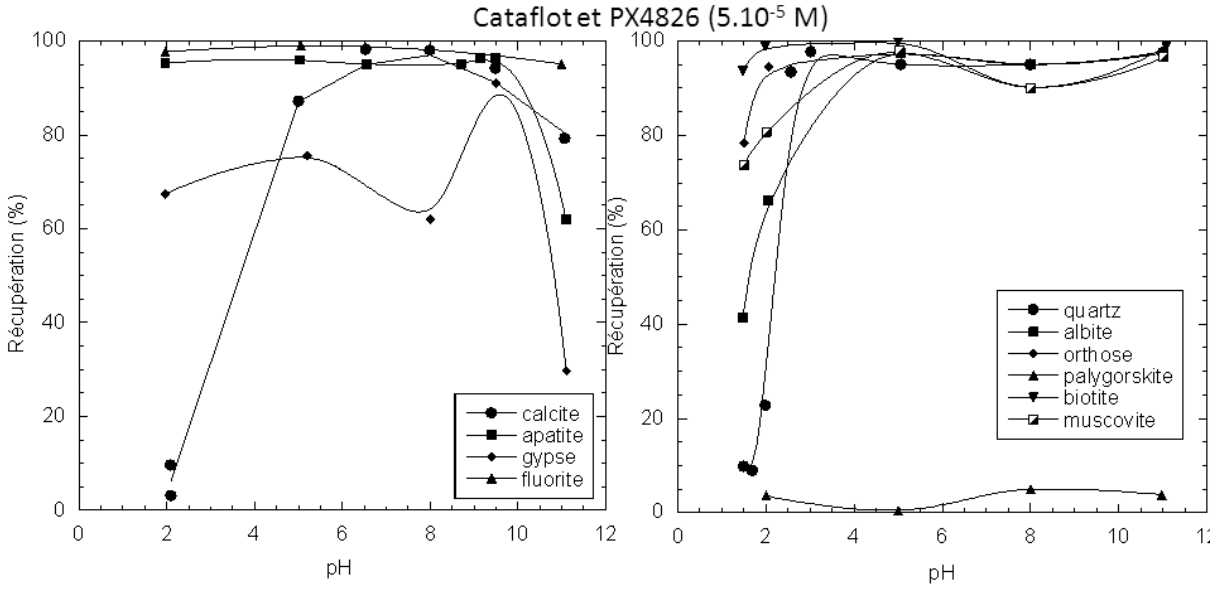


Figure 6-6 - Flottation des minéraux du calcium et des silicates à l'aide du Cataflot CSO et PX4826 (5.10^{-5} M) suivant le pH

Le pKa d'une amine primaire se situe au pH 10,5 environ suivant le type de molécule utilisée (cf. **Chapitre 2**). Le pKa de l'étheramine est abaissé du fait de la présence d'une fonction éther dans sa chaine hydrocarbonée. Au-delà de ce pH, la forme moléculaire de l'amine est majoritaire. En-dessous de ce pH, la forme ionique de l'amine est majoritaire.

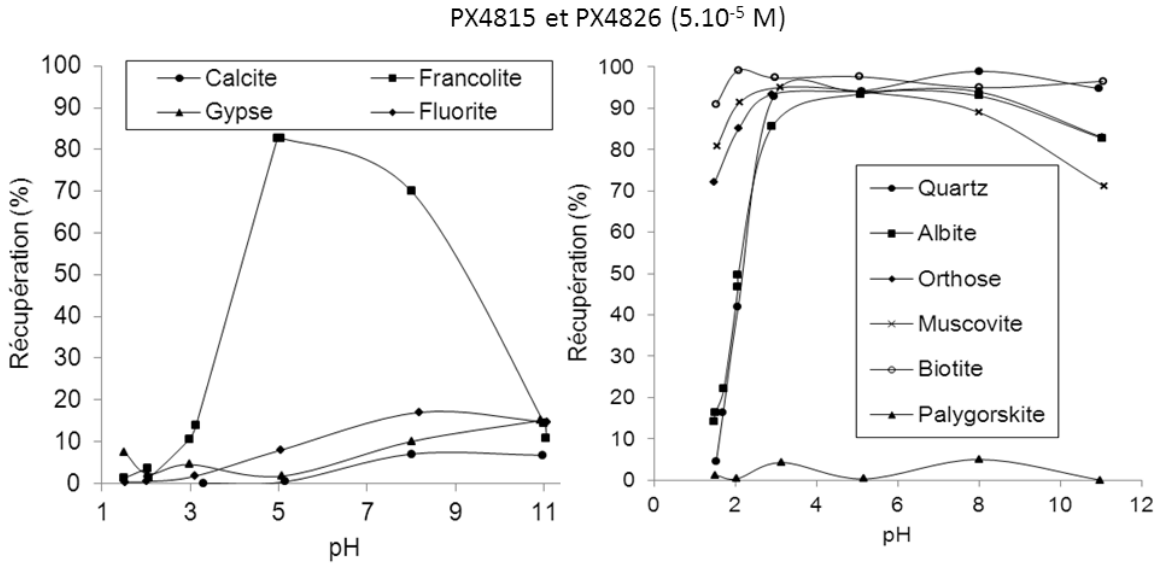


Figure 6-7 - Flottation des minéraux du calcium et des silicates à l'aide de PX4815 et PX4826 (5.10^{-5} M) suivant le pH

La flottabilité des silicates ne varient pas entre pH 3 et 10. L'adsorption des collecteurs cationiques n'est pas influencée par le changement de forme majoritaire des amines. Pour des pH inférieurs à 3, le rendement de flottation du quartz et de l'albite change. Le taux de récupération de ces deux minéraux est abaissé de façon conséquente pour des pH proches de 1,7-1,8. D'après les résultats de potentiel zêta de ces deux minéraux, le point isoélectrique des tectosilicates se situe à pH < 2. La diminution de rendement est alors due à la variation de la charge suivie d'une recharge avec la protonation de la surface minérale.

Les différences de flottabilité des tectosilicates à ces pH en présence d'un mélange d'amine et de réactif non ionique pourrait être expliqué par le fait que les collecteurs non ioniques s'adsorbent à la surface (coadsorption) du microcline et de l'albite permettant de former des couches de collecteurs plus compactes que sur la surface du quartz lequel ne comporte pas de groupements de type >Al-OH. L'adsorption de ces collecteurs non ioniques permettrait également d'augmenter l'adsorption des collecteurs cationiques sur les groupements de types >M-O^- (avec M – Si ou Al), présents en grande quantité sur la surface de ces minéraux pour des pH compris entre 1,5 et 2. Cette augmentation de l'adsorption des réactifs cationiques sur la surface des feldspaths peut être expliquée par la diminution des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des réactifs cationiques (Filippov, 2011). Vidyadhar et al. (2002a, b et c) ont mis en évidence ce phénomène par des études en spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier. Les études d'adsorption effectuées dans cette étude pourront confirmer ou non ces affirmations (cf. **Chapitre 7**).

La flottabilité des minéraux du calcium ne varie pas de façon prononcée entre pH 4 et 10 en utilisant un mélange de Cataflot CSO et PX4826 à 5.10^{-5} M pour chacun. Cependant, une variation de la réponse de flottation de la calcite pour un pH inférieur à 4 est remarquée ainsi que celle du gypse pour un pH supérieur à 10 (Perrin, 1965). La forme majoritaire de ces

amines pour un pH supérieur au pKa de ces dernières est la forme moléculaire. Il serait alors possible d'expliquer l'abaissement du rendement de flottation du gypse pour des pH supérieur à 10,5 du fait que les amines s'adsorbe difficilement sur la surface du gypse lequel à une charge globale de surface neutre comportant autant de charge positive que négative.

L'abaissement de la réponse de flottation de la calcite pour des pH inférieurs à 4 pourrait quant à elle, être expliqué par le fait que pour des pH inférieurs à 4, la calcite se dissout de façon conséquente. En effet, le taux de récupération global de ce minéral (poids de la calcite flottée et poids de ce minéral non flotté) est estimé à 40 %. Ceci explique le taux de récupération de la calcite flottée très bas pour des pH inférieurs à 4.

Concernant l'utilisation de mélange de monoétheramine et de réactif PX4826 à 5.10^{-5} M pour chacun, la flottabilité du gypse, de la calcite et de la fluorite ne varie pas en fonction du pH. Ces minéraux ne flottent pas. Cependant, celle de la carbonato-fluoro apatite varie pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 9. Ces rendements de flottation pourraient être expliqués par le fait du changement de forme majoritaire des monoétheramines pour les pH supérieurs à 9 : forme moléculaire de l'amine. Pour les pH inférieurs à 4, la carbonato-fluoro apatite comporte une charge globale de surface positive. De ce fait, cette dernière devrait comporter plus de groupements chargés positivement de type $>CaOH_2^+$ que de groupements négatifs de type $>CaO^-$. L'adsorption des monoétheramines est moindre pour des pH inférieurs à 4.

De par ces essais, il a été mis en évidence que la séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue est possible pour des pH compris entre 4 et 10 avec un mélange de Cataflot CSO et de PX4826 à 5.10^{-5} M, mélange le plus intéressant en terme de séparation minérale pour ce type de gisement.

Une extension de cette étude est également mise en évidence pour la valorisation de minerai de phosphate pouvant contenir de l'uranium, en effet, il est possible de séparer la carbonato-fluoro apatite des autres minéraux du calcium pour un pH situé à pH proche de la neutralité, en utilisant un mélange de monoétheramine et d'isoalcool à 5.10^{-5} M.

6.1.2. Flottation anionique et effet synergique

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont reportés la flottation sélective des minéraux du calcium des silicates en utilisant des collecteurs anioniques. Les surfaces de la calcite, du gypse et de la fluorite portent des charges positives à des pH inférieurs à 9-10 (cf. **Chapitre 5**). De ce fait, les collecteurs anioniques devraient être sélectifs en regard des propriétés électrocinétiques de la carbonato-fluoro apatite et des silicates. Le phénomène serait complémentaire à celui responsable de la formation des complexes superficiels.

Rao et al. (1991) ont étudié le mécanisme d'adsorption de l'oléate sur la surface d'une fluorite synthétique à différents ratios solides/liquides dans des solutions alcalines. Ils ont

démontré que la chemisorption de l'oléate sur la surface due aux groupements des espèces du calcium en surface de ce minéral est suivie de la physisorption des chaines hydrocarbonée des molécules bipolaires de réactif pour former une double couche de réactif. Ceci précède la précipitation de dioléate de calcium dans la suspension. Le mécanisme d'adsorption des acides gras sur la calcite et l'apatite est attribué à une chemisorption de l'oléate sur les groupements du calcium positifs à la surface de ces minéraux (Miller et Misra, 1984 ; Antti et Forssberg, 1989a, b ; Yehia et al., 1993 ; Lu et al., 1998). Bulut et al. (2008) ont démontré qu'il n'y a aucune séparation possible entre le gypse et la célestite en utilisant de l'oléate de sodium.

Les tests de flottation sur les minéraux de calcium et les silicates en utilisant de l'oléate de sodium ont été réalisés à pH 8. La **Figure 6-8** montre les résultats de flottation de ces minéraux suivant la concentration en oléate de sodium.

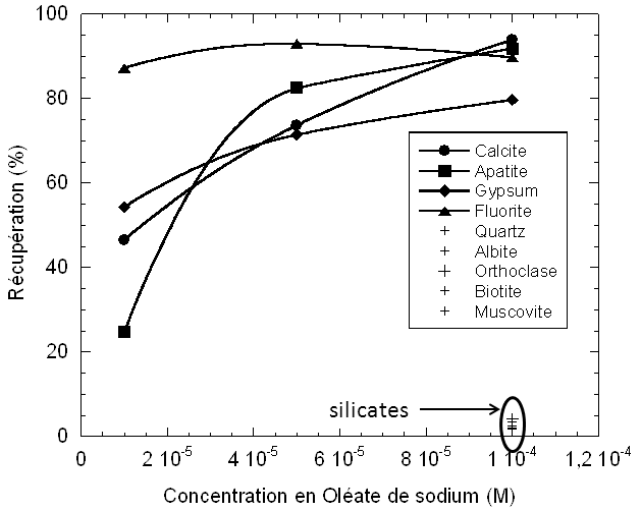


Figure 6-8 - Flottation des minéraux du calcium et silicates en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8

Les résultats montrent que 80 % de la calcite, 92 % de la carbonato-fluoro apatite, 95 % de la fluorite et 80 % du gypse sont directement flottés en utilisant 10^{-4} M d'oléate de sodium à pH 8, les silicates n'étant pas flottés (2-3 %). Il est alors possible de séparer les silicates des minéraux de calcium sans utiliser de déprimant malgré le fait que la charge globale de surface de la carbonato-fluoro apatite soit négative à pH 8 (adsorption des collecteurs anioniques sur les groupements de Ca de la surface minérale).

Comme il en a été reporté ci-avant, les effets synergiques peuvent augmenter la récupération des minéraux par flottation pour des concentrations en réactif ionique moindre (Filippov et al., 1993, 2002 et 2006). Des essais de flottation ont été réalisés en utilisant un mélange d'oléate de sodium et de PX4826. La **Figure 6-9** montre les résultats obtenus à pH 8.

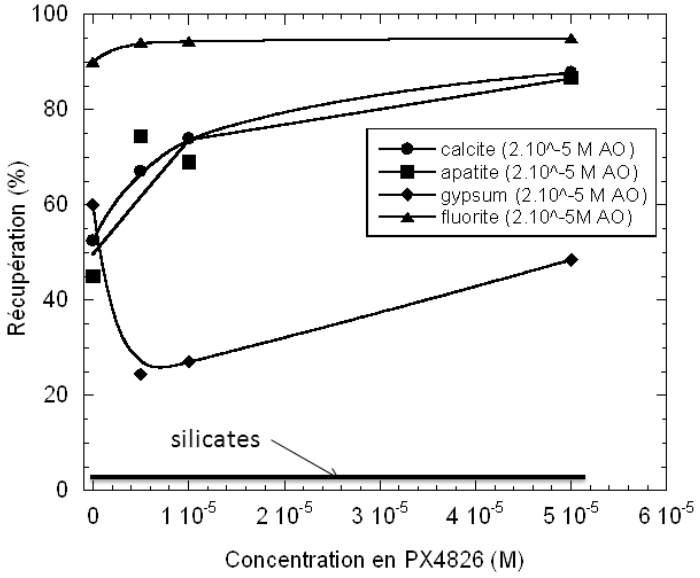


Figure 6-9 - Flottation des minéraux du calcium et des silicates à pH 8 avec 2.10^{-5} M d'oléate de sodium (AO) en fonction de la concentration en PX4826.

La présence de réactif non ionique avec 2.10^{-5} M d'oléate de sodium montre un effet synergique concernant la consommation en réactif anionique et également concernant les taux de récupération des minéraux du calcium. Aucun effet n'est notable concernant la flottation des silicates.

Dans le cas de la présence de PX4826 avec un ratio (oléate de sodium : PX4826) de 1 : 0,5 à 1 : 2, la consommation en réactif anionique est baissée de cinq fois pour une récupération identique de calcite, gypse et fluorite ([oléate de sodium] =10^{-4} M, pH 8, cf. **Figure 6-8**). Cependant, la récupération du gypse pour ces ratios diminue de 2 à 3 fois dans ces conditions de flottation. Ceci signifie que le gypse n'est pas séparé de façon sélective des silicates pour ce type de mélange de réactif. Le gypse est un minéral empêchant la lixiviation acide. La présence de gypse dans le concentré de silicates pourrait être un frein quant au procédé aval hydrométallurgique.

Ces essais sont réalisés sur minéraux purs. Les influences que peuvent subir les surfaces minérales en présence de minéraux autres comme les minéraux du calcium ne sont pas effectives dans ces conditions. Dans le cas de mélange de calcite et de gypse, il est possible de changer la surface minérale du gypse en calcite comme expliqué au **Chapitre 2**, pour des pH situés à 8,2. Des essais de flottation sur minerai à l'aide d'oléate de sodium seul et de mélange pourront infirmer ou confirmer les flottabilités des minéraux de gangue étudiés ici et également infirmer ou confirmer les séparations minérales observées.

6.1.3. Conclusion générale sur la séparation des minéraux de gangue par flottation cationique ou anionique, effet synergique des réactifs.

La séparation sélective de la palygorskite des autres silicates et des minéraux du calcium a été établie en utilisant un mélange de Cataflot CSO (réactif cationique) et PX4826 (réactif non ionique) à des concentrations égales (5.10^{-5} M) à pH 8. Dans le cas de l'utilisation de monoétheramine (PX4815) ou de monoétherdiamine (PX4817) avec ce même réactif non ionique dans les mêmes concentrations (5.10^{-5} M), la palygorskite est séparée des autres silicates et de la carbonato-fluoro apatite. Des effets synergiques de mélange de réactif (amines et réactifs non ioniques) concernant la consommation de réactif cationique et la sélectivité ont été mis en évidence pour l'ensemble des minéraux de gangue et surtout pour la biotite et la muscovite. En présence de réactif non ionique, la consommation des amines primaires est réduite de huit à dix fois à pH 8.

Ces résultats de flottation cationique permettent de mettre en avant la possible faisabilité de la séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue (cf**. Proposition 2, Chapitre 1**). Cependant, dans la calcrète du minerai de Trekkopje pour un broyage du minerai -200 µm, l'inclusion minérale principale dans les palygorskites est la calcite pouvant présenter de fort taux d'inclusion jusqu'à 90 % et donc une surface exposée supérieure à 10 % (cf. **Chapitre 4**). La calcite est flottée par le Cataflot CSO et PX4826, moins par PX4815 ou PX4817 et PX4826 à ce pH. Il serait alors possible que les inclusions de calcite en forte proportion influence la flottabilité des particules mixtes de palygorskite-calcite et donc que ces dernières flottent avec les amines seules ou en présence de réactif non ionique. Des essais de flottation à pH 8 à l'aide de ces amines Cataflot CSO ou PX4815 (la flottabilité des minéraux de gangue en utilisant PX4817 étant identique à celui des minéraux de gangue en utilisant PX4815) seuls ou en présence de non ionique ont été réalisés afin de voir si la texture des particules des palygorskite a une influence sur la séparation minérale.

Une extension de cette étude est également mise en évidence pour la valorisation de minerai de phosphate pouvant contenir de l'uranium. En effet, il est possible de séparer la carbonato-fluoro apatite des autres minéraux du calcium pour un pH situé à pH proche de la neutralité, en utilisant un mélange de monoétheramine et d'isoalcool à 5.10^{-5} M.

A pH 8, les silicates sont séparés de façon sélective des minéraux du calcium en utilisant 10^{-4} M d'oléate de sodium. Un effet synergique a été mis en évidence avec l'ajout de PX4826 permettant un abaissement de la consommation en oléate de sodium et la séparation entre minéraux du calcium et des silicates. La remarque faite concernant la flottabilité des particules mixtes de palygorskite et de calcite est également valable pour ce mélange de réactif anionique et non ionique à pH 8. Des essais de flottation sur minerai doivent être réalisés pour confirmer la faisabilité de séparation minéraux calciques et silicates à pH 8.

Ces essais de flottation sur minéraux purs montrent alors une ouverture intéressante sur la séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue en utilisant un mélange d'amine et de réactif non ionique ou sur la séparation des minéraux du calcium et silicates avec un mélange de réactif anionique (oléate de sodium) et PX4826 à pH 8. Au regard de ces résultats, les propositions de séparation minérales émise en **Chapitre 1** pourrait être possible. Des essais de flottation sur le minerai confirmeront ou infirmeront ces propositions.

6.2. ETUDE DE SEPARATION DES MINERAUX DE CALCIUM ENTRE EUX ET DES SILICATES

Malgré le fait que nous ayons mis en évidence la possible séparation des minéraux du calcium des silicates en utilisant de l'oléate de sodium seul ou en présence de réactif non ou à l'aide de collecteur cationique (PX4815) seul ou une présence de collecteur non ionique à pH 8, il serait intéressant de tester divers types de collecteurs anioniques afin d'améliorer cette séparation.

Selon ce qui est reporté au **Chapitre 1**, ces réactifs sont supposés permettre la séparation des minéraux calciques entre eux de par leur formulation et leur mode d'adsorption sur la surface minérale de ces minéraux. En effet, certains d'entre eux sont des chélatants ayant des affinités particulières avec certains minéraux du calcium suivant quatre paramètres influençant leur éventuelle adsorption :

- la charge globale de surface (potentiel zêta)
- le taux de dissolution
- la densité de sites Ca^{2+} hydroxylés suivant le pH sur la surface de ces minéraux
- la spéciation de surface de ces minéraux en fonction du pH.

La première propriété découle des trois dernières.

6.2.1. Acide hydroxamique : AERO 6493, S-9849

Fuerstenau et al. 1967, 1970, ont reporté l'efficacité des hydroxamates sur la flottation des oxydes de fer. En effet, 95 % de l'hématite est flottée en utilisant 2.10^{-4} M d'octyl hydroxamate à pH 9. De plus, plusieurs études ont été réalisées sur la flottation de minéraux porteurs de métaux de transition, du niobium, du tantale comme le chrysocolle ou le pyrochlore (Gorlovkii et al., 1968 ; Fuerstenau et al., 1982 ; Peterson et al., 1965 ; Evrard et Cuyper, 1975 ; Bogdanov et al., 1973). Ce réactif devrait être efficace pour la flottation de la carnotite puisque le tantale a des remplissages de sous couches électroniques similaires à celle du vanadium et de l'uranium (cf. **Tableau 6-2**). Des essais de flottation sur minerai à l'aide de ce réactif permettront de confirmer cette hypothèse.

élément	Configuration électronique
Nb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$
Ta	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
U	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$

Tableau 6-2 – configuration électronique du niobium, du tantale, du vanadium et de l'uranium.

Miller et al. 1973, ont démontré que les hydroxamates pourraient être adsorbés sur les groupements positifs de type Ca^{2+} ou $CaOH_2^+$ de la calcite et de l'apatite. Cependant, leur affinité pour Ca^{2+} et leur constante de stabilité des complexes formés est plus faible qu'avec les métaux de transition tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} (cf. **Chapitre 2**).

Il est évident que les complexes de calcium sont les complexes les moins stables comparés à ceux du fer ou d'aluminium. De ce fait, il est peu probable que les hydroxamates soient des réactifs effectifs pour la flottation des minéraux du calcium. En regard de ces résultats, il serait plus probable de former des complexes avec les ions aluminiums ou silicium des silicates. Cependant, pour des pH proches de la neutralité, les silicates comportent en proportion importante à leur surface des groupements négatifs de type >Si-O^- ou >Al-O^- lesquels ne permettent pas l'adsorption des hydroxamates chargés négativement pour des pH supérieurs à 8-9 (Buglyó et Pótàri, 2005).

Pour des pH proches de la neutralité, des groupements de type Ca^{2+} ou $CaOH_2^+$ à la surface des minéraux du calcium sont présents. Il serait probable de former des complexes avec des groupements en utilisant ce type de réactif. Une des propriétés jouant un rôle prépondérant dans la formation de ces complexes est la solubilité du minéral de calcium (Somasundaran et Nagaraj, 1984). Dans le cas de la formation de complexe avec les hydroxamates, plus le minéral de calcium est soluble, moins il y aura formation de complexe. D'après le **Tableau 2-9** des produits de solubilité des minéraux du calcium reporté en **Chapitre 2**, le gypse est le minéral de calcium le plus soluble et la carbonato-fluoro apatite le moins soluble. La calcite et la fluorite comportent des taux de solubilité assez comparable. L'adsorption des hydroxamates sur la surface des minéraux de calcium est également fonction d'une autre propriété importante telle que la densité des sites de calcium positifs à la surface des minéraux. Plus cette densité de site est importante, plus il y a de chance de former une couche compacte de collecteurs à la surface du minéral et donc plus la surface du minéral devrait être hydrophobe. Cette propriété découle du système cristallin dans lequel le minéral cristallise. La fluorite est le minéral comportant le plus de site du calcium à sa surface, le gypse le moins. De part ces propriétés, il serait logique de penser que le gypse devrait être le minéral le moins flotté dans ces conditions de pH et la fluorite le mieux flotté.

Les **Figures 6-10 a et b** montrent la flottabilité des minéraux du calcium et des silicates en fonction de la concentration en AERO 6493 et S-9849.

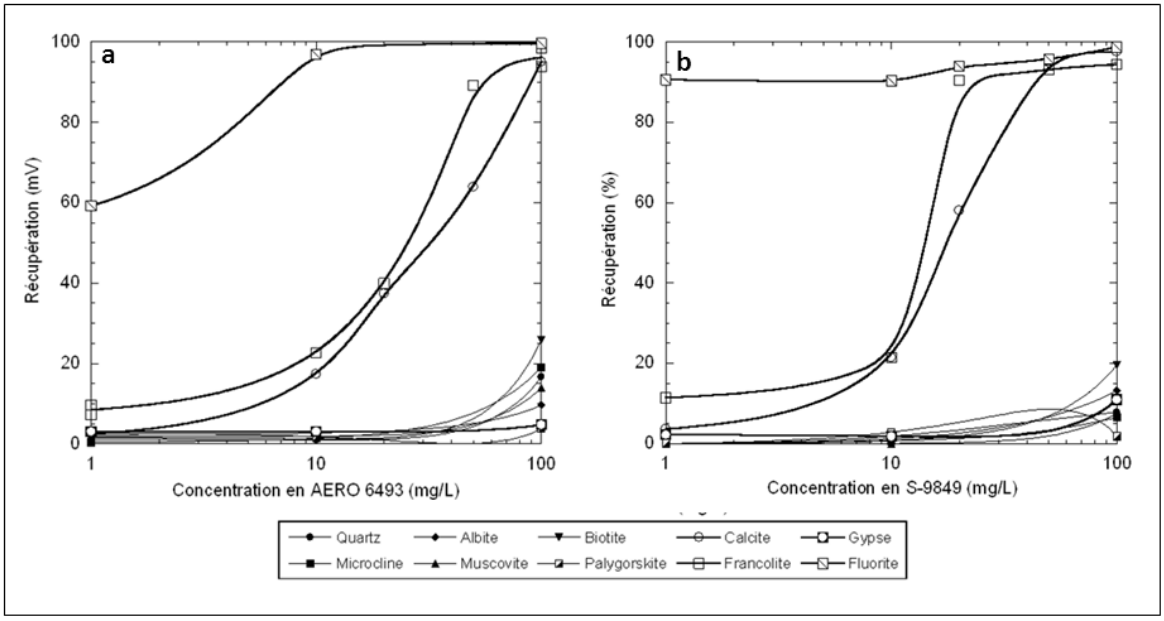


Figure 6-10 – Flottation des minéraux de gangue à pH 8 en fonction de la concentration en AERO 6493 (mg/L) (a) ; à pH 8 en fonction de la concentration en S-9849 (mg/L) (b).

Plusieurs types de séparation peuvent être observés en **Figure 6-10 a et b**, deux de celles-ci sont totales :

- entre la fluorite et les autres minéraux de gangue jusqu'à 10 mg/L de S-9849 et D'AERO 6493 (90 % de la fluorite est flottée alors que les autres minéraux de gangue ont un taux de récupération allant jusqu'à 20 %)
- entre le gypse et les silicates des autres minéraux du calcium en utilisant 100 mg/L d'AERO 6493 ou 50 mg/L de S-9849 à pH 8.

La séparation du gypse des autres minéraux du calcium pourrait être intéressante dans le cas où la carnotite se retrouve dans le flotté avec la calcite, l'apatite et la fluorite lors des essais de flottation sur minerai.

Comme il en a été discuté auparavant, pour donner une autre perspective de valorisation de minerai à faible teneur en uranium pour le procédé de flottation, une séparation de la calcite de l'apatite pourrait être envisagée pour des concentration en AERO 6493 de 50 mg/L ou de 20 mg/L de S-9849. Cette séparation n'est pas totale. Dans le but de diminuer la consommation en réactif principal, des essais de flottation avec un mélange d'acide hydroxamique AERO 6493 et PX4826 ont été réalisés à pH 8. Les résultats sont reportés en **Paragraphe 6.2.5**.

6.2.2. Acide esterphosphorique : D2EHPA et Flotinor SM15

6.2.2.1. D2EHPA

Le D2EHPA (di-2-éthylhexylphosphoric acid) est un réactif usuellement utilisé pour extraire à partir des solutions aqueuses, provenant de lixiviation de minerai, les ions métalliques des métaux de transition tels que les terres rares (Preston et al., 1996 ; Morais et Ciminelli, 2004), l'uranium (Singh et al., 2004), le vanadium (Biswak et Mondal, 2002 ; Biswak et al., 2004), le manganèse (Biswak et al., 2005), le zinc, le cobalt et le nickel (Cheng, 2000 ; Sole et al., 2005 ; Darvishi et al., 2005 ; Pereira et al., 2007), le cuivre (Forrest et Hughes, 1978 ; Owuzu, 1998).

Le mécanisme d'extraction des métaux de transition et autres métaux des solutions aqueuses par le D2EHPA à l'interface des solutions aqueuses-organiques est discuté par des nombreux auteurs comme une complexation entre les ions de ces éléments décrits ci-dessus et le réactif.

L'**Equation (VI-1)** montre ce mécanisme de complexation de ces ions par le D2EHPA lors d'extraction liquide-liquide.

$$Me_{aq}^{m+} + n\ RH_{\ 2(org)} \leftrightarrow MeR_2\ RH_{\ 2n-2(org)} + mH_{(aq)}^{+} \quad \text{(VI-1)}$$

Avec Me : ions des éléments de transition tels que Zn, Cd, Co, Fe, Pb, Ca et Mg
RH : molécule de D2EHPA
m : la valence de l'ion
n : le coefficient stœchiométrique
(aq) : phase aqueuse
(org) : phase organique

Aucune littérature ne reporte la flottation des minéraux du calcium et donc la séparation de ces derniers avec les minéraux silicatés en utilisant du D2EHPA. Seuls quelques auteurs ont décrit la possibilité de flotter des oxydes de fer à pH 4,5 avec 200 g/t de ce réactif (Das et Naik, 2003).

Selon Pereira et al. 2007, les ions calciums pourraient être extraits des solutions aqueuses dans une solution organique en utilisant du D2EHPA selon le principe d'extraction liquide-liquide. Ils ont reportés que pour des pH acides (1,5 ou 2,5) le comportement d'extraction du calcium comparé à celui d'autres éléments tels que Zn, Fe, Mg, Ni, Pb, Cd, Co et Mn est différent pour :

- pH 1,5 : Zn >> Ca > Fe > Mg ~ Ni ~ Pb > Cd ~ Co ~Mn
- pH 2,5 : Zn >> Fe > Pb ~ Ca ~ Mn ~ Cd > Mg ~ Co ~ Ni.

Avec l'augmentation du pH, le fer est plus extrait que le calcium.

Comme il a été décrit pour les alkyl hydroxamates, la stabilité de ces complexes avec les métaux de transition peut être plus forte avec les éléments des alcalino-terreux tels que le

calcium, qu'avec les autres éléments suivant le pH (Somasundaran et Nagaraj, 1984). Ce réactif de par son aptitude à extraire l'uranium et le vanadium par extraction liquide-liquide est supposé pouvoir s'adsorber à la surface de la carnotite et permettre sa flottation. Des essais de flottation sur minerai pourront permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les mécanismes d'adsorption de ce réactif sur la surface des minéraux ne sont pas actuellement connus.

La **Figure 6-11** montre les taux de récupération par flottation de l'ensemble des minéraux de gangue, silicates et minéraux du calcium purs à pH 8. Les essais de flottation ont été réalisés selon le protocole expérimental décrit en **Chapitre 3**.

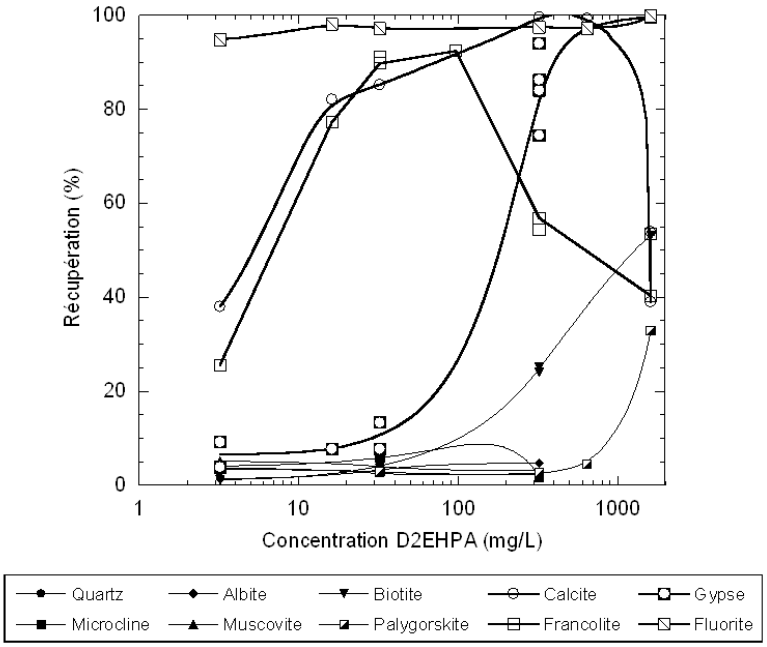


Figure 6-11 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 en fonction de la concentration en D2EHPA (mg/L).

Plusieurs domaines de concentration en réactifs sont observables en **Figure 6-11** pour une extrapolation des résultats de flottation en termes de séparation sélective. L'un concerne la séparation de la fluorite, la calcite et la carbonato-fluoro apatite des autres minéraux de gangue tels que le gypse et les minéraux silicatés. Elle s'opère pour des concentrations en D2EHPA de 20 mg/L. Un autre domaine concerne la séparation du gypse, de la calcite et de la fluorite de l'ensemble des autres minéraux tels que les silicates et la carbonato-fluoro apatite pour une concentration de 500 mg/L en D2EHPA à pH 8. Ces deux séparations sont deux perspectives très intéressantes pour la valorisation du minerai de Trekkopje. En effet, la première comme dans le cas de l'utilisation d'AERO 6493 permettrait d'enlever une bonne quantité de minéraux de calcium du concentré de silicate, il serait intéressant d'effectuer des essais de flottation sur minerai dans ces conditions. Ceci nous permettrait de confirmer ou d'infirmer les propositions de séparation proposée en **Chapitre 1**.

Tout comme le réactif AERO 6493, il est visible qu'en utilisant du D2EHPA une séparation entre la calcite et les apatites est possible. Cette séparation n'est pas totale. Dans le but de diminuer les consommations en réactif principal, des essais de flottation à l'aide de

mélange de D2EHPA et de réactif non ionique ont été réalisés à pH 8. Les résultats de flottation ont été reportés en **Paragraphe 6.2.5.**

6.2.2.2. Flotinor SM15

Bulatovic et Wyslouzil (1999) ont reporté que les acides esters phosphoriques sont de bons collecteurs pour les minéraux de titane comme la pérovskite, le rutile et l'ilménite mais sont non sélectifs par rapport aux minéraux de gangue comme les minéraux de calcium. Quand ces derniers sont ajoutés dans la suspension minérale en forte concentration, le taux de récupération des minéraux du titane augmente mais ceux des minéraux du calcium aussi. Dans ce cas, l'utilisation de déprimants du calcium est requise pour valoriser les minéraux porteurs de la minéralisation par flottation.

Dans cette étude, la sélectivité de ce type de réactif vis-à-vis des minéraux de gangue a été étudiée.

Selon Fu et al. (2005), ces réactifs sont connus pour se chémisorber sur $Me\text{-}OH_2^+$ ou Me^{2+} (avec Me : élément de métaux de transition ou alcalino-terreux), ions présents à la surface des minéraux de calcium pour des pH proches de la neutralité. Ces réactifs ne peuvent s'adsorber de façon importante sur la surface des silicates du fait de leur charge globale de surface globalement négative à ces pH. Dans ces conditions, la forme majoritaire de ce réactif est la forme ionique (cf. **Chapitre 2**).

La **Figure 6-12** montre la flottabilité des minéraux de gangue, minéraux purs en fonction de la concentration en Flotinor SM 15 à pH 8.

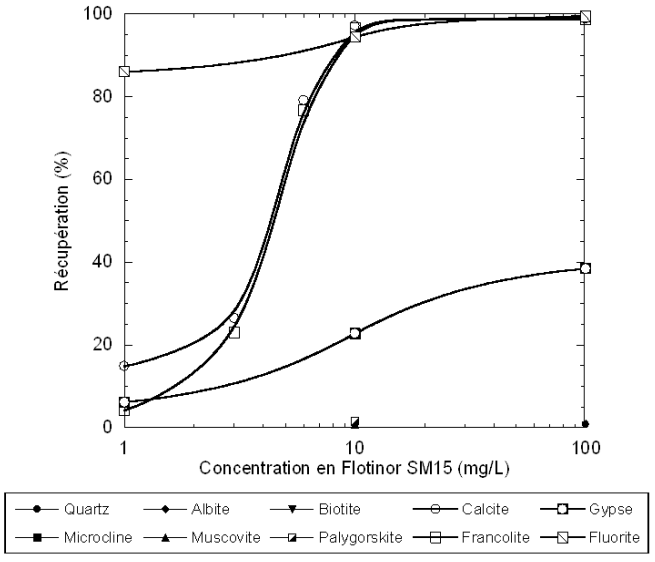


Figure 6-12 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 en fonction de la concentration en Flotinor SM15 (mg/L).

Tout comme les réactifs employés ci avant, deux types de séparations ont pu être mises en évidence à pH 8 : la séparation de la fluorite de l'ensemble des autres minéraux de gangue, ceci pouvant être expliqué par ces deux propriétés telles que son taux de dissolution et surtout sa forte densité de site comportant le calcium. Dans le cadre de cette étude, cette séparation ne nous intéresse pas. La seconde séparation concernant celle du gypse et des silicates, des autres minéraux du calcium tels que la calcite, la carbonato-fluoro apatite et la fluorite s'effectue à pH 8 pour une concentration en Flotinor SM15 de 10 mg/L. Ce réactif pourrait être intéressant dans le cadre de la séparation des minéraux du calcium des silicates (cf. **Proposition 1** dans le **Chapitre 1**).

6.2.3. Acide phosphonique : HOSTAPHOT OPS 100

Les alkyls phosphoniques sont connus pour former des liaisons covalentes (chemisorption) avec des ions de métaux lourds (Smith et Martell, 1974-1989). Ces derniers sont communément utilisés pour la valorisation par flottation de minéraux porteurs de terre rare, de niobium et de tantale à pH acide (Zheng et Smith, 1997 ; Ren et al., 2004 ; Ni et al., 2012).

Marinakis et Kelsall, 1987, ont démontré qu'un alkyl phosphonique à courte chaine peut s'adsorber à la surface de la calcite et de la scheelite ($CaWO_3$) à des pH d'environ 10. Ca^{2+} est le cation de la surface minéral impliqué dans l'adsorption de ce type de réactif à la surface des minéraux du calcium selon les **Equations VI-2, VI-3, VI-4** :

$$\equiv Ca^{2+} + O^- - POOH - R \leftrightarrow \equiv Ca - O - POOH - R \quad \text{(VI-2)}$$

$$\equiv Ca^{2+} + OH - POOH - R \leftrightarrow \equiv Ca - O - POOH - R + H_2O \quad \text{(VI-3)}$$

$$\equiv Ca - OH + O^- - POOH - R \leftrightarrow \equiv Ca - O - POOH - R + OH^- \quad \text{(VI-4)}$$

Les réactions **VI-2** et **VI-3** sont des réactions de type acido-basique. La dernière réaction reportée est de type échange d'ions. La réaction **VI-3** est la réaction principale pour l'adsorption d'ions phosphonates sur la calcite à des pH autours de 10. Il a été démontré que les phosphonates sont plus adsorbés sur la surface de la scheelite comparé à la surface de la calcite. Ceci est dû au fait que l'adsorption de ces molécules est fonction de la densité de groupements du calcium à la surface. La fluorite devrait alors être le minéral ayant un taux de récupération plus important et le gypse le plus faible.

L'adsorption de ce collecteur anionique sur la surface des silicates pourrait être expliquée par la présence de cations métalliques permettant la formation de complexes insolubles avec les fonctions actives des collecteurs anioniques. La couche d'adsorption sur les silicates est stabilisée par des intéractions latérales entre les chaînes hydrocarbonées.

La **Figure 6-13** montre les taux de récupération des minéraux de gangue, minéraux purs flottés à l'aide de ce réactif pour un pH de 8.

Il est remarqué en **Figure 6-13** que les tectosilicates comme le quartz, l'albite et le microcline flottent à environ 20 % à pH 8 avec 100 mg/L d'HOSTAPHOT OPS 100. Les phyllosilicates tels que la muscovite, la biotite et la palygorskite pour de forte concentration en acide alkyl phosphonique ont des taux de récupération allant jusqu'à 50 %. Ces minéraux comportent dans leur structure cristalline du fer en substitution. Ce réactif comme il a été précisé précédemment permet la flottation de minéraux porteurs de métaux de transition, pouvant être à l'origine de la flottation de ces phyllosilicates.

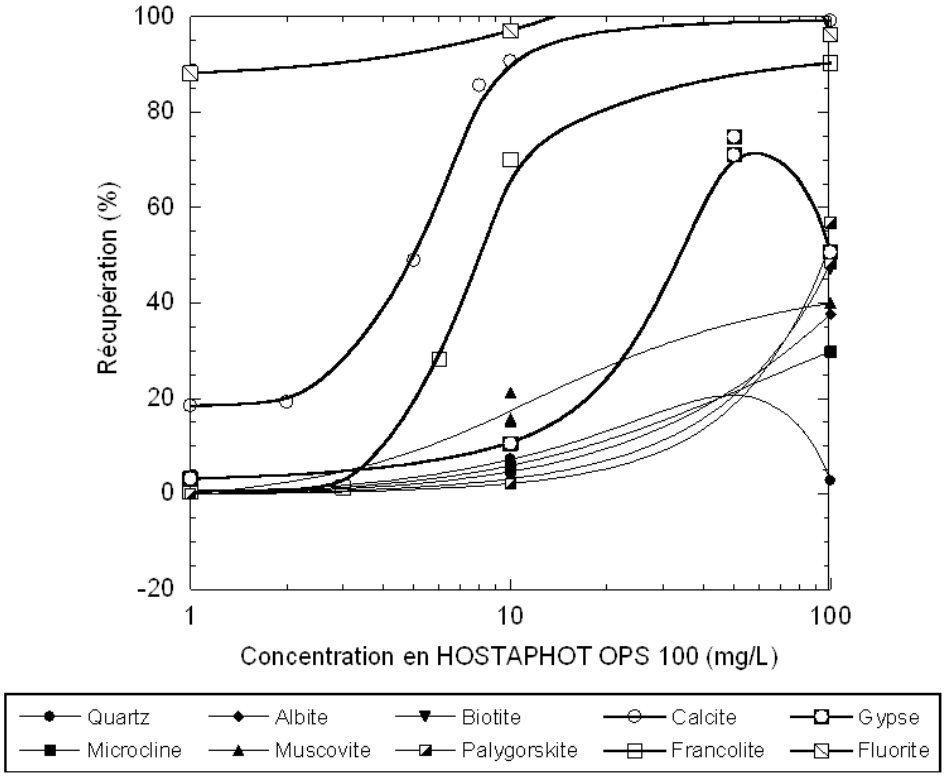


Figure 6-13 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 en fonction de la concentration en HOSTAPHOT OPS 100 (mg/L).

Ce réactif n'est alors pas sélectif pour des concentrations fortes. Il est sélectif pour des concentrations moindres comme le témoigne la **Figure 6-13**. En effet, à pH 8, pour une concentration de 10 mg/L, il est possible de séparer sélectivement la fluorite, la calcite et la carbonato-fluoro apatite de l'ensemble des autres minéraux. Le gypse ne flotte pas, son taux de dissolution devrait être à l'origine de sa flottabilité.

Une remarque peut être faite quant à la flottation de la calcite et de la carbonato-fluoro apatite. Ces deux minéraux ont les mêmes comportements en fonction de la concentration en HOSTAPHOT OPS 100. Les densités de groupement de calcium sur la calcite et sur la carbonato-fluoro apatite sont approximativement identiques malgré leur différence de système cristallin qui sont rhomboédrique et hexagonal respectivement (O'Keefe et Hyde, 1985 ; Hughes et al., 1989 ; Sternlieb et al., 2010).

En conclusion, ce réactif permet comme l'ensemble des autres collecteurs anioniques la séparation de la calcite, de la fluorite et de la carbonato-fluoro apatite de l'ensemble des autres minéraux de gangue en confirmant les données de la littérature et les hypothèses émises dans ce travail.

6.2.4. Sulfosuccinamate : AERO 845N

Tout comme l'ensemble des réactifs anioniques décrits ci-avant, le sulfosuccinamate est un réactif usuellement utilisé pour flotter les minéraux de métaux de transition tels que la cérusite, l'hématite, la galène, la cérusite, l'anglésite, la sphalérite et la chalcocite (Arbiter, 1969) à pH compris entre pH 2-10 ou encore la cassitérite (Filippov et Houot, 1997).

De même que pour les réactifs précédents, concernant les silicates, le même raisonnement concernant l'adsorption des réactifs anioniques précités avant peut être émis. Les silicates ne devraient pas flotté en présence de ce réactif à pH proche de la neutralité sauf en présence de cations métalliques en substitutions.

Si les propriétés de Ca^{2+} sont comparées à celle de Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, l'adsorption du sulfosuccinamate pourrait être possible sur les minéraux de calcium en prenant en compte la présence de trois groupements carboxyliques dans la structure de ce réactif.

Selon Day et Hartjens (1974), la valorisation des minéraux du calcium des minéraux silicatés à l'aide de tetrasodium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamate est possible. La **Figure 6-14** montre les résultats obtenus sur l'ensemble des minéraux de gangue, minéraux purs, à pH 8, en utilisant un sulfosuccinamate, AERO 845N.

Comme il a été prédit ci-avant, les silicates ne sont pas flottés par le sulfosuccinamate à pH 8.

Cependant, comme l'ont démontré Day et Hartjens (1974), la fluorite et la carbonato-fluoro apatite sont récupérées à 90 % en utilisant respectivement 1 mg/L et 100 mg/L d'AERO845N. Dans ces conditions seulement 60-65 % de la calcite est flottée. Ces deux minéraux malgré leur similitudes quant aux diverses propriétés influençant la flottation des minéraux du calcium, n'ont pas les mêmes comportements en flottation.

Day et Hartjens (1974), ont récupéré 87 % de gypse (de taille -150 μm) de la calcite et de la dolomite en utilisant deux étapes de flottation avec 0,245 lb par tonne de N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamate, 0,05 livre par tonne de propylène glycol et 1 livre par tonne de quebraco (les temps de conditionnement, de flottation et de pH ne sont pas spécifiés). La flottation du gypse est en opposition avec celui trouvé par ces auteurs. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la surface du gypse pourrait être changée en calcite ou en d'autres types de minéraux du calcium comme l'ont expliqué Somasundaran et al. (1991),

ceci dépendant du pH de la suspension et de la concentration en électrolytes dans les suspensions minérales provenant de la dissolution de ces minéraux du calcium (cf. **Chapitre 2**).

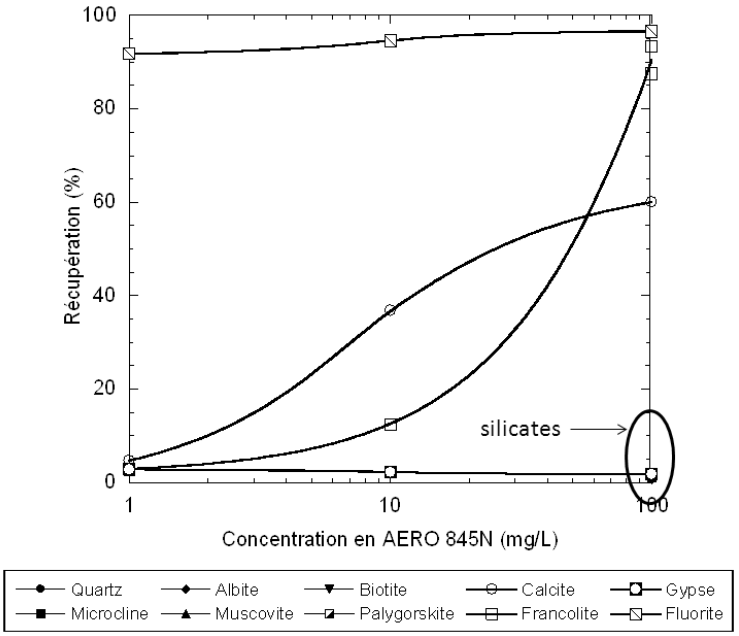


Figure 6-14 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 en fonction de la concentration en AERO 845N (mg/L).

En termes de cinétique de flottation, Pinto et al. (1991) ont démontré que pour des tailles moyennes en apatite, le sulfosuccinamate est un réactif s'adsorbant plus vite que l'oléate de sodium. C'est pourquoi ce réactif a été testé sur l'ensemble des minéraux constituant la gangue du minerai de Trekkopje. En termes de sélectivité de flottation, ce réactif est plus sélectif que l'oléate de sodium.

Compte tenu des résultats obtenus pour un pH 8, des essais de flottation sur le minerai seront à réaliser afin de déterminer quel type de réactif anionique permet une meilleure séparation des minéraux de gangue outre la flottabilité de la carnotite qui sera étudiée sur le minerai directement.

6.2.5. Effet synergique d'ajout de réactif non ionique à un réactif anionique : acide hydroxamique et D2EHPA

L'addition de réactif non ionique à deux types de réactif anionique tels que AERO 6493 et D2EHPA, réactifs pouvant permettre la séparation de la calcite de la carbonato-fluoro apatite, a été étudiée dans le but de diminuer la consommation en réactif principal comme l'ont montré les diverses études réalisées par de nombreux auteurs (cf. **Chapitres 1 et 2**) et permettre également une hausse du contraste de séparation entre carbonato-fluoro apatite et calcite. Les **Figure 6-15 et 6-16** montrent les résultats de flottation des minéraux de gangue à pH 8 avec un mélange d'acide hydroxamique AERO 6493 et PX4826 en fonction de la

concentration en AERO 6493 et un mélange de D2EHPA et PX4826 en fonction de la concentration en PX4826.

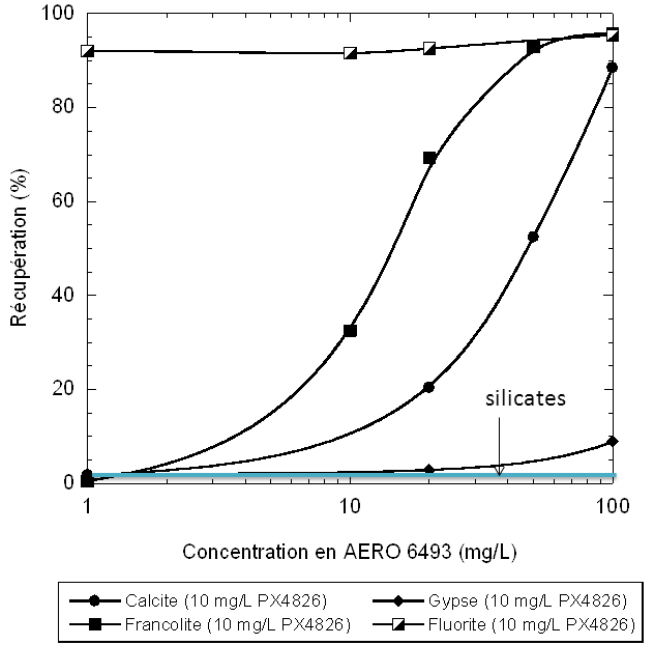


Figure 6-15 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 avec un mélange d'AERO 6493 et PX4826 (10 mg/L) en fonction de la concentration en AERO 6493 (mg/L).

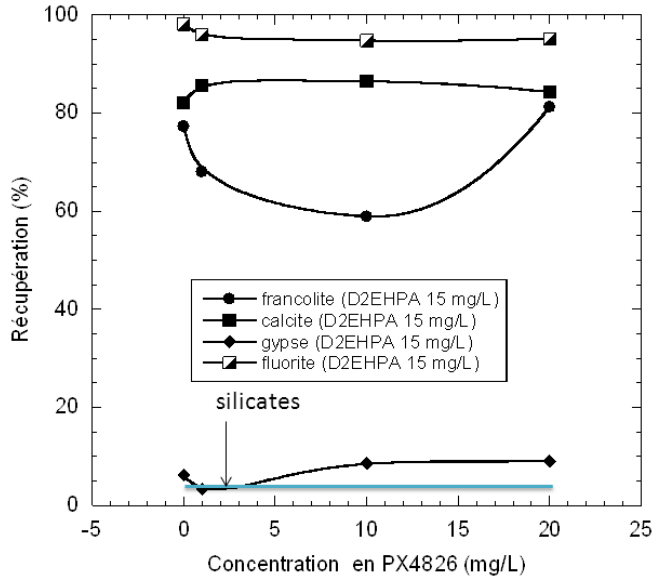


Figure 6-16 - Flottation des minéraux de gangue à pH 8 avec un mélange de D2EHPA (15mg/L) et PX4826 en fonction de la concentration en PX4826 (mg/L).

Pour l'ensemble des mélanges, le taux de récupération des silicates reste constant et s'élève à environ 2-3 %. Les silicates ne flottent pas avec un mélange d'AERO 6493 ou D2EHPA et PX4826.

Il est remarqué qu'il est possible d'obtenir le même type de séparation minérale que celle obtenue sans ajout de réactif non ionique avec des concentrations plus faibles en collecteurs principaux, surtout concernant l'ajout de non ionique avec AERO 6493. En effet, lors de l'utilisation de ce mélange, la consommation d'acide hydroxamique est diminuée de 2 fois permettant d'obtenir le même contraste de séparation entre la fluorite et le reste des minéraux de gangue, minéraux purs. Un effet synergique de réactif est mis en évidence ici. Ce même effet synergique est également mis en évidence avec le mélange de D2EHPA et PX4826, par l'abaissement du taux de récupération de la carbonato-fluoro apatite avec des ratios 1 : 1 entre D2EHPA et PX4826.

Seule la flottabilité de la calcite et de l'apatite varie avec l'ajout de non ionique avec AERO 6493 et D2EHPA comparé à celle reportée en **Figures 6-15 et 6-16** sans ajout de réactif non ionique. Ceci a été également mis en évidence par Miller et al. (2002), et Wang et al. (2005). L'addition de réactif non ionique à un alkyl hydroxamate augmente le taux de récupération de l'apatite.

Il est mis en évidence ici, l'extension de séparation minérale possible pour des gisements de phosphates contenant de l'uranium. Afin d'augmenter le contraste de séparation entre ces deux types de minéraux, il serait intéressant d'effectuer des essais avec ces mélanges en ajoutant des déprimants de la calcite ou de l'apatite. Les résultats de ces essais sont reportés en **Paragraphe 6.2.6** de ce **Chapitre**.

Actuellement, le mécanisme d'adsorption de ces mélanges sur les minéraux du calcium ne sont pas connus. Des études d'adsorption seraient une perspective de ce travail, afin de comprendre ce mécanisme.

6.2.6. Recherche d'un déprimant sélectif pour augmenter le contraste de séparation entre la calcite et l'apatite à pH 8

Sis et Chander (2003), ont réalisé des essais de flottation en utilisant des déprimants spécifiques des minéraux calciques. Le **Tableau 6-3** montre le type de déprimants utilisés dans leur étude. Ils ont démontré que ces réactifs sont efficaces pour déprimer ces minéraux mais peuvent également déprimer d'autres types de minéraux tels que les silicates.

minéral	Déprimants testés
Apatite	Acide sulfurique, acide phosphorique, Tripolyphosphate, amidon
Calcite	Silicate de sodium, acide fluorhydrique, gomme arabique, amidon, polysaccharides, polymères de sulfonates aromatiques
Fluorite	
Gypse	

Tableau 6-3 - Types de déprimants des minéraux du calcium (Sis et Chander, 2003)

Trois types de déprimants ont été testés dans cette étude afin d'augmenter le contraste de séparation de la calcite et de l'apatite en utilisant un mélange d'AERO 6493 et PX4826, d'AERO 845 N seul. Ces trois types de déprimants sont le silicate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium et l'amidon. Les modes d'adsorption et de dépression des surfaces minérales sont reportés en **Chapitre 2**. Suivant les conditions de flottation (type de collecteur et leur affinité respective avec les surfaces des minéraux du calcium) et le pH, le but de cette recherche est d'observer s'il est possible de déprimer sélectivement les minéraux du calcium.

Les **Figures 6-17, 6-18 et 6-19** montrent les résultats obtenus à l'aide de divers déprimants et d'un mélange de collecteurs AERO 6493 (20 mg/L) et PX4826 (10 mg/L) précités ci-avant. La flottabilité du gypse en présence des déprimants ainsi que celui des silicates n'a pas été testée du fait de leur non flottation à l'aide des collecteurs AERO 6493, AERO 845N. Du fait, du faible contraste de séparation entre la calcite et la carbonato-fluoro apatite obtenu avec un mélange de D2EHPA et de réactif non ionique, les déprimants cités ci-avant n'ont pas été testés à pH 8.

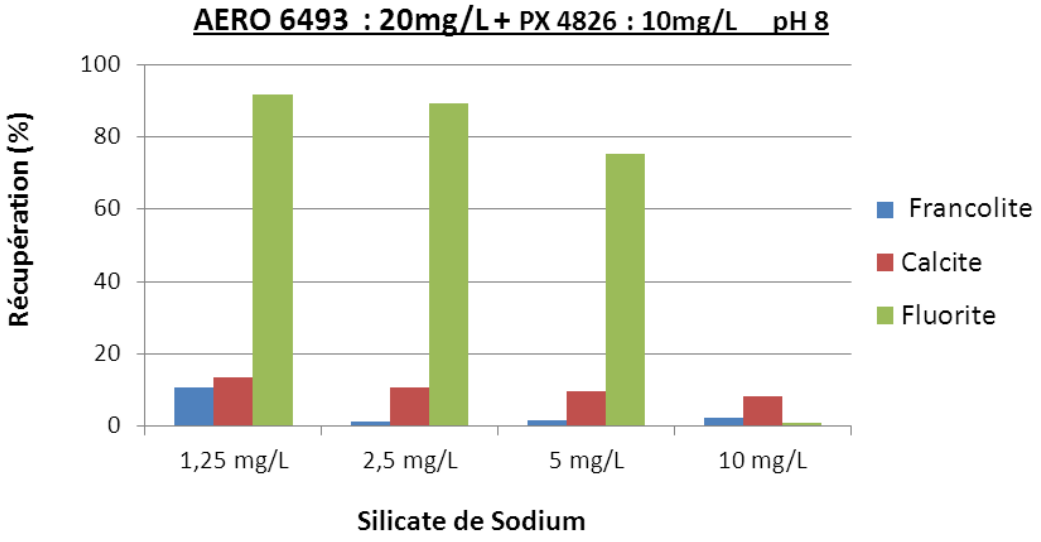


Figure 6-17 – Influence de la concentration en silicate de sodium sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 20 mg/L d'AERO 6493 et 10 mg/L de PX4826 à pH 8.

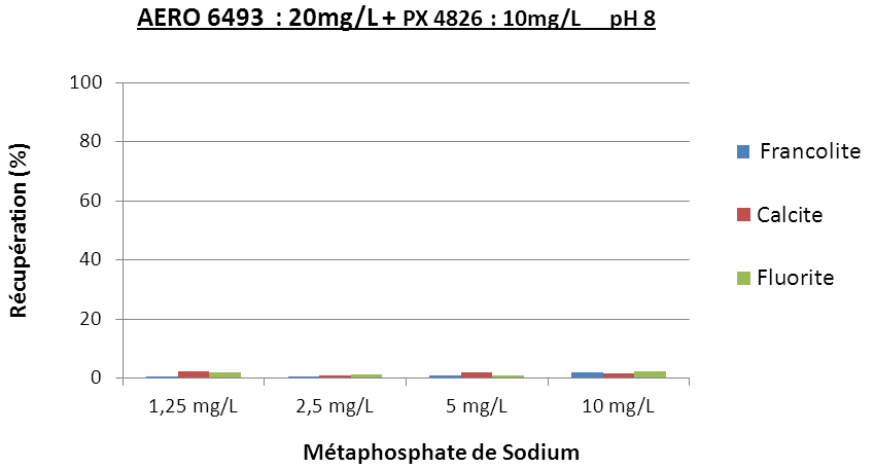


Figure 6-18 - Influence de la concentration en hexamétaphosphate de sodium sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 20 mg/L d'AERO 6493 et 10 mg/L de PX4826 à pH 8.

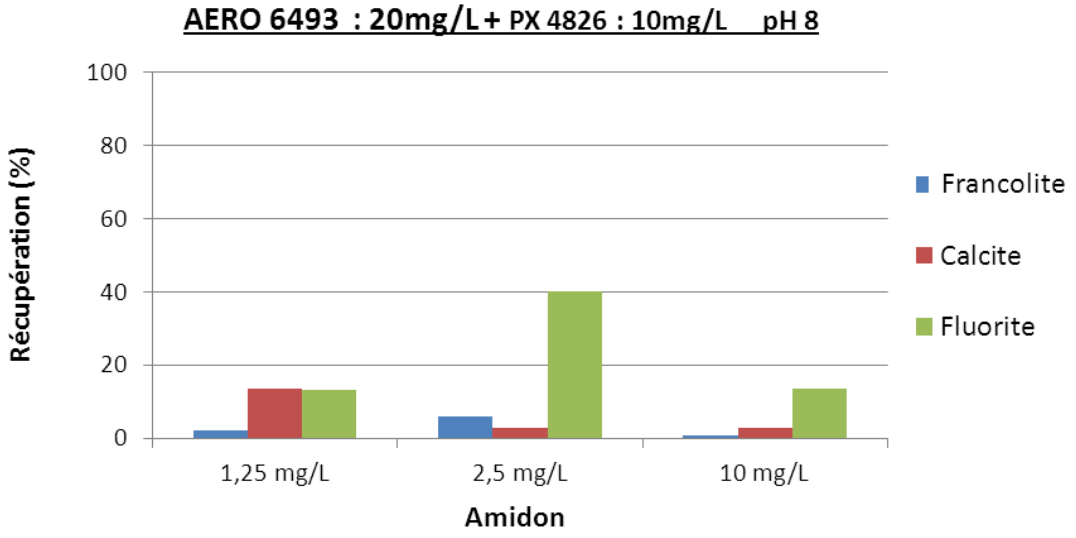


Figure 6-19 - Influence de la concentration en hexamétaphosphate de sodium sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 20 mg/L d'AERO 6493 et 10 mg/L de PX4826 à pH 8.

Selon les **Figures 6-17, 6-18 et 6-19**, aucun contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite n'est observé en ajoutant de faible ou de plus fortes concentrations en silicate de sodium, en hexamétaphosphate de sodium et en amidon. Il apparait que malgré les très faibles concentrations en silicate de sodium, le taux de récupération de la carbonato-fluoro apatite et de la calcite ne dépasse pas les 15 %, elles sont déprimées dans tous les cas. En revanche, pour des concentrations en silicate de sodium en-deçà de 5 mg/L, le taux de récupération de la fluorite atteint les 90 %. L'obtention d'un contraste de séparation calcite/apatite n'est donc pas envisageable dans de telles conditions. Ce résultat concorde bien avec la nature de l'apatite utilisé dans cette étude qui est une carbonato-fluoro apatite.

Seule la fluorite semble séparable des deux autres minéraux ainsi que du gypse et des silicates si on se reporte à leur flottabilité en **Figure 6-15**.

Dans le cas de l'utilisation d'hexamétaphosphate de sodium comme déprimant (**Figure 6-18**), quelle que soit la concentration utilisée, tous les minéraux sont déprimés (récupération inférieure à 5 %). Ce déprimant ne semble pas indiqué pour obtenir le contraste voulu mais une réserve peut être émise quant à cette affirmation. En effet, il se peut que la concentration en hexamétaphosphate de sodium soit trop grande et déprime donc, l'ensemble des minéraux. Il serait intéressant de réaliser des essais de flottation avec une concentration plus faible en hexamétaphosphate de sodium.

D'après les résultats présentés en **Figure 6-19**, l'amidon déprime fortement la carbonato-fluoro apatite et la calcite, même à très faible concentration. La fluorite est aussi déprimée. La récupération de 40 % avec 2,5 mg/L d'hexamétaphosphate de sodium est probablement due à une erreur de manipulation.

En définitive, l'obtention du contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite n'est pas réalisable avec ces conditions en utilisant de tels déprimants.

Les résultats précédemment obtenus à l'aide d'un mélange d'AERO 6493 et de PX4826 avec les déprimants précités ci-avant n'étant pas satisfaisants, un autre collecteur, AERO 845N a été testé. Ce dernier présente une séparation possible entre carbonato-fluoro apatite et calcite utilisé seul à pH 8. Les silicates et le gypse ne flottant pas à l'aide de ce collecteur (cf. **Figure 6-14**), la flottabilité de ces minéraux et leur dépression à l'aide de ces déprimants n'ont pas été étudiés.

Les **Figures 6-20, 6-21 et 6-22** reportent les résultats de flottation de la carbonato-fluoro apatite, de la calcite et de la fluorite à l'aide d'AERO 845 N (sulfosuccinamate) et des trois types de déprimants testés ci-avant.

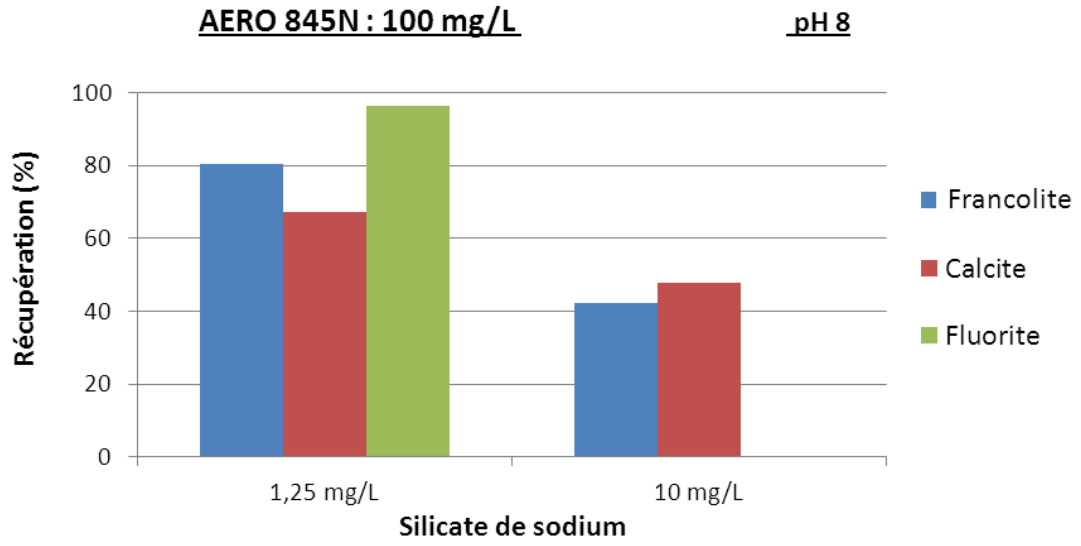


Figure 6-20 - Influence de la concentration en silicate de sodium sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 100 mg/L d'AERO 845 N à pH 8.

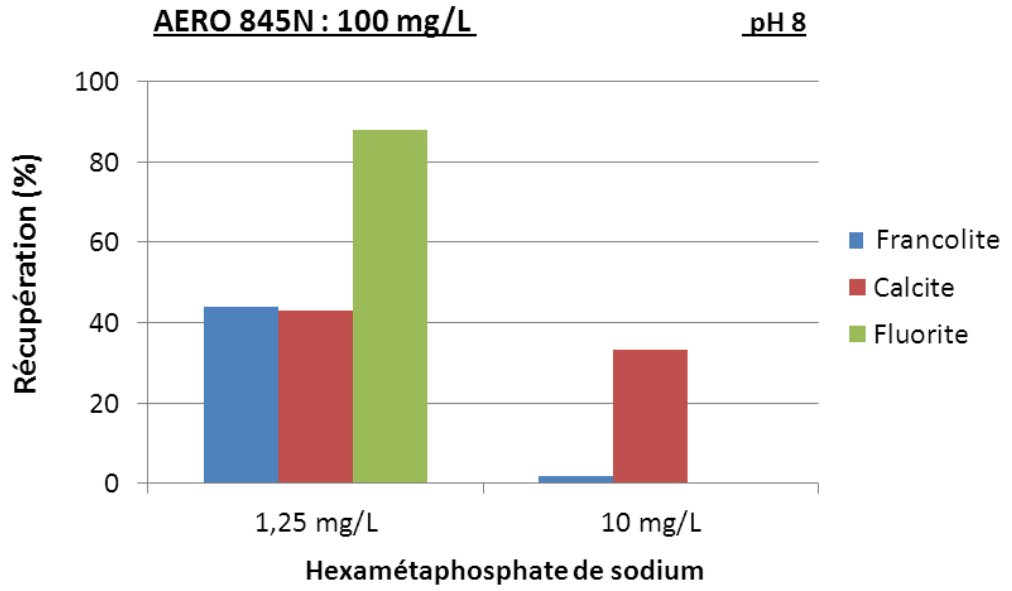


Figure 6-21 - Influence de la concentration en hexamétaphosphate de sodium sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 100 mg/L d'AERO 845 N à pH 8.

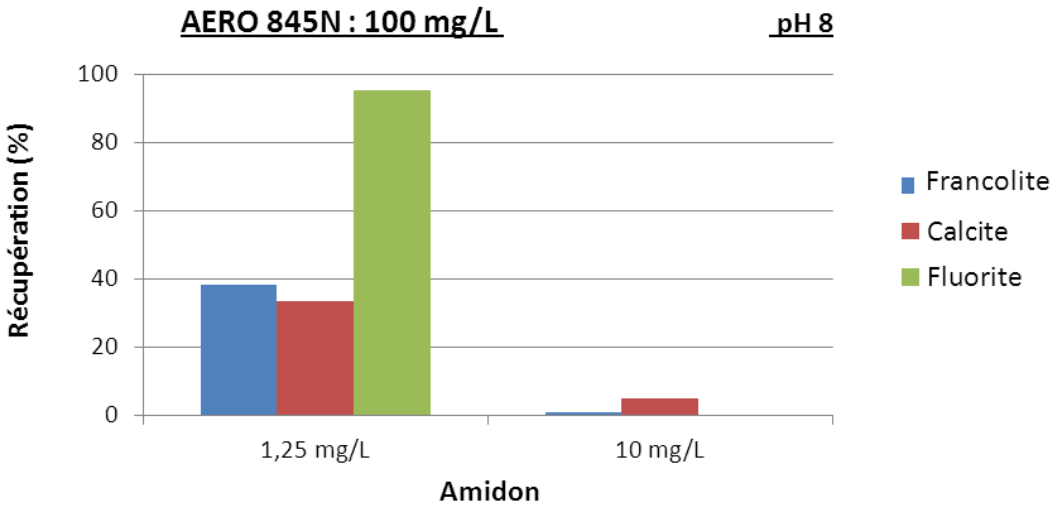


Figure 6-22 - Influence de la concentration en amidon sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 100 mg/L d'AERO 845 N à pH 8.

En globalité, d'après les **Figures 6-20, 6-21 et 6-22**, l'utilisation de ces déprimants ne permet pas d'augmenter le contraste de séparation entre la calcite et la carbonato-fluoro apatite à pH 8 à l'aide de 100 mg/L de sulfosuccinamate. En effet, 100 mg/L d'AERO 845 N avec 1,25 mg/L de silicate de sodium permettent d'obtenir un petit contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite : 80 % de récupération pour la carbonato-fluoro apatite, contre 67 % pour la calcite. Ce contraste de séparation est presque identique à celui obtenu sans déprimant observé en **Figure 6-14**. Un contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite peut être cependant émis avec l'utilisation de 10 mg/L d'hexamétaphosphate de sodium et 100 mg/L de sulfosuccinamate (récupération de 33 % de calcite contre moins de 2 % de carbonato-fluoro apatite observé en **Figure 6-21**. Ce contraste de séparation n'est pas assez optimal pour espérer à l'échelle industrielle appliquer ces

conditions. Il serait alors intéressant de continuer les essais en laboratoire afin de mieux connaître les interactions entre AERO 845 N et l'hexamétaphosphate de sodium pour optimiser la sélectivité calcite/ carbonato-fluoro apatite. Ces essais étant un prolongement de l'étude et n'étant pas le but final, l'optimisation n'a pas été étudiée mais ceci est une ouverture à cette étude concernant la valorisation de minerai en uranium par des procédés minéralurgiques, en l'occurrence par flottation.

En augmentant la concentration en collecteur principal et en fixant à 10 mg/L la concentration en déprimant, il a été remarqué une compétition de l'adsorption entre le collecteur et le déprimant. Ceci a été observé pour le silicate de sodium en utilisant AERO 6493. Les **Figures 6-23, 6-24 et 6-25** montrent cet effet de compétition de l'adsorption de ces réactifs sur la surface des minéraux du calcium en modifiant le bilan hydrophobe-hydrophile de la surface minérale.

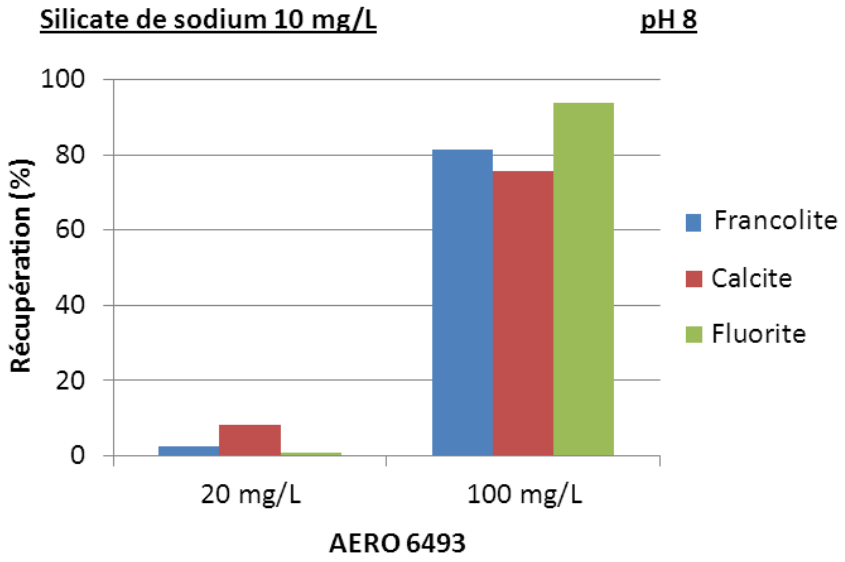


Figure 6-23 - Influence de la concentration en AERO 6493 sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 10 mg/L de silicate de sodium à pH 8.

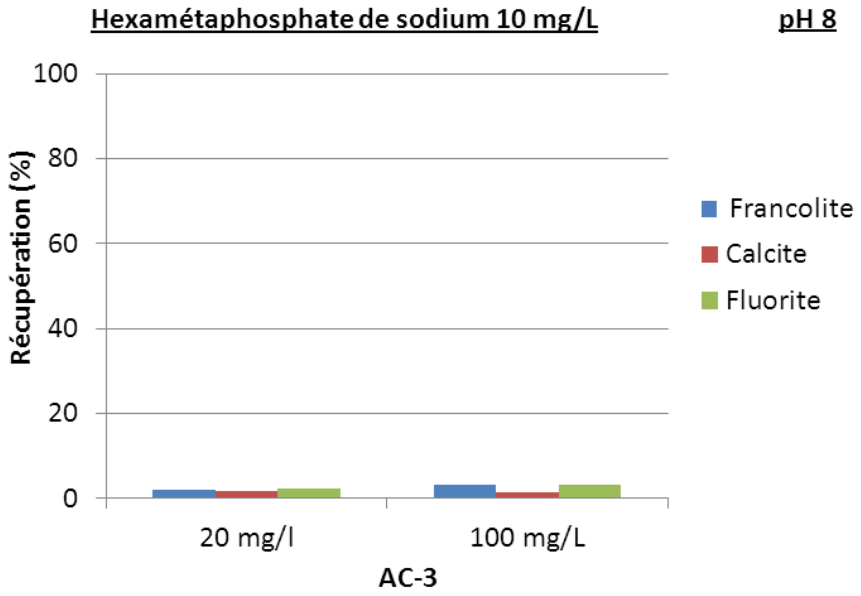


Figure 6-24 - Influence de la concentration en AERO 6493 sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 10 mg/L d'hexamétaphosphate de sodium à pH 8.

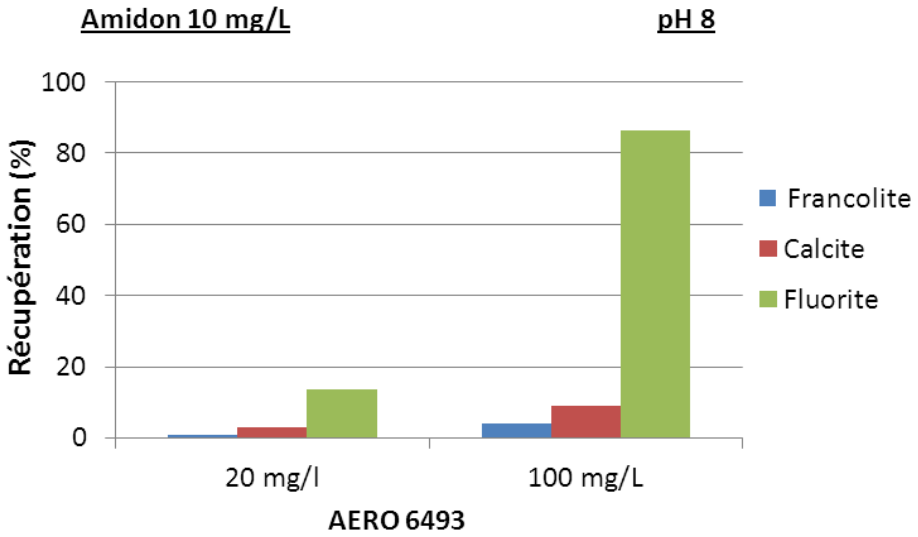


Figure 6-25 - Influence de la concentration en AERO 6493 sur la carbonato-fluoro apatite, la calcite et la fluorite à l'aide de 10 mg/L d'amidon à pH 8.

AERO 6493 est un acide hydroxamique s'adsorbant sur les groupements de Ca^{2+} hydroxylés par chemisorption et surtout par chélation (cf. **Chapitre 2**). Son adsorption et l'hydrophobation de surface des minéraux du calcium sont fonction de divers paramètres précités ci-avant comme la densité de groupement positifs de Ca^{2+} hydroxylés à la surface des minéraux et également le taux de dissolution du minéral du calcium. Le silicate de sodium est un réactif s'adsorbant sur les surfaces minérales par chemisorption comme décrit en **Chapitre 2**. Il y a alors une compétition franche entre les deux réactifs tels que l'acide hydroxamique et le silicate de sodium. Il existe alors un ratio optimum entre ces deux réactifs permettant la dépression des surfaces des minéraux du calcium. Le cadre de ce travail de thèse n'a pas

permis d'approfondir ces études qui sont fortes intéressantes pour plusieurs systèmes minéraux constituant les minerais d'uranium et des métaux rares.

Il est observé en **Figure 6-25**, que l'amidon est un fort déprimant pour la calcite et la carbonato-fluoro apatite moins pour la fluorite. En effet, pour de fortes concentrations en AERO 6493, ces deux derniers minéraux sont déprimés (pas avec le silicate de sodium) alors que la fluorite non. Cette différence de comportement entre le silicate de sodium et l'amidon pourrait s'expliquer par le mode d'adsorption et de formation de couche de déprimant à la surface des minéraux (cf. **Chapitre 2**). En effet, l'amidon comporte de longues chaines d'amylose ayant un effet stérique plus important sur la surface de ces deux minéraux donc une dépression plus importante. La non dépression de la fluorite par ce déprimant pour de fortes concentration en acide hydroxamique pourrait s'expliquer par la configuration particulière des groupement Ca^{2+} plus rapprochés que sur la surface des deux autres minéraux du fait de son système cristallin (cf. **Chapitre 2**). Cette configuration détermine la spéciation de la surface et ne permet pas la formation des liaisons hydrogènes avec les hydroxyles de l'amidon.

L'hexamétaphosphate de sodium est un déprimant fort pour l'ensemble des minéraux de calcium quelle que soit la concentration en acide hydroxamique. D'après Leja, (1982), les ions polyphosphates s'adsorbent de deux manières sur la surface des minéraux. La première de façon électrostatique et la deuxième par des liaisons covalentes avec les cations présents à la surface du minéral.

Ce réactif peut également réagir avec les cations provenant de la dissolution de la surface des minéraux et former dans la solution et sur les surfaces minérales des précipités. Dans ce cas-là, la dépression des surfaces minérales n'est pas sélective.

Enfin, dans le cas où, sur certaines surfaces minérales des cations métalliques sont adsorbés, les ions polyphosphates peuvent réagir fortement avec ces cations, les désorber de la surface minérale et former des précipités dispersés.

En conclusion, l'utilisation de déprimants des surfaces minérales des minéraux du calcium, ne permet pas d'augmenter le contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite. Il est cependant mis en évidence que leur utilisation permettrait de séparer la fluorite des autres minéraux de gangue étudiés. Ceci n'est pas le but de cette étude. Cependant, il serait intéressant d'effectuer une étude d'adsorption de ces déprimants versus concentration en acide hydroxamique afin de comprendre la compétition d'adsorption entre ces déprimants tels que le silicate de sodium ou l'amidon et l'acide hydroxamique. Ceci est une perspective de ce travail.

6.2.7. Influence du pH sur la flottabilité des minéraux purs

D'après les résultats de l'étude des propriétés électrocinétique des minéraux purs silicates et minéraux du calcium (cf. **Chapitre 5**) ainsi que des propriétés minérales des minéraux étudiés (cf. **Chapitre 2**), le pH optimal de séparation des silicates entre eux ou des silicates et des minéraux du calcium pourrait être situé à un pH proche de la neutralité. Cependant, d'autres propriétés influencent l'adsorption du collecteur employé tels que les diverses propriétés des minéraux et des surfaces minérales explicitées au **Chapitre 2** et également les constantes d'acidité des réactifs de flottation employés. Afin de vérifier cette hypothèse de travail, des essais de flottation à l'aide de divers réactifs donnant auparavant des résultats de séparation intéressants ont été effectués à divers pH. Les réactifs testés sont les suivants : D2EHPA, AERO 6493, Flotinor SM15 et AERO 845 N.

La **Figure 6-26** montre les résultats de flottation obtenus à divers pH. Le taux de récupération des silicates selon le pH et les concentrations de collecteurs employés se trouve autours de 3-4 %.

Les constantes d'acidité ou pKa des substances actives des réactifs utilisés tels que D2EHPA et Flotinor SM15, se situent à un pH 1,4 environ. Celles du sulfosuccinamate AERO 845N et de l'acide hydroxamique AERO 6493 se situent respectivement autours de pH 9 et pH 4,5.

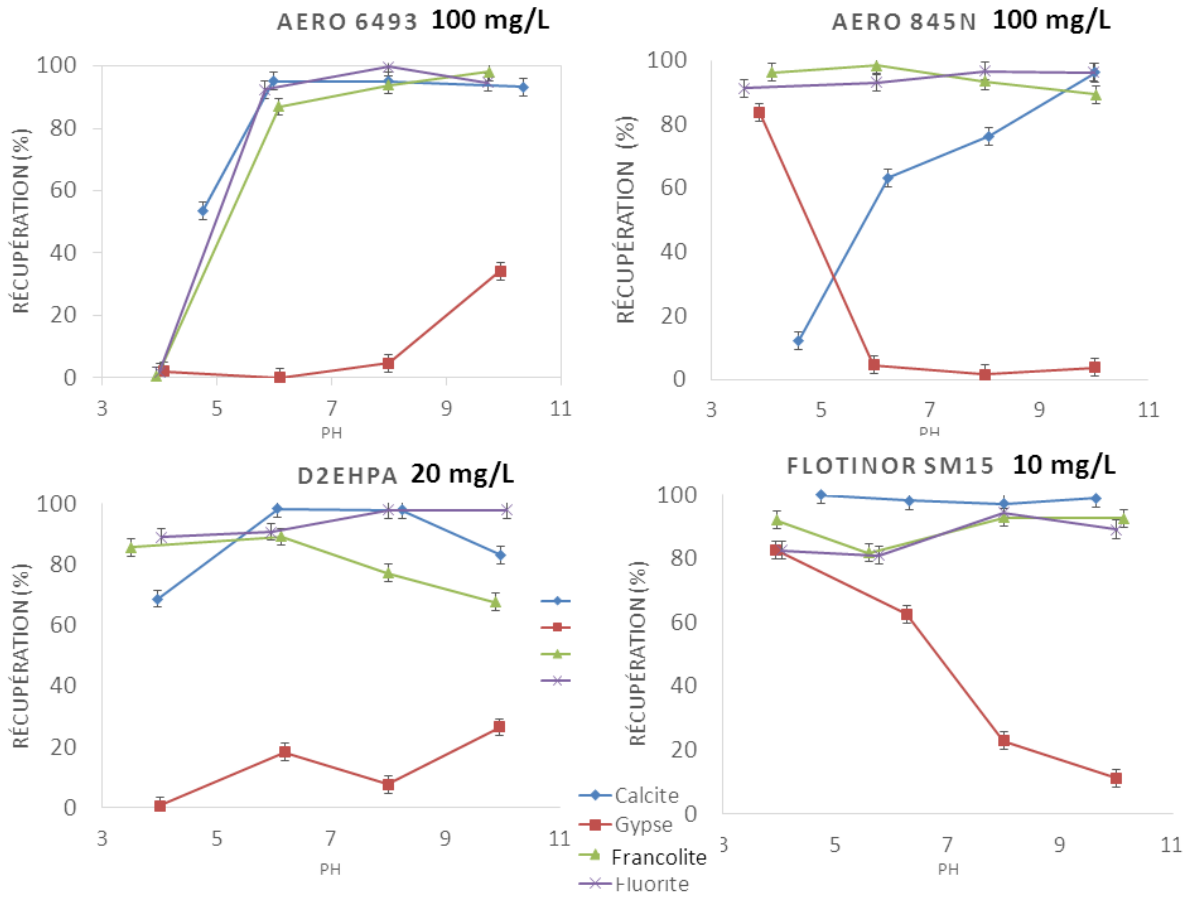


Figure 6-26 –Influence du pH sur la flottabilité des minéraux de gangue (minéraux du calcium et des silicates) pour 100 mg/L d'AERO 6493, 100 mg/L D'AERO 845N, 20 mg/L de D2EHPA et 10 mg/L de Flotinor SM15.

Comme il est expliqué en **Chapitre 2**, la forme des réactifs change suivant le pH compte tenu de ces constantes d'acidité. La forme moléculaire ou ionique est majoritaire de part et d'autre de cette constante d'acidité. De ce fait, l'adsorption de ces réactifs diffère sur la surface des minéraux.

De plus, suivant le pH, la spéciation de surface des minéraux du calcium diffère. Cette spéciation de surface de ces minéraux est reportée en **Chapitre 2**.

Suivant le pH, la forme du D2EHPA ne varie pas pour des pH supérieurs à 3. En effet, sa constante d'acidité se situant pour des pH autours de 1,4, la forme majoritaire pour des pH supérieurs à 3 est la forme ionique. La spéciation de la surface des minéraux du calcium tels que la calcite, le gypse et la fluorite ne varie pas pour des pH inférieur à 9-10. Les groupements majoritaires sur la surface minérale peuvent être Ca^{2+} et $CaOH_2^+$ groupement provenant de l'hydration de ces groupements Ca^{2+} de la surface minérale.

Pour celle de la carbonato-fluoro apatite, cette spéciation de surface est plus complexe et varie selon le pH (cf. **Chapitre 2**), par exemple par la formation de groupements $CaPO_4^-$

pour des pH supérieurs à 6,46 (cf. **Chapitre 2**) à partir des groupements Ca^{2+} de la surface minérales et PO_4^{3-} provenant de la suspension minérale (milieu aqueux).

Pour l'ensemble des pH, la flottabilité de ces minéraux du calcium ne varie pas en utilisant le D2EHPA. Le gypse et les silicates sont séparés de l'ensemble des autres minéraux du calcium. Ce non changement de flottabilité de ces minéraux peut être expliqué du fait de la stabilité de la forme du réactif et des propriétés de surface des minéraux du calcium selon le pH outre celles de la carbonato-fluoro apatite. La flottabilité de la carbonato-fluoro apatite reste inchangée, probablement par le fait que le nombre de groupements positifs à la surface de cette dernière reste suffisant pour permettre une hydrophobation correcte de la surface du minéral par ce type de collecteur.

Flotinor SM 15, bien qu'il comporte une formulation proche de celle du D2EHPA est à l'origine d'une flottabilité du gypse différentielle de celle à l'aide de D2EHPA suivant le pH. Les autres minéraux du calcium gardent une flottabilité identique en fonction du pH en utilisant Flotinor SM15. L'explication émise quant au comportement de flottation des minéraux de calcium inchangé en fonction du pH en utilisant le D2EHPA pourrait être valable pour la calcite, la carbonato-fluoro apatite et la fluorite en utilisant Flotinor SM15. Ceci n'est pas valable pour le gypse. Ce dernier ne flottant pas pour des pH supérieurs à 10, a un taux de récupération proche de 80 % pour des pH acides. Sa charge globale de surface devient de plus en plus positive avec la diminution du pH (cf. **Chapitre 5**). Ceci pourrait signifier l'augmentation de la proportion de groupements positifs à la surface du gypse à ces pH, permettant d'adsorber une plus grande quantité d'acide ester phosphorique à sa surface. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer une étude d'adsorption de ce réactif suivant le pH afin de comprendre les phénomènes d'adsorption sur le gypse.

Deux séparations sont mises en évidence ici à l'aide de Flotinor SM15 :

- pH 3-4 : séparation de l'ensemble des minéraux du calcium des silicates.
- pH 8 : séparation de la calcite, de la carbonato-fluoro apatite et de la fluorite de l'ensemble des autres minéraux du calcium

L'utilisation de sulfosuccinamate (AERO 845 N) à divers pH, montre un comportement de flottation différentiel de la calcite pour des pH inférieurs à 4. Le gypse flotte pour des pH inférieurs à 4. Ce comportement de flottation est similaire à celui avec Flotinor SM15. De plus, pour des pH inférieurs à 4,5, les formes majoritaires de ce réactif sont ioniques (pour la fonction sulfonique) et moléculaire avec une proportion tout de même importante des formes ioniques (pour les fonctions carboxyliques). Ce paramètre ne peut expliquer le changement brutal de comportement du gypse pour des pH inférieurs à 4.

La calcite lors de l'utilisation d'AERO 845 N pour des pH inférieurs à 4, ne flotte pas. Pour des pHs inférieurs à 4, la calcite se dissous de façon importante, empêchant l'adsorption de réactif hétéropolaire à sa surface et de ce fait, ne permettant pas d'hydrophober sa surface

(cf. **Equation VI-5**). Ce phénomène a été observé puisque seulement 50 % de la calcite de départ n'a été récupérée en totalité des poids de produit flotté et de produit non flotté.

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad K = 10^{1,93} \qquad \text{(VI-5)}$$

L'utilisation de ce réactif à 100 mg/L, permet alors pour des pH inférieurs à 4 de séparer le gypse, la fluorite et la carbonato-fluoro apatite de l'ensemble des autres minéraux de gangue. Pour un minerai contenant plus de gypse que de calcite en proportion, il serait peut être intéressant d'utiliser ces conditions de flottation. Cependant la présence de ces minéraux du calcium devrait consommer de façon conséquente les ajusteurs de pH et à l'échelle industrielle, ces conditions doivent être économiquement évaluées.

Enfin, l'utilisation d'acide hydroxamique pour des pH inférieurs à 5 ne permet pas de flotter la calcite, la carbonato-fluoro apatite et la fluorite, malgré le fait que les charges globales de surface de la calcite, de la fluorite et du gypse soient positives à ces pH et que la carbonato-fluoro apatite comporte des groupements positifs à sa surface. La constante d'acidité de cet acide hydroxamique pKa se situe à environ pH 9. En dessous de ce pH, la forme moléculaire de l'acide hydroxamique est majoritaire (cf. **Chapitre 2**). De ce fait, l'adsorption de ce réactif pourrait être moindre et donc être à l'origine de la diminution du rendement de flottation de ces minéraux du calcium pour des pH inférieurs à 5.

En définitive, dans le cadre de cette étude, le pH 8, malgré les résultats obtenus pour la séparation des minéraux de gangue à l'aide de collecteur anionique semble le plus approprié pour les essais de flottation du minerai. La séparation de la calcite de la carbonato-fluoro apatite et de la fluorite de l'ensemble des autres minéraux de gangue a été mise en évidence par cette étude à l'aide des divers collecteurs anioniques à divers pH (pour des pH supérieurs à 5). Cette dernière pourrait être intéressante mais pas suffisante pour la valorisation du minerai de Trekkopje. En effet, une séparation des minéraux calciques avec les silicates pourrait être possible selon les résultats obtenus en utilisant l'oléate de sodium à pH 8, séparation d'autant plus intéressante en termes de valorisation. Ne connaissant pas la flottabilité de la carnotite à pH 8 ainsi que l'influence des ions provenant de la dissolution de l'ensemble des minéraux calciques et silicatés du minerai (cf. **Chapitre 2**), en utilisant ces réactifs anioniques, il serait intéressant de procéder à des essais de flottation sur minerai pour définir quel type de réactif anionique est le plus intéressant au point de vue séparation minérale et cout économique.

6.2.8. Conclusion générale sur la séparation des minéraux du calcium des autres minéraux à l'aide collecteurs anionique et effets synergiques des réactifs

Cette étude a permis de mettre en évidence que les hypothèses concernant la séparation optimale des minéraux émise au **Chapitre 5** se vérifient**.** Le pH de flottation optimal de séparation des minéraux calciques des silicates se situent à pH 8. Il pourrait se situer à pH inférieur à 5.

La séparation majeure mise en évidence à pH 8 est celle du gypse et des silicates et l'ensemble des autres minéraux du calcium en utilisant l'ensemble des réactifs anioniques testés (AERO 6493 : 100 mg/L, S-9839 : 50 mg/L, D2EHPA : 20 mg/L, Flotinor SM15 : 10 mg/L, Hostaphot OPS 100 : 10 mg/L).

Des effets synergiques ont été mis en évidence utilisant un mélange d'AERO 6493 et de PX4826 (ratio 2 :1) et un mélange de D2EHPA et de PX4826 (ratio 1 :1), autorisant l'augmentation de contraste de séparation entre la carbonato-fluoro apatite et la calcite et surtout un abaissement de la consommation en réactif anionique de 5 fois pour l'acide hydroxamique et de 1,33 fois pour le D2EHPA. Cette augmentation de contraste de séparation n'entre pas dans le cadre de cette étude mais est une ouverture majeure pour la suite des études de valorisation de minerai d'uranium à minéralogie complexe dont l'uranium est compris dans les minéraux phosphatés de type apatite. L'utilisation de déprimants afin d'augmenter le contraste de séparation ne permet pas l'augmentation de ce contraste dans cet état d'avancement de l'étude.

La flottation des minéraux du calcium par des collecteurs anioniques de divers type est une technique complexe faisant intervenir divers paramètres de flottation d'où l'intérêt d'étudier divers types de collecteurs anioniques ayant des propriétés chimiques différentes : constante d'équilibre ou d'acidité, mode d'adsorption etc.

Des essais de flottation à pH 8 et à pH inférieurs à 5 seront réalisés à l'aide de ces réactifs anioniques et de ces mélanges afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse selon laquelle il est possible que les flottabilités observés sur les minéraux purs à l'aide de ces collecteurs anioniques soient observables sur le minerai. Il faudra cependant prendre en considération les influences des ions en solutions provenant de la dissolution des minéraux du minerai de Trekkopje (cf. **Chapitre 2**). C'est pourquoi l'ensemble des essais de flottation sur minerai sera effectué en majorité à pH 8.

6.3. RESUME DES RESULTATS

- **SEPARATION PALYGORSKITE - SILICATES/MINERAUX DU CALCIUM – FLOTTATION CATIONIQUE**
  - **pH 8 : 5.10^{-4} M CATAFLOT C50** → étheramines ne flottent pas la calcite, la fluorite et le gypse, séparation minérale moins intéressante qu'avec le Cataflot CSO
- **SEPARATION SILICATES/MINERAUX DU CALCIUM – FLOTTATION ANIONIQUE**
  - **pH8 : l'oléate de sodium (10^{-4} M)** permet la séparation des silicates des minéraux du calcium
  - **pH8 : AERO 6493 (100mg/L), S-9839 (50 mg/L), D2EHPA (20 mg/L), Flotinor SM15 (10 mg/L) et AERO 845 N (100 mg/L)** – séparation du gypse et silicates des autres minéraux du calcium – séparation moins intéressante que la séparation minérale silicates/minéraux du calcium
  - **pH < 5** : **AERO 845 N (100 mg/L)** – séparation du gypse, carbonato-fluoro apatite et fluorite de la calcite et des silicates
- **EFFET SYNERGIQUE DE REACTIF CATIONIQUE OU ANIONIQUE AVEC UN REACTIF NON IONIQUE**
  - **Cataflot CSO + PX4826 : ratio 1 : 1** → diminution de la consommation en réactif cationique de dix fois, séparation de la palygorskite, de l'ensemble des minéraux de gangue, silicates et minéraux du calcium **(pH 8)**
  - **Même effet synergique** mis en évidence en utilisant **les étheramines** et **PX4826** à **pH 8**.
  - **Oléate de sodium + PX4826 : ratio 1 : 0,5 à 1 : 2**, la consommation en réactif anionique est baissée de cinq fois pour une récupération identique de calcite, gypse et fluorite. Cependant, la récupération du gypse pour ces ratios diminue de 3 à 2 fois dans ces conditions de flottation **(pH 8)**.
  - **AERO 6493 + PX4826 : ratio 2 : 1** →diminution de la consommation en réactif anionique de cinq fois
  - **D2EHPA + PX4826 : ratio 1 : 1** → diminution de la consommation en réactif anionique de 1,33 fois.
- **AUTRES TYPES DE SEPARATION MINERALE OUVERTURE A LA VALORISATION PAR FLOTTATION DE MINERAI D'URANIUM**
  - **Séparation de la carbonato-fluoro apatite de la calcite à pH 8 : AERO 6493** (acide hydroxamique) **+ PX4826** ou **D2EHPA + PX4826**. L'utilisation de déprimant ne permets pas d'augmenter le contraste de séparation
  - **Séparation de** la carbonato-fluoro apatite **de la calcite à pH 8 : PX4815 + PX4826 (5.10^{-5} M)**
  - **Séparation de la carbonato-fluoro apatite de la calcite à pH < 5** : **AERO 845 N** (sulfosuccinamate)- 100 mg/L
  - **Séparation des micas** (biotite et muscovite) **des tectosilicates et minéraux du calcium – pH 8 : Cataflot CSO** 10^{-5} M.

6.4. CONCLUSION

Cette étude a mis en évidence que l'étude des propriétés électrochimiques des surfaces de minéraux est une étude pouvant donner de bonnes indications quant au pH de flottation et de séparation des minéraux et aux réactifs de flottation utilisés pour effectuer certaines séparation minérales. Cependant, ces propriétés électrochimiques des surfaces minérales, surtout concernant celles des minéraux du calcium, découlent de trois propriétés intrinsèques à ces minéraux telles que le taux de dissolution, la densité de sites positifs ou négatifs et la spéciation de surface. Ces propriétés jouent également un rôle quant à l'adsorption de réactifs à la surface des minéraux du calcium. En définitive, malgré la mise en évidence de certaine séparation minérale pour d'autre pH, le pH 8 proche de la neutralité semble être le pH le plus approprié pour valoriser le minerai de Trekkopje.

Divers types de séparation minérales ont été mis en évidence à pH 8 telles que :

- la séparation de la palygorskite des silicates et des minéraux du calcium avec un mélange de Cataflot CSO et de PX4826 (5.10^{-5} M pour chacun).
- La séparation des minéraux du calcium des silicates en utilisant de l'oléate de sodium à 10^{-4} M.

Ce sont les séparations minérales majeures mises en évidence dans cette étude pour la valorisation du minerai de Trekkopje.

Cependant, l'élimination de la calcite, de la carbonato-fluoro apatite et de la fluorite par flottation à l'aide des divers types de collecteur anionique est intéressante. Ces collecteurs anioniques sont supposés pouvoir s'adsorber à la surface de la carnotite libre ou semi-incluse et permettre sa flottation (cf. **Chapitre 1**). Pour confirmer les résultats obtenus dans cette étude, des essais de flottation sur minerai à pH 8 sont nécessaires.

D'autres types de séparations minérales plus mineures pour la valorisation du minerai de Trekkopje comme la séparation carbonato-fluoro apatite - calcite ont été mis en évidence. Ces séparations minérales peuvent être une ouverture à cette thèse afin de valoriser d'autres types de gisement complexes d'uranium comme des gisements de phosphate par exemple. La séparation des phyllosilicates des tectosilicates et des minéraux du calcium pourrait être aussi une séparation intéressante dans le cas de minerai contenant une forte proportion de ces minéraux. Les essais sur minerai confirmeront si cette technique d'étude de séparation minérale par flottation préalable permet la modélisation de la flottabilité des minéraux.

Enfin, des effets synergiques de réactifs ont été mis en évidence dans ce chapitre. Actuellement, la compréhension de ces phénomènes synergique n'est pas totalement comprise. Une étude de l'adsorption de réactif cationique et non ionique sur la surface des tectosilicates et des phyllosilicate a été alors effectuée. Les résultats sont reportés en **Chapitre 7**. L'étude de l'adsorption des mélanges de réactifs, acide hydroxamique + isoalcool ou D2EHPA + isoalcool est une perspective à cette étude.

Chapitre 7

Etude d'adsorption de collecteur cationique et effet de l'ajout de réactif non ionique sur son adsorption sur les tectosilicates et les phyllosilicates

7.1. Adsorption d'un collecteur sur une surface homogène

7.2. Adsorption d'un collecteur sur une surface hétérogène

7.3. Résultats

7.4. Résumé des résultats

7.5. Conclusion

7. ETUDE D'ADSORPTION DE COLLECTEUR CATIONIQUE ET EFFET DE L'AJOUT DE REACTIF NON IONIQUE SUR SON ADSORPTION SUR LES TECTOSILICATES ET PHYLLOSILICATES

La flottation d'une particule minérale est fonction de la mouillabilité de la surface minérale et donc de son éventuelle hydrophobie de surface. Ces particules ayant une surface hydrophobe ont une probabilité d'attachement plus importante avec les bulles d'air par rapport aux particules hydrophiles et peuvent adhérer à ces dernières. Les particules dont la surface est hydrophile ne peuvent adhérer à ces bulles et restent alors dans la suspension minérale.

Ces deux types d'état de surface peuvent être naturels mais afin de séparer sélectivement des minéraux dont leur propriété de surface est similaire, un changement de ces propriétés doit être effectué par l'adsorption de réactifs hétéropolaires. Ces derniers rendent la surface de ces particules hydrophobe ou hydrophile suivant le type de procédé de flottation et de séparation minérale voulue.

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence des effets synergiques entre deux types de collecteur cationique et non ionique et également entre réactif anionique et non ionique à pH 8. Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption du collecteur cationique et l'effet que peut avoir l'ajout de collecteur non ionique sur l'adsorption du réactif cationique sur la surface minérale, une étude d'adsorption de ces derniers a été réalisée à l'aide de la chromatographie gazeuse et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse. Ces études d'adsorption ont été réalisées selon le protocole expérimental reporté en **Chapitre 3**.

7.1. ADSORPTION D'UN COLLECTEUR SUR UNE SURFACE HOMOGENE

Deux théories sont émises quant à l'adsorption de tensio-actifs à la surface d'un minéral. La première est la théorie de la formation d'hémimicelles de réactifs à la surface du minéral, théorie supportée par Gaudin et Fuerstenau, (1955). Cette dernière étant basée sur des études expérimentales d'adsorption de réactif et des études expérimentales de potentiel zêta. Selon ce modèle, pour des concentrations faibles en surfactant ionique, ces derniers s'adsorbent sur la surface minérale comme des ions individuels, la tête polaire étant fixée sur la surface minérale chargée (cf. **Chapitre 5**) et ce, jusqu'à un point critique. Pour de plus

fortes concentrations, les molécules s'associent et s'adsorbent en patch sur les surfaces minérales. Böhmer et Koopal, 1992 a, b et c, ont mis en évidence expérimentalement ces phénomènes.

Ce modèle pourrait prédire la plupart des phénomènes d'adsorption observés expérimentalement. Cependant, selon Cases et al., 2002, il ne pourrait expliquer l'origine des agrégats moléculaires sur les surfaces homogènes de taille réduite et les conditions de formation de la douche couche de surfactants thermodynamiquement.

Le deuxième modèle proposé est celui de la condensation bidimensionnelle de surfactants à la surface des particules pouvant expliquer ces phénomènes (Cases et Villieras, 1992). La théorie de ce modèle est développée ci-après.

7.1.1. Equation générale d'équilibre

Selon Cases et Villieras (1992), l'adsorption de réactifs hétéropolaires ou de tensio-actifs sur la surface minérale homogène sans dissociation des molécules adsorbées peut être décrite par l'**Equation VII-1** :

$$kTlnC_{e,n} = -\overline{\varphi_a} - kTlnW_a + kTln\frac{\theta}{1-\theta} \qquad \text{(VII-1)}$$

Avec

$C_{e,n}$: concentration molaire du tensio-actif avec n groupe de groupements CH_2 dans la chaine alkyl en solution, en équilibre avec la couche de tensio-actifs adsorbés

θ : le degré de recouvrement

k : la constante de Boltzmann

T : la température absolue

φ_a : le travail différentiel de désorption par molécule au degré de recouvrement θ

$kTln\frac{\theta}{1-\theta}$: l'entropie différentielle de configuration par molécule. L'hypothèse de Bragg-Williams selon laquelle chaque configuration de la molécule possède le même poids statistique est appliquée dans cette équation.

$kTlnW_a$: La somme des entropies autres que celle de l'entropie de configuration.

7.1.2. Origine et type de l'adsorption.

Le travail différentiel de désorption par molécule au degré de recouvrement θ vient de la différentiation de l'intégrale du travail de désorption T de N molécules de tensio-actif adsorbées déplaçant le solvant de la suspension minérale. L'**Equation VII-2** permet l'expression de ce travail. Cette équation permet de définir le type d'adsorption et son origine.

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + \theta\omega \qquad \text{(VII-2)}$$

Avec

φ_a^0 : l'intéraction normale adsorbat-adsorbant

ω : la somme par molécule des intéractions latérales dans la couche adsorbée dans le cas où le taux de recouvrement θ est égal à 1.

7.1.2.1. Intéraction normale adsorbat-adsorbant

L'interaction normale adsorbat-adsorbant est le travail qu'il faut fournir pour défaire les liaisons formées entre le tensio-actif et le groupement chimique à la surface minérale. Son opposée, $-\varphi_a$, traduira l'énergie potentielle de formation de ces liaisons. La formation de ces dernières est à l'origine de l'adsorption du tensio-actif. D'après Cases et al., 2002, cette adsorption de réactif sur la surface minérale, dans le but de l'hydrophober, doit se réaliser pour de très faibles concentrations en tensio-actif, concentrations bien inférieures à la concentration micellaire critique (CMC, C/CMC < 0,001, cf. **Figure 7-2**).

Selon les isothermes d'adsorption obtenues des alkylamines sur la surface de la biotite, Cases (1979) préconise la théorie de la condensation bidimensionnelle étant la base de l'hypothèse de Scarnehorn et al. (1982). Selon la théorie de Cases, la condensation bidimensionnelle des surfactants a lieu à l'interface solide-liquide à la concentration hémimicellaire critique (CHC). Il est supposé que la phase bidimensionnelle est chimiquement identique à l'état de crystal hydrate (en trois dimensions) ou des micelles de surfactants à température inférieure et supérieure au point de Krafft. Cette théorie prédit et les résultats expérimentaux confirment qu'avec une augmentation de la concentration de surfactant, la bicouche de réactifs peut se former à la surface du minéral par intéractions queue-queue des chaines alkyl. Après cette formation, une condensation tridimensionnelle a lieu.

Comme il en a été expliqué en **Chapitre 2**, il existe plusieurs types d'intéraction entre les tensio-actifs et les groupements à la surface minérale tels que l'intéraction électrostatique, l'intéraction par liaison hydrogène et l'intéraction chimique.

L'intéraction électrostatique n'intervient que lorsque le tensio-actif comporte une charge opposée à celle de la charge globale de surface du minéral (Aplan et Fuerstenau, 1962 ; Cases, 1970). Cette intéraction n'intervient que dans le cas de type de collecteur anionique ou cationique suivant le pH. En effet, ces collecteurs selon leur constante d'acidité peuvent être sous forme ionique et donc comporter une charge spécifique selon le type de réactif (cf. **Chapitre 2**).

L'intéraction par liaison hydrogène est une intéraction par liaison faible. Selon Cases et Villieras (1992), elle s'effectue en général avec les réactifs de flottation non ionique entre la tête polaire de ces molécules (groupement hydroxylé) et les groupements hydroxylés également de la surface du minéral (cf. **Chapitre 2**). Les deux types d'intéraction décrites ci-avant sont appelées adsorption de type physique ou physisorption.

Enfin, les liaisons de type chimique se réalisent par formation d'un composé entre la forme ionique du réactif de flottation et les ions en surface du minéral. C'est la chemisorption (Aplan et Fuerstenau, 1962 ; Prédali et Cases, 1973 ; Mielczarski et al., 1998).

7.1.2.2. Les liaisons latérales dans la couche adsorbée

Un autre type de liaison peut intervenir lors de l'adsorption de tensio-actif sur la surface d'un minéral et de la formation d'une couche compacte de réactif. Ce sont les liaisons latérales entre les chaines alkyl du réactif. Cette intéraction est définie par le terme « $\theta\omega$ » de l'**Equation VII-2**.

Selon les valeurs de ω, plusieurs types d'isothermes d'adsorption peuvent être déduites de l'**Equation VII-1**, équation de l'isotherme de Frumkin-Fowler (Yang, 1995).

Dans le cas où, ω est égale à 0, aucune intéraction latérale n'intervient entre les molécules de tensio-actif adsorbées sur la surface minérale. L'**Equation VII-1** décrit dans ce cas-là, l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Dans le cas où la somme par molécule des intéractions latérales dans la couche adsorbée θ = 1 (ω) est inférieure à 4kT, l'**Equation VII-1** décrit l'isotherme d'adsorption de Temkin décrivant l'adsorption de tensio-actifs ayant une chaine aliphatique composée d'au moins neuf groupements CH_2.

Enfin, pour un ω supérieur à 4kT, cette même équation décrit l'isotherme de Frumkin-Fowler correspondant à une adsorption bidimensionnelle de réactif sur une surface minérale homogène.

Ces intéractions latérales des chaines hydrocarbonées ne peuvent être négligées dans le cas de l'adsorption d'amines à longue chaine aliphatique et également de collecteur non ionique comportant une longue chaine carbonée.

L'expérimentation ne permet pas d'accéder aux termes de l'**Equation VII-1**. Cette dernière décrit parfaitement l'adsorption de façon théorique. Afin de s'affranchir de ceci, Cases (1967) ainsi que Motomura et al. (1982) ont réalisé des expérimentations permettant de comparer la distribution des molécules de tensio-actif dans une couche adsorbée avec une phase de référence simple. Ainsi, il a été possible de comparer le comportement thermodynamique d'un hémi-micelle à une couche de tensio-actifs adsorbés sur la surface minérale.

7.1.3. Etude de la couche adsorbée par rapport à une phase de référence

Le choix de la phase de référence est déterminé par les caractéristiques de solubilité des tensio-actifs utilisés lors de la flottation en fonction de la température du milieu (cf. **Chapitre 2**) et de même, par les conditions expérimentales dans lesquelles l'isotherme d'adsorption a été obtenue.

La phase condensée des tensio-actifs peut être de deux types tels que la phase cristal hydrate et la phase lamellaire lyotrope ou phase cristal liquide (Belle, 1979).

Pour la phase cristal hydrate, l'isotherme d'adsorption est effectuée pour une température inférieure au point de Krafft du réactif. Pour cette condition de température, les chaînes alkyl des tensio-actifs sont totalement étendues et rigides permettant la formation à la surface du minéral d'agrégats lamellaires soit la structure de la phase crystal hydrate (Brown et al., 1971 ; Luzzati et al., 1960).

Pour la deuxième phase telle que la phase cristal liquide, l'isotherme est réalisée pour une température supérieure au point de Krafft de l'adsorbat.

Suivant les conditions dans lesquelles se trouvent les tensio-actifs, ces derniers s'adsorberont de façon différente sur la surface du minéral et il est donc très important de connaître la physico-chimie du tensio-actif étudié pour comprendre son mécanisme d'adsorption (Cases et Villieras, 1992).

Ci-dessous est développé le traitement thermodynamique dans le cas de la phase cristal hydrate (Cases et Villieras, 1992).

Comme il en a été spécifié auparavant, l'**Equation VII-1** décrit l'équilibre de la phase de molécules adsorbées avec le milieu environnant. Dans le cas de la phase cristal hydrate, son équilibre avec le milieu ambiant est décrit par l'**Equation VII-3**.

$$kTlnC_{s,n} = -\varphi_0 - kTlnW_0 \qquad \text{(VII-3)}$$

Avec

$C_{s,n}$: la concentration à saturation de la phase cristal-hydrate pour un tensio-actif comportant « n » groupement CH_2 dans la chaîne alkyl.

φ_0 : le travail de désorption d'une molécule située dans la position du pas répétable.

$kTlnW_0$: la somme des termes entropiques par molécule dans la position du pas répétable. Son expression change suivant la configuration de la phase de référence choisie. La prise en compte ou non de l'entropie de conformation interne de la molécule sera à l'origine du changement de cette expression.

Dans le cas d'une phase condensée, φ_0 peut être décrit par l'**Equation (VII-4)**.

$$\varphi_0 = \varphi_0^0 - \frac{\omega'}{2} \quad \text{(VII-4)}$$

Avec

$\frac{\omega'}{2}$: le travail qu'il faut pour rompre les liaisons latérales d'une molécule dans la position du pas répétable

φ_0^0 : le travail nécessaire pour rompre la moitié des liaisons d'une molécule du plan, en position du pas répétable, avec les molécules du réseau situées au-delà de celui-ci. La valeur de ce travail peut être exprimée par la structure de la phase condensée de référence dans laquelle les molécules de tensio-actif sont séparées en un groupe A et un groupe B.

L'**Equation (VII-5)** permet de décrire ce travail.

$$\varphi_0^0 = \frac{(\Phi_A^0 + \Phi_B^0)}{2} \quad \text{(VII-5)}$$

Avec

Φ_A^0 et Φ_B^0 : les travaux normaux nécessaires pour dissoudre les molécules A et B respectivement dans l'eau.

S'il est admis que le nombre de coordination et des intéractions latérales par molécules de tensio-actif sont identiques dans un plan réticulaire de la phase de référence que dans la couche adsorbée, et que la couche de surface n'influence aucunement l'organisation de la couche de tensio-actifs adsorbée (Yang, 1995) :

$\omega = \omega_0$ et $W_a = W_0$ (VII-6)

Alors, de part ce développement de ces équations, il est possible d'exprimer l'équation réduite de l'isotherme d'adsorption de Cases-Mutaftschiev (Cases et Mutafshiev, 1968 ; Cases, 1979) (cf. **Equation VII-7**). Cette expression décrit la comparaison entre la couche adsorbée avec la phase de référence correspondant à la différence entre **l'Equation VII-3** et **VII-1**.

$$kTlnC_{s,n} - kTlnC_{s,n} = \Delta\mu = (\varphi_0^0 - \varphi_a^0) + \frac{\omega}{2}(1 - 2\theta) + kTln\frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{(VII-7)}$$

Avec $\Delta\mu$ déterminant la soussaturation. La valeur de cette grandeur est toujours négative dans le cas de l'adsorption. La soussaturation représente la différence de potentiel chimique entre la molécule appartenant à la couche adsorbée en équilibre avec la solution et la même molécule dans la molécule de tensio-actif phase de référence en équilibre avec la solution saturée.

L'**Equation VII-7** permet également de décrire l'influence des liaisons latérales dans la couche adsorbée. La **Figure 7-1** représente de façon schématique l'isotherme de Frumkin-Fowler pour une surface minérale homogène.

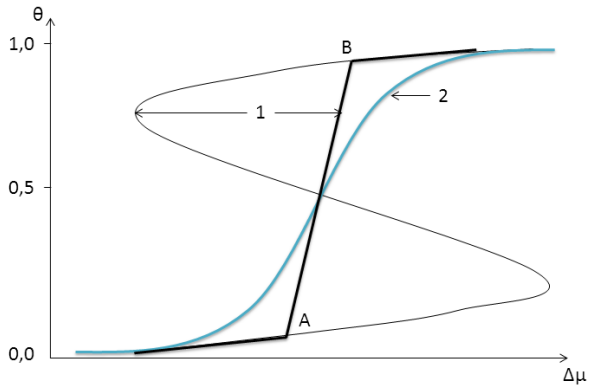


Figure 7-1 - Isotherme de Frumkin-Fowler pour une surface homogène, représentation schématique (Yang, 1995.

Cette isotherme comporte un point d'inflexion pour θ = 0,5. La pente de l'isotherme pourra être négative dans le cas où ω>4kT (courbe 1 – isotherme de Frumkin-Fowler) et positive dans le cas où ω<4kT (courbe 2 – isotherme de Temkin).

La partie de la courbe 1 comprise entre les points A et B coïncide avec des états instables liés à la condensation de la couche. Pour des valeurs de θ inférieurs à A, la couche de tensio-actifs est très diluée, pour des valeurs de θ supérieures à B, la couche de tensio-actifs à la surface du minéral est condensée. Ceci est appelé phénomène de condensation bidimensionnelle et a lieu pour Δμ ayant une valeur de Δμ* (obtenu à partir de l'**Equation VII-7** pour θ = 0,5).

L'**Equation VII-8** décrit cette valeur particulière de Δμ.

$$\Delta\mu^* = kTln\frac{C_{e,n}}{C_{s,n}} = \varphi_0^0 - \varphi_a^0 \qquad \text{(VII-8)}$$

Et l'**Equation VII-2** peut devenir dans ce cas-là particulier :

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + \frac{\omega}{2} \qquad \text{(VII-9)}$$

7.1.4. La signification physique de l'isotherme au plan (θ, Δμ)

A partir de l'**Equation VII-8**, il est possible de dire que φ_0^0 est une constante indépendante de la longueur de la chaine alkyl des collecteurs similaires (le chlorure d'hexadécylamine par exemple) et que les isothermes d'adsorption sur une même surface comporte également la marche définissant la condensation bidimensionnelle définie à partir du point B sur la **Figure 7-1**. Ces isothermes d'adsorptions doivent selon tout vraisemblance

se superposer pour un même collecteur et une même soussaturation Δμ*. Cette hypothèse a été vérifiée dans de nombreux systèmes étudiés (Cases, 1967; Prédali et Cases, 1973 ; Cases et Villieras, 1992, Cases et al., 2002).

La soussaturation dans le plan (θ, Δμ*) est possible pour une soussaturation Δμ* calculée selon la concentration de saturation de la phase cristal hydrate pour T<Tk ou selon la concentration de la phase lyotrope lamellaire pour T>Tk (Yang, 1995).

Pour une série de réactifs similaires, il existe un rapport constant entre la concentration d'équilibre de la phase lyotrope lamellaire ($C_{0,L,n}$) et la concentration micellaire critique tel reporté dans **l'Equation VII-10**.

$$A = \frac{C_{0,L,n}}{CMC_n} \tag{VII-10}$$

De ce fait, l'**Equation VII-8** devient :

$$\Delta\mu^* = kTln\frac{C_{e,n}}{CMC_n} = \ \varphi_0^0 + A - \varphi_a^0 \ = B - \varphi_a^0 \tag{VII-11}$$

B est une constante pour une série homologue de tensioactifs.

De part ces équations, la position de la marche caractéristique de la condensation bidimensionnelle ne dépend que de la valeur de l'intéraction normale du réactif. Dans le cas de l'adsorption d'une série de tensio-actifs similaires sur des surfaces homogènes de différents types d'adsorbants, I, II et III tels que

$$\varphi_{a,I}^0 > \varphi_{a,II}^0 > \varphi_{a,III}^0 > 0$$

La condensation des tensio-actifs sur la surface minérale devrait s'effectuer pour des concentrations d'équilibres selon l'ordre défini ci-dessous (cf. **Equation VII-8**).

$$C_{e,n,III}^* > C_{e,n,II}^* > C_{e,n,I}^*$$

En d'autres termes, la concentration nécessaire pour atteindre le taux de recouvrement θ est d'autant plus faible que l'intéraction normale est plus forte. Dans le cas où les isothermes ne sont pas superposées, l'état de la couche adsorbée n'est pas celui de la phase de référence.

Un autre paramètre rentre en jeu pour déterminer cette concentration, l'énergie latérale ω pouvant être exprimée selon l'**Equation VII-12**.

$$\omega = n\Delta\omega_{CH_2} - \omega_0 \tag{VII-12}$$

De par cette expression de l'énergie latérale ω, il est possible de définir la condensation bidimensionnelle à la valeur du taux de recouvrement de 0,5 selon l'**Equation VII-13**.

$$kTlnC_{e,n}^{*} = \frac{-n\Delta\omega_{CH_2}}{2-kTlnW_a+\frac{-\varphi_d^0+\omega_0}{2}} \quad \text{(VII-13)}$$

Pour un tensio-actif ayant une longueur de chaine alkyl comprise entre 11 et 20 carbones, il est possible de définir cette condensation selon l'**Equation VII-14**.

$$kTlnC_{e,n}^{*} = \frac{-n\Delta g}{2+E'} \quad \text{(VII-14)}$$

Avec

Δg : l'énergie de transfert d'un groupement CH_2 de la solution ambiante à la couche adsorbée

E' : une constante comprenant l'ensemble de termes entropiques

L'**Equation VII-14** est, dans le plan (ln $C_{e,n}$), une droite obtenues à partir des isothermes d'adsorption expérimentales réalisées à partir d'une série de tensio-actifs similaires (Cases, 1979). La pente de cette droite permet le calcul de Δg (cf. **Equation VII-15**).

$$\Delta g = 2kTln\frac{C_{e,n}}{C_{e,n+1}} \quad \text{(VII-15)}$$

Pour des tensio-actifs tels que les chlorures d'alkyl ammonium, Poirier (1984) donne les valeurs de cette grandeur telle que

Pour T>Tk → Δg<1,15kT (référence : phase lamellaire)

Pour T<Tk → Δg>1,4kT (référence : phase cristal hydrate)

En définitive, les **Equations VII-13** et **VII-14**, montrent que les concentrations d'équilibres pour atteindre la condensation bidimensionnelle sont d'autant plus faibles que la longueur de la chaine alkyl est grande. Une chaine alkyl petite ne pourra assurer une hydrophobation de surface suffisante. De plus, comme il a été démontré ci-dessus, l'hydrophobation de la surface dépend du taux de recouvrement dans le domaine ou θ < 1. Une couche d'adsorption stable pour assurer un bilan hydrophobe favorable à la flottation des minéraux dans le cas de collecteur cationique est conditionnée par des intéractions latérales étant proportionnelles à la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

C'est pourquoi, pour l'étude de flottation sur minéraux purs et sur minerai des réactifs de flottation à longue chaine alkyl ont été choisi.

L'hexadécylamine chlorure ainsi que le dodécanol comporte respectivement une longueur de chaine C16 et C12. L'utilisation de ces réactifs en remplacement du Cataflot CSO et du PX4826 s'est réalisée afin d'étudier l'adsorption de réactif de flottation pur de structure quasi-similaire aux réactifs de flottation de départ (Cataflot CSO mélange d'amine primaire C16-C18) et PX4826 (alcool à chaîne C13).

7.2. ADSORPTION D'UN COLLECTEUR SUR UNE SURFACE HETEROGENE

En réalité, dans la nature les surfaces homogènes des minéraux n'existent pas. Les minéraux sont composés de surfaces hétérogènes de par les différentes compositions des faces minérales, la rugosité des surfaces, les impuretés et le broyage (Cases et al., 1985, 1988 ; Goujon et al., 1976 ; Yang, 1995).

Ces surfaces hétérogènes peuvent être considérées comme constituées d'une multitude de surfaces homogènes S_i, avec i le domaine homogène.

Dans ce cas, tous les sites énergétiques sont similaires et la valeur de l'énergie potentielle normale adsorbat-adsorbant est $-\varphi_{a,i}^{0}$.

Le taux de recouvrement global d'une surface hétérogène est la somme des taux de recouvrement des domaines homogènes pondérée par la surface de ces domaines et de la somme totale de la surface hétérogène. L'**Equation VII-16** exprime le taux de recouvrement globale d'une surface hétérogène.

$$\theta = \frac{{}_i S_i \theta_i}{S} \qquad \text{(VII-16)}$$

Pour chaque domaine homogène constituant une surface hétérogène, les équations établies ci-avant sont identiques et peuvent être utilisées. Les isothermes présentent différentes marches (cf. **Figure 7-2**). L'adsorption s'effectue tout d'abord sur les domaines homogènes les plus énergétiques puis au fur et à mesure de l'adsorption, sur les domaines les moins énergétiques. La hauteur des marches est proportionnelle à la surface du domaine homogène. Expérimentalement, il a été observé que cette hauteur des marches est d'autant plus importante que les énergies des domaines correspondant sont faibles. La **Figure 7-2** montre divers type d'isothermes d'adsorption de tensio-actif de longueur de chaine alkyl différente, sur une surface hétérogène.

Dans le cas où les surfaces hétérogènes sont constituées de domaines homogènes comportant des petites surfaces et si les énergies potentielles normales sont distribuées de façon continue, l'isotherme d'adsorption ne comporte pas de marche, c'est une courbe continue. Chaque point de cette dernière représente la limite d'un domaine homogène, rempli par une couche condensée. Uniquement dans ce cas-ci, la forme et donc la pente de l'isotherme d'adsorption pour une série similaire de tensio-actifs à longue chaîne aliphatique sont indépendantes du nombre d'atome de carbones dans la chaîne.

Lors des études expérimentales, pour chaque point de la courbe, un échantillon de minéral est utilisé. Les résultats expérimentaux montrent généralement un lissage des isothermes d'adsorption obtenues tenant compte des erreurs liées à la prise d'échantillon et à l'hétérogénéité de surface naturelle des échantillons.

D'après la **Figure 7-2**, il est possible d'observer l'apparition d'une marche lors de l'adsorption de la deuxième couche de réactif. Ceci indique que la condensation bidimensionnelle est bien le mécanisme d'adsorption du réactif. Suite à l'adsorption de la première couche de réactif, la surface est considérée comme une surface homogène, l'adsorption de la deuxième couche de réactif se réalise donc en une seule marche (Cases et al., 2002).

Dans le domaine de l'adsorption, un tensio-actif s'adsorbe sur une surface selon deux couches. La troisième couche ne se forme que dans la zone de sursaturation conduisant à la précipitation des réactifs dans le cas où T<Tk ou à la formation de phases lamellaires quand T>Tk.

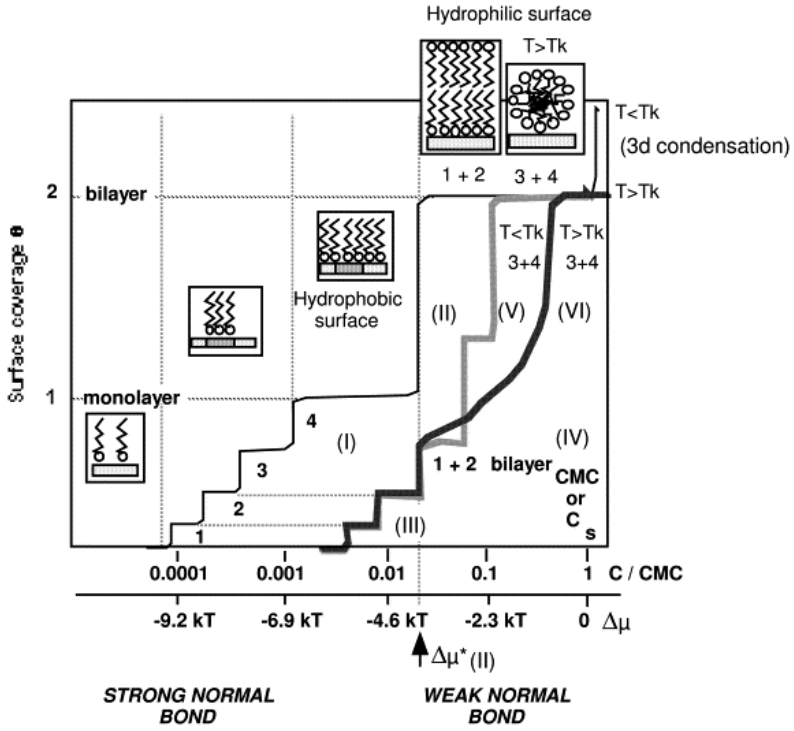


Figure 7-2 - Représentation schématique des différentes formes d'isothermes d'adsorption des tensio-actifs, obtenues sur des surfaces hétérogènes de solides hydrophiles (Cases et al., 2002)

La flottation est une technique basée sur la modification des propriétés de surface d'un minéral dans le but de rendre sélectivement hydrophobe la surface du minéral que l'on souhaite valoriser. Pour rendre cette surface hydrophobe, une seule couche de réactif hétéropolaire ou collecteur est requise. Dans le cas d'adsorption d'un nombre divers de couches (taux de recouvrement égal ou supérieur à 1), la surface du minérale peut devenir hydrophile, ne permettant pas son attachement avec les bulles d'air.

7.3. RESULTATS

Les échantillons utilisés pour cette étude d'adsorption ont une taille différente de celle des échantillons utilisés lors des essais de flottation (-100+20 µm). La taille des particules de ces échantillon est inférieure à -20 µm. Le **Tableau 7-1** montre les différentes surfaces spécifiques des minéraux étudiés, les silicates.

	quartz	microcline	albite	biotite	muscovite	palygorskite
Surface spécifique (BET – m^2/g)	0,7 ± 0,4	1,5 ± 0,5	2,1 ± 0,6	4 ± 0,6	4 ± 0,5	216,5 ± 3,5

Tableau 7-1 – Surface spécifique BET (m2/g) du quartz, du microcline, de l'albite, de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite (-20µm).

Chaque essai d'adsorption utilise 200 mg de minéral contacté avec 100 mL de solution collecteur. Comme il en a été reporté dans le **Chapitre 3**, la mesure de la concentration à l'équilibre avec la concentration de molécules adsorbée à la surface minérale après contact ou concentration restante dans la solution aqueuse a été réalisée par chromatographie gazeuse. La limite de détection est estimée à $5{,}10^{-8}$ M pour le chlorure d'hexadécylamine (HDA) et 5.10^{-9} M pour le dodécanol (DOD).

Selon le **Chapitre 2**, il a été déterminé que la limite de solubilité de HDA se situe à 5.10^{-4} M et que pour un pH inférieur à 10,63, ce réactif est majoritairement sous forme ionique. De ce fait, puisque les essais d'adsorption ont été réalisés pour un pH à 8, la forme majoritaire de ce réactif est sous forme ionique. Quant au dodécanol (DOD), la forme majoritaire des réactifs non ioniques est moléculaire pour tous types de pH (cf. **Chapitre 2**). L'ensemble des essais d'adsorption ont été réalisés à température ambiante soit à 20°C, température en-dessous de la température de Krafft de l'hexadécylamine estimée à 48 °C (Ericksson et Larsson, 1981). Les réactifs non ioniques tels que le dodécanol ne comportent pas de température de Krafft (Myers, 2006).

En conséquence, la phase de référence pour la modélisation des isothermes d'adsorption avec l'hexadécylamine chlorure et le dodécanol sera la phase cristal hydrate (**Equations** développées ci-avant). L'aire de la section des molécules de HDA et de DOD sont reportés en **Tableau 7-2**, ceci permettant de calculer le taux de recouvrement de ces molécules sur la surface minérale.

	hexadécylamine chlorure	dodécanol
Aire de la section σ ($Å^2$)	35 (Yang, 1995)	56,5 (Fuji et al., 1999)

Tableau 7-2 – Aires de la section des molécules d'hexadécylamine chlorure et de dodécanol.

7.3.1. Isotherme d'adsorption

Cette étude d'adsorption s'est attelée à comprendre l'effet de l'ajout d'un réactif non ionique sur l'adsorption d'un collecteur cationique (amine primaire à longue chaine alkyl) à la surface de deux familles de minéraux tels que les tectosilicates et les phyllosilicates. Par là même, ceci pourra peut-être expliquer les effets observés lors des essais de flottation sur ces minéraux à pH 8 comme l'abaissement de la consommation en collecteur cationique principal et l'augmentation du taux de récupération de ces minéraux avec une concentration moindre en réactif principal.

7.3.1.1. Système tectosilicates-amine, tectosilicates-amine-réactif non ionique

Les **Figures** suivantes reportent les isothermes d'adsorption de HDA, DOD et du mélange HDA et DOD, à divers ratio : 2:1, 1:1, sur la surface du quartz, du microcline et de l'albite. La quantité de molécules de réactif adsorbées sur la surface minérale de ces tectosilicates en fonction de la concentration initiale de collecteur est illustrée. Ces isothermes d'adsorption sont obtenues selon le protocole expérimentale reporté en **Chapitre 3**.

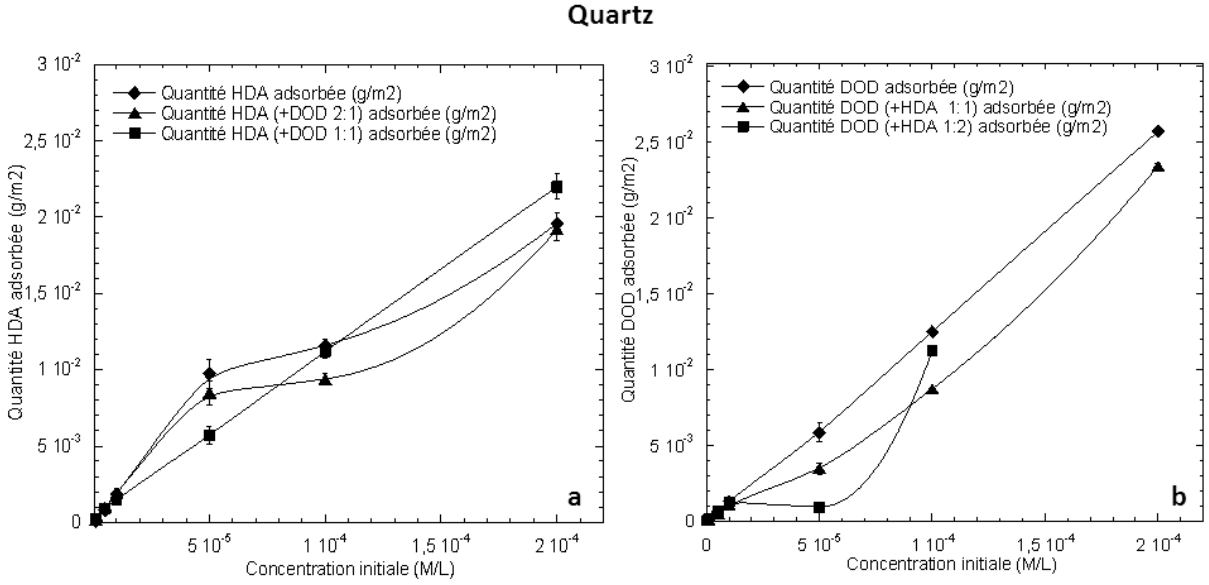


Figure 7-3 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface du quartz en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD.

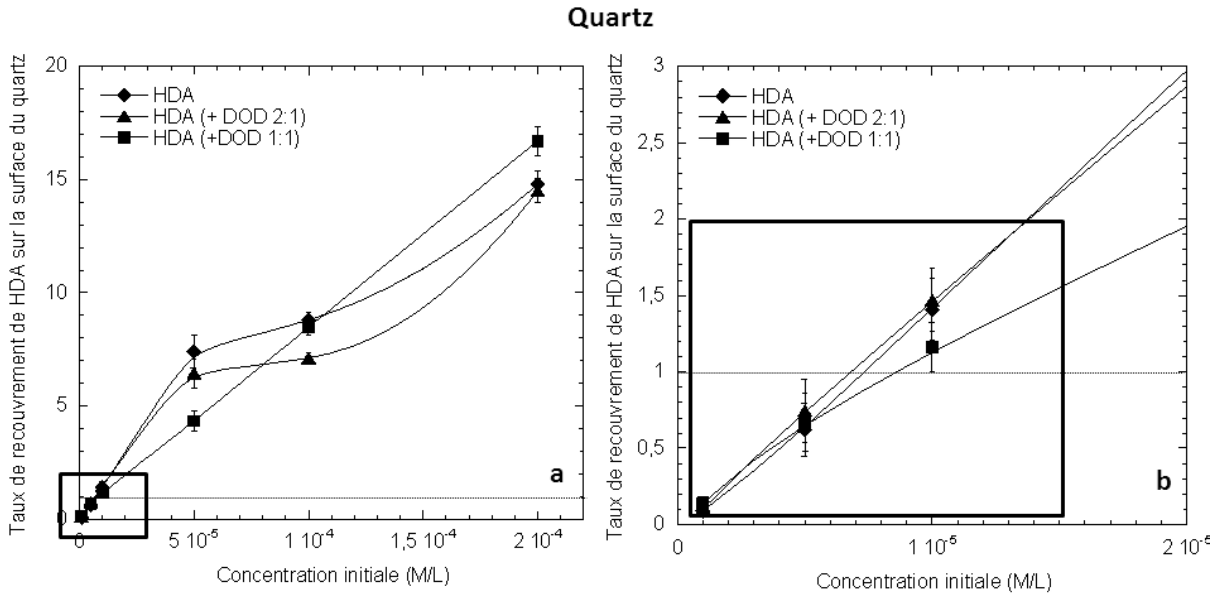


Figure 7-4 - Taux de recouvrement de la surface du quartz par HDA (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de HDA (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

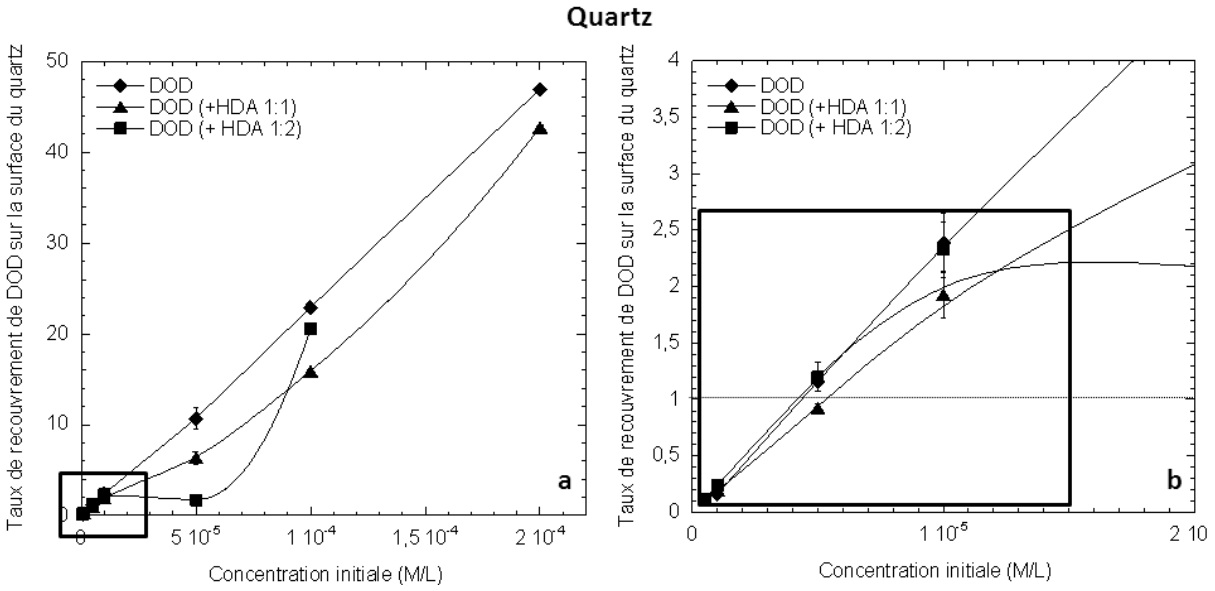


Figure 7-5 - Taux de recouvrement de la surface du quartz par DOD (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de DOD(b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

En prenant en compte la quantité du solide utilisé pour l'ensemble des essais d'adsorption sur les tectosilicates et également sur les phyllosilicates de 200 mg et les surfaces spécifiques de chacun des minéraux (cf. **Tableau 7-1),** il est aisé de calculer la surface de ces minéraux mise en jeu pour chacun des systèmes d'adsorption. En ce qui concerne le quartz, l'albite et le microcline cette surface est de 0,14 m^2, 0,42 m^2 et 0,3 m^2 respectivement. Il est considéré généralement dans un système d'étude d'adsorption que 1 m^2 de surface du minéral est nécessaire pour obtenir une sensibilité suffisante. Suivant les surfaces des tectosilicates utilisés pour cette étude, les résultats obtenus sur les tectosilicates sont à considérer avec prudence.

Comme il en a été reporté au **Chapitre 7-2**, la section d'aire σ du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol est de 35 Å et de 56,5 Å (Yang, 1995 ; Fuji et al., 1999). Les calculs permettant d'obtenir les isothermes d'adsorption dans les **Figures 7-4, 7-5, 7-7, 7-8, 7-10 et 7-11** sont reportés en **Annexes 11**.

Concernant le quartz, le degré de recouvrement est d'environ 0,5 pour une concentration de 4.10^{-6} M de chlorure d'hexadécylamine seul ou en présence de dodécanol. La monocouche de HDA est atteinte sur la surface du quartz, lorsque HDA est utilisé seul ou en présence de DOD (ratio HDA:DOD, 2:1) pour une concentration d'environs 7.10^{-6} M. Pour un ratio de 1:1, cette monocouche est atteinte pour des concentrations initiales en HDA de 9.10^{-6} M. Cependant, en prenant en compte les barres d'erreur, il n'est pas possible de conclure quant à l'effet de l'ajout du dodécanol sur l'adsorption de HDA. L'isotherme d'adsorption pour des taux de recouvrement inférieur à 2 est une courbe lisse. Elle ne présente aucune marche entre le taux de recouvrement θ = 1 et θ = 2. Ceci est certainement dû au fait du nombre peut important de mesures effectuées dans cette gamme de recouvrement. Au-delà d'un taux de recouvrement de 2, la forme de l'isotherme d'adsorption de HDA utilisé seul et HDA + DOD, ratio 2 :1, ne varie pas. Toutes deux présentent une marche au niveau de recouvrement proche de 7. Au-delà d'un taux de recouvrement de 2, selon la théorie de Cases et Villieras (1992), il est considéré que le tensio-actif se condense de façon tridimensionnelle conduisant à la précipitation de ce dernier sur la surface de la particule. Il y a alors un changement de comportement de précipitation de HDA en fonction de la quantité présente de dodécanol.

D'après les **Figures 7-5a et b**, pour un taux de recouvrement de 1 (monocouche de réactif), la concentration critique hémi-micellaire de DOD ne varie pas pour un ratio de HDA : DOD de 2 :1. Lorsque ce ratio est de 1 :1, cette dernière augmente légèrement pour atteindre une concentration de $5,5.10^{-6}$ M alors que la concentration hémi-micellaire critique pour le DOD seul ou avec HDA (ratio HDA : DOD, 2 :1) s'élève à $4,5.10^{-6}$ M. Jusqu'à un taux de recouvrement de 2, les isothermes d'adsorption de DOD sont des droites et ne présentent aucunement de point d'inflexion ou de marche. Ceci indiquerait que les sites à la surface du quartz de type $>SiO^-$ sont énergétiquement comparables.

Tout comme il en a été discuté auparavant, au-delà du taux de recouvrement θ = 2, les molécules de tensio-actif se précipitent à la surface du quartz. Il est remarqué dans la **Figure 7-5a** que le comportement de précipitation du dodécanol varie de façon conséquente en présence d'hexadécylamine.

Il est difficile de conclure sur l'influence que pourrait avoir le dodécanol sur l'adsorption de l'hexadécylamine. Cependant, il a été mis en évidence que le dodécanol et l'hexadécylamine sont coadsorbés à la surface du quartz lors des mélanges. Une deuxième remarque concerne l'adsorption du dodécanol seul à des quantités quasi-similaires à celle de l'hexadécylamine (cf. **Annexe 11 et Figures 7-3a et b**).

Il peut être alors conclu qu'il existe des intéractions entre les hydroxyles du dodécanol et les groupements silanols à la surface du quartz. Pour une concentration du surfactant inférieure à la concentration micellaire critique (CMC) et un taux de recouvrement θ=1, il pourrait être proposé des intéractions latérales entre les chaînes aliphatiques. Par conséquent, la phénoménologie d'adsorption des alcools sera similaire à celle des amines avec pour seule différence l'intéraction normale adsorbat-adsorbant qui est assurée pour les amines par des intéractions électrostatiques. De ce fait, il peut être avancé une hypothèse selon laquelle une monocouche stable constituée de deux types de molécule est formée.

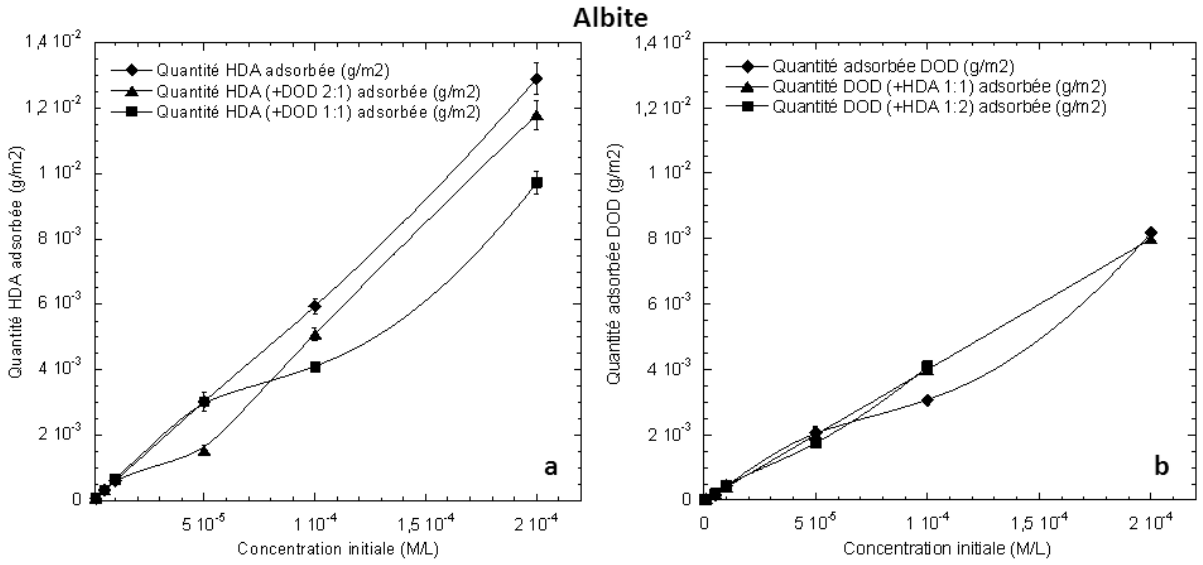


Figure 7-6 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface de l'albite en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD

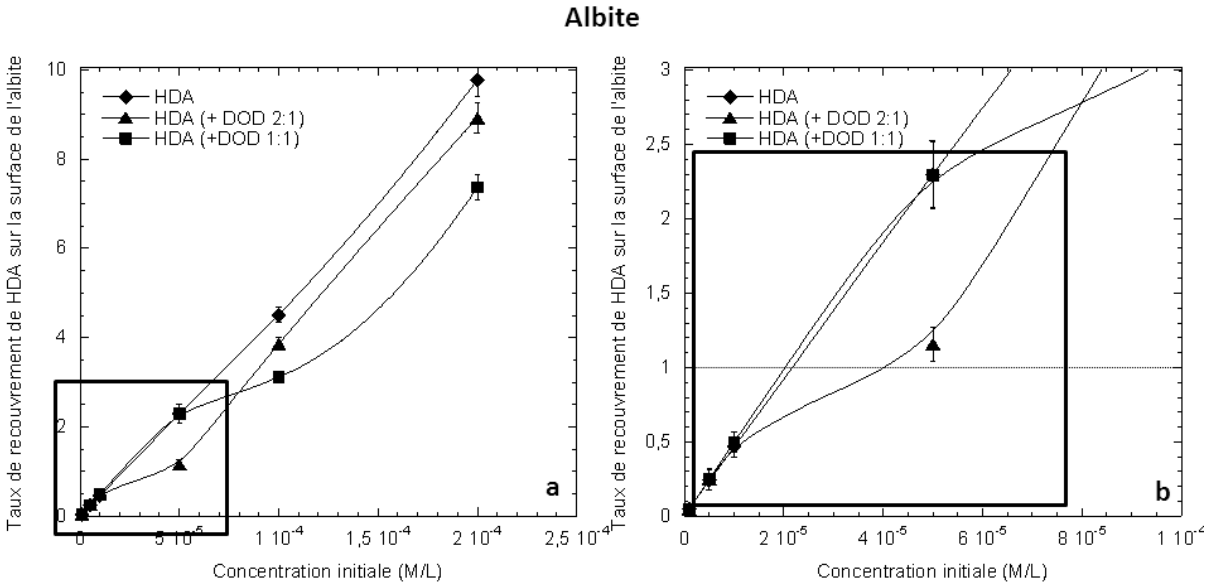


Figure 7-7 - Taux de recouvrement de la surface de l'albite par HDA (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de HDA (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

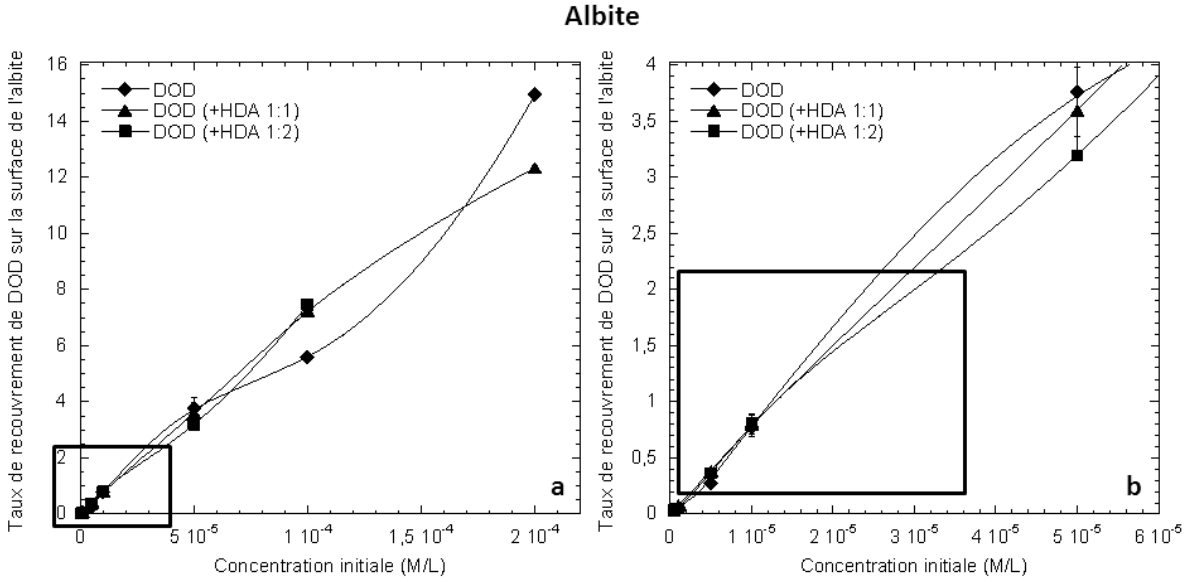


Figure 7-8 - Taux de recouvrement de la surface de l'albite par DOD (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de DOD (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

Contrairement aux résultats obtenus sur le quartz, en présence de dodécanol avec un ratio de HDA : DOD, 2:1, la concentration critique hémi-micellaire en HDA est supérieure à celle de HDA quand il est utilisé seul ou avec un ratio de 1:1. En effet, la concentration hémi-micellaire critique de HDA seul et de HDA (+ DOD), ratio 1 :1 s'élève à 2.10^{-5} M. Celle de HDA (+ DOD), ratio 2 :1 s'élève à 4.10^{-5} M. Cependant, aucune différences notables sur l'adsorption du dodécanol a été observé en présence ou non de l'amine primaire, les concentrations hémi-micellaires critiques sont identiques. La même remarque faite sur l'allure des isothermes d'adsorption sur le quartz peut être émise pour celle concernant l'allure des isothermes d'adsorption de HDA (pour HDA et HDA (+DOD) 1 :1) et de DOD pour un taux de recouvrement inférieur à $\theta = 2$. En effet, ces isothermes sont des droites ne présentant aucun point d'inflexion pour $\theta = 0,5$ et également aucune marche entre $\theta = 1$ et $\theta = 2$. Les sites à la surface de l'albite comme ceux du quartz pourraient être considérés comme homogènes énergétiquement.

Il a été cependant remarqué que l'isotherme d'adsorption de HDA (+DOD) 2 :1, présente une marche pour $\theta > 1$, prouvant la formation d'une surface homogène (après la formation de la monocouche de réactif).

Dans la volonté d'interpréter de façon la plus juste possible, du fait du nombre peu important de point réalisés dans cette gamme de concentration en HDA réalisé et de la quantité en tectosilicates utilisée, il serait judicieux de continuer cette étude en réalisant celle-ci dans les conditions optimales (c'est- à dire avec une quantité de matière plus importante en minéral pour atteindre au moins une surface de minéral proche de $1m^2$). Cependant, il a été observé d'une part que lors des mélanges de HDA et de DOD utilisés, ces deux réactifs sont

adsorbés à la surface du minéral et donc sont coadsorbés et d'autre part, que le dodécanol est adsorbé seul sur la surface de l'albite.

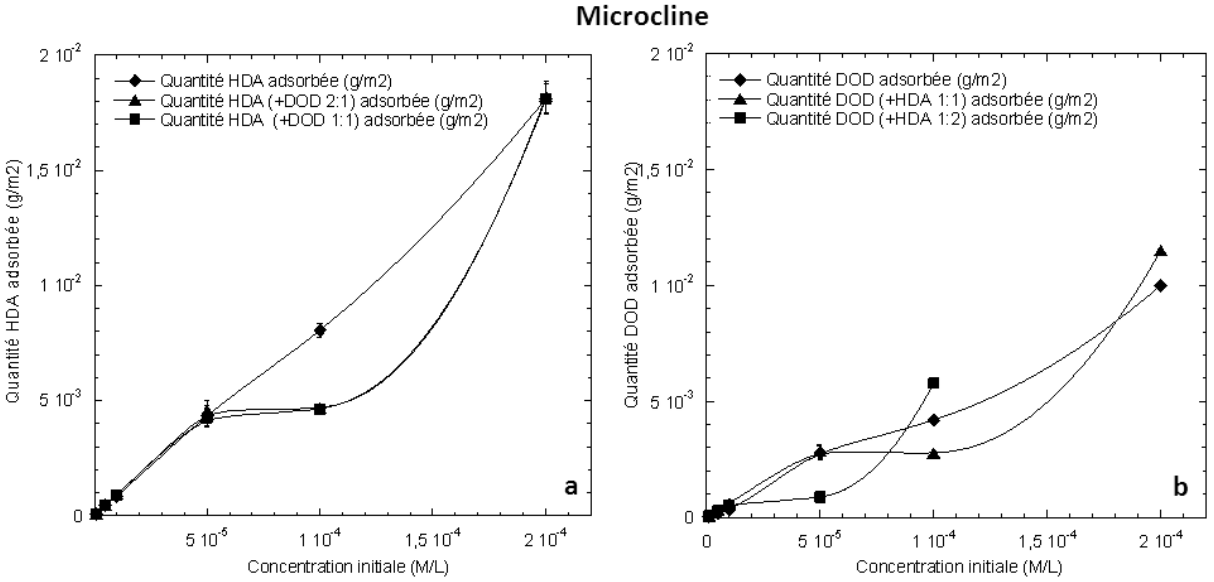


Figure 7-9 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface du microcline en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD.

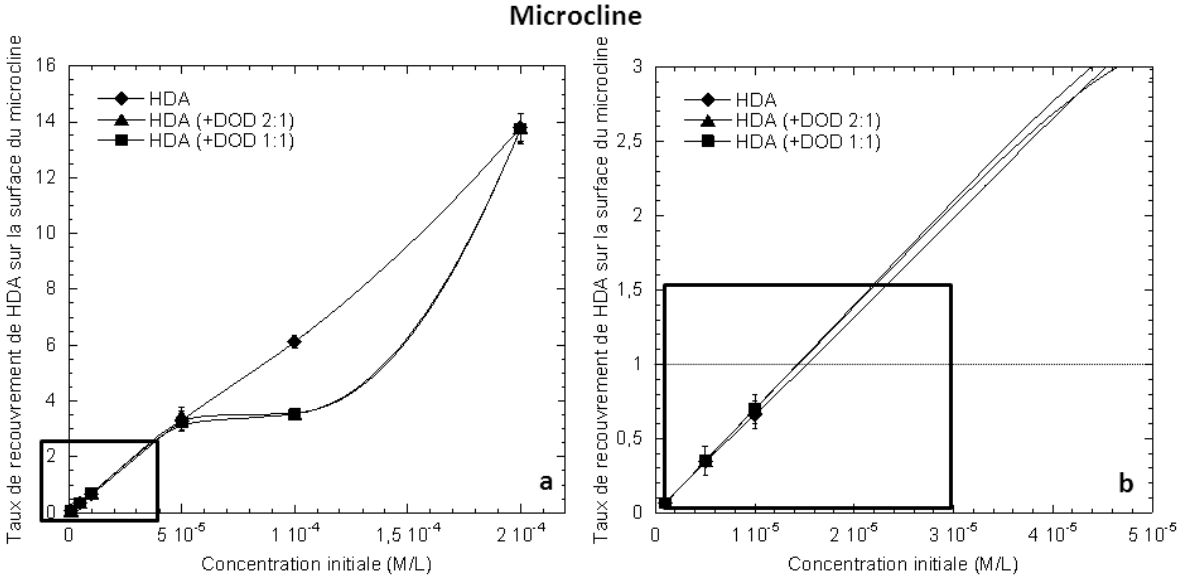


Figure 7-10 - Taux de recouvrement de la surface du microcline par HDA (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de HDA (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

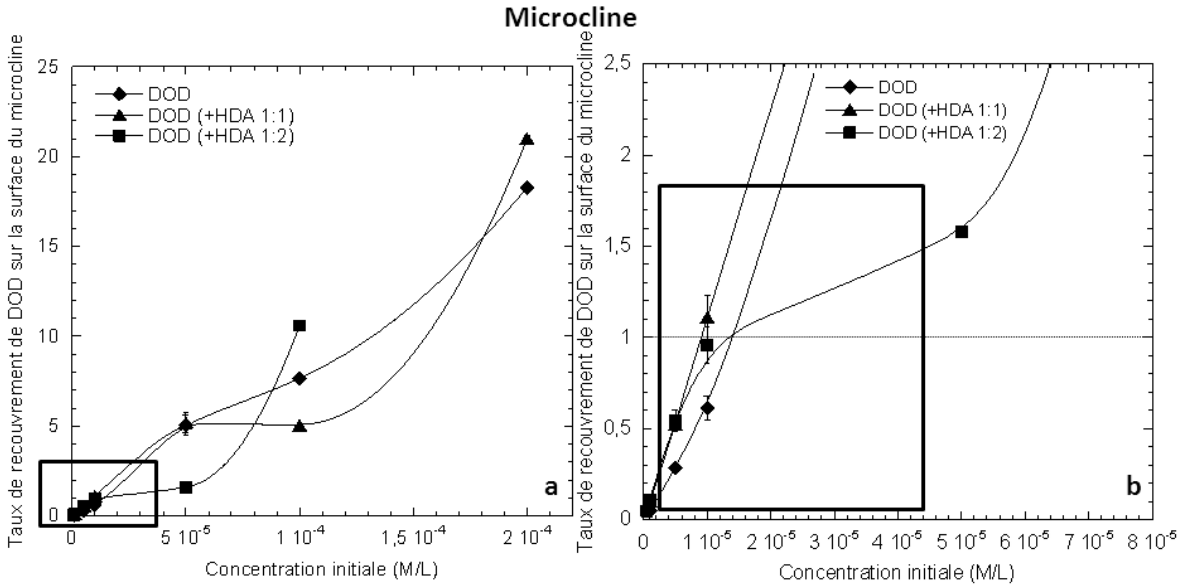


Figure 7-11 - Taux de recouvrement de la surface du microcline par HDA (a) et zoom sur la zone de recouvrement ϑ=1 à l'aide de HDA (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8.

Contrairement à l'albite, d'après la **Figure 7-10b**, il n'a pas été mis en évidence une quelconque influence du dodécanol sur la formation de la monocouche de réactif sur la surface du microcline. En effet, la concentration hémi-micellaire critique de HDA seul ou en présence de dodécanol ne varie pas et est estimée à $1{,}5.10^{-5}$ M. Les isothermes d'adsorption de HDA seul ou en présence de dodécanol sont linéaires, ne présentant pas de marche visible pour un théta compris en 1 et 2 (isotherme d'HDA). Cette remarque n'est pas vrai concernant l'isotherme d'adsorption de DOD en présence de HDA (ratio DOD:HDA, 1:2). Au-delà de la formation d'une double couche de réactif à théta égal 2, le mode de précipitation des amines et du dodécanol diffère selon que le réactif cationique ou non ionique soit seul ou en mélange.

Tout comme les tectosilicates étudiés précédemment, il est difficile d'interpréter ces isothermes d'adsorption compte tenu du fait que la quantité de minéraux étudié n'est pas suffisante pour obtenir une surface proche de $1m^2$. Il serait préférable de continuer cette étude avec la quantité de minéral adéquat afin d'en tirer des conclusions.

Cependant, tout comme pour le quartz et l'albite, cette étude a permis de mettre en évidence la possible adsorption du dodécanol seul, par liaison hydrogène sur les groupements Al-OH et Si-OH, sur la surface du microcline et également la coadsorption du HDA et du DOD sur la surface du microcline.

7.3.1.2. Discussion

A partir des isothermes d'adsorption du sel d'hexadécylamine et du dodécanol sur la surface du quartz, de l'albite et du microcline (cf. **Figures 7-4, 7-5, 7-7, 7-8, 7-10 et 7-11**), il a été démontré :

- La coadsorption de HDA et de DOD lors de l'utilisation de mélange.
- L'adsorption du DOD seul sur la surface du quartz, de l'albite et du microcline.

Il est possible que la présence de DOD sur l'adsorption de HDA (isotherme d'adsorption de HDA (+DOD), ration 2 :1, cf. **Figure 7-5a**) ait une influence mais du fait du peu points réalisés et surtout des conditions expérimentales employées pour construire ces isothermes d'adsorption, il serait mal avisé de conclure quoique ce soit. Il est nécessaire de réaliser ces isothermes d'adsorption avec une quantité suffisante en minéraux de taille -20 µm afin de conclure sur ce point.

Les concentrations obtenues pour former une monocouche sont bien en deçà de la gamme de concentration initiale obtenue pour former une monocouche en utilisant des amines primaires à pH 8 sur le quartz, l'albite et le microcline. Celle trouvée dans cette étude est de 7.10^{-6} M pour le quartz, de 2.10^{-5} M pour l'albite et $1{,}5.10^{-5}$ M pour le microcline. En effet, pour un pH neutre, la concentration initiale requise en dodécylamine pour former une monocouche sur la surface du quartz est de 8.10^{-4} M (Montes, 1993), 9.10^{-4} M (de Bruyn, 1955), 6.10^{-4} M (Doerler, 1981) à pH naturel. Pour des pH proches de 2,3, cette valeur de la concentration hémimicellaire critique de la dodécylamine peut être de 7.10^{-4} M (Yang, 1995) et inférieure à $1{,}2.10^{-3}$ M (Montes, 1993). Selon Yang (1995), pour un pH de 8,8, cette concentration pourrait être de $3{,}6.10^{-5}$ M ou $1{,}3.10^{-5}$ M, selon Montes, (1993).

Il a été démontré dans des études précédentes que plus la chaine aliphatique est grande, plus la concentration hémimicellaire critique est faible (Montes et al., 2007). La valeur obtenue dans cette étude est très éloignée de la valeur obtenue pour la formation de la monocouche de dodécylamine sur la surface du quartz. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'étude de Montes a été réalisée d'une part par de la dodécylamine (C10) ayant une chaine alkyl plus petite que celle de l'hexadécylamine (C16) mais surtout par le fait, que la surface de minéral étudiée ici est bien inférieure à celle requise de 1 m^2. De ce fait, les résultats obtenus dans cette étude pour le quartz ainsi que pour les autres tectosilicates sont difficilement comparables à ceux obtenus précédemment.

De plus, les isothermes d'adsorption de l'hexadécylamine et également du dodécanol ont été réalisées à une température inférieure à la température de Krafft de HDA (le dodécanol ne comportant pas de température de Krafft). Dans ces conditions, selon Cases et Villiéras (1992), il est alors difficile de penser obtenir une adsorption se faisant au-delà de la formation de deux couches. Les valeurs de recouvrements anormales obtenues sur les tectosilicates et

également les valeurs de concentration initiale de l'amine primaire et de l'alcool sont difficilement interprétables.

Cette étude a démontré la coadsorption des deux types de réactifs sur la surface de ces minéraux. Et également l'adsorption du dodécanol seul sur la surface des tectosilicates contrairement à ce qui a été démontré selon Smith (1963), Yoon et Ravishankar (1994, 1996) et Hanumantha Rao et Forssberg (1997).

7.3.1.3. Système phyllosilicates-amine, phyllosilicates-amine-réactif non ionique

Une étude d'adsorption de ces réactifs a été également réalisée sur des phyllosilicates, à pH 8, tels que la biotite, la muscovite et la palygorskite.

Les **Figures 7-12, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16 et 7-17** reportent les isothermes d'adsorption de HDA, DOD et du mélange HDA et DOD sur la surface de ces minéraux. Les isothermes en **Figures 12, 14 et 16** reportent la quantité de réactif adsorbées sur la surface minérale de ces tectosilicates en fonction de la concentration initiale de collecteur. Ces isothermes d'adsorption sont obtenues selon le protocole expérimentale reporté en **Chapitre 3**.

Les surfaces spécifiques de ces minéraux (-20 µm) s'élève à 4 m^2/g pour la biotite et la muscovite et à 216,5 m^2/g pour la palygorskite. La surface totale de ces minéraux pour 200 mg de chacun est alors de 0,8 m^2 pour la biotite et la muscovite et de 43,3 m^2. Il est alors possible de considérer que l'étude d'adsorption de ces deux types de réactif a été réalisée dans de bonnes conditions et que les résultats obtenus sont assez sensibles pour être pris en compte.

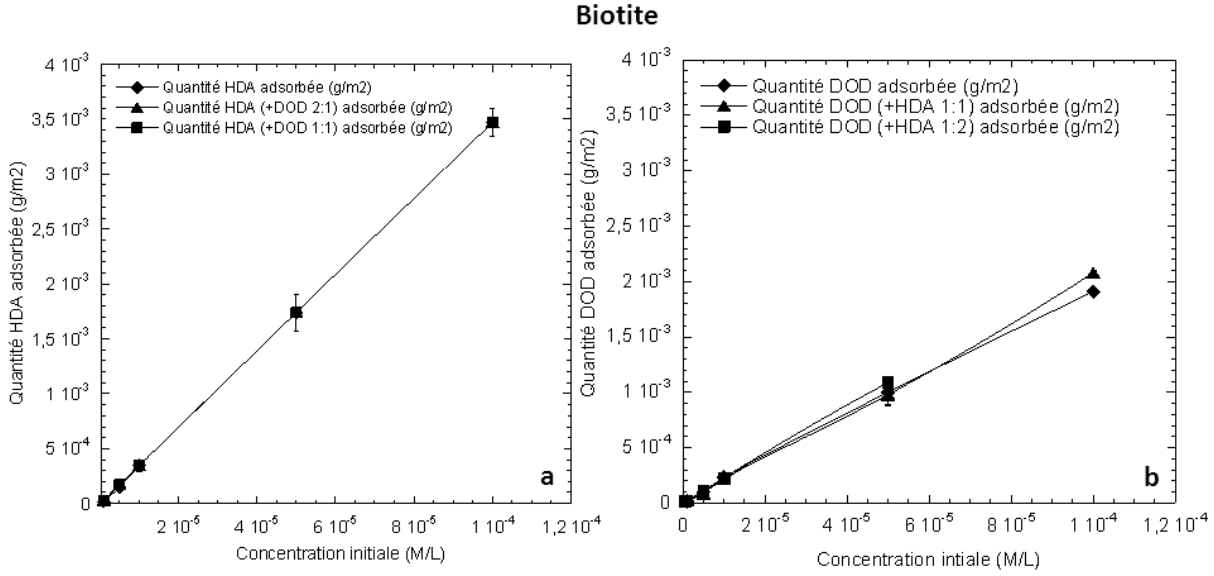


Figure 7-12 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface de la biotite en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD

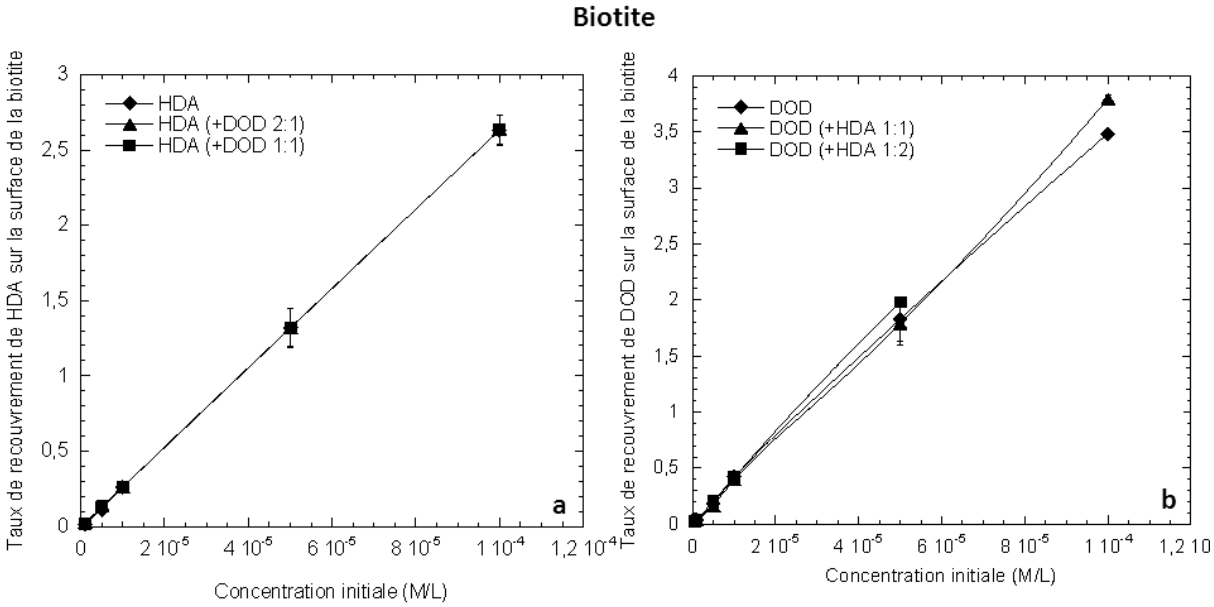


Figure 7-13 - Taux de recouvrement de la surface de la biotite par HDA (a) ou par DOD (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8 (Isothermes d'adsorption de HDA (a) et de DOD (b) sur la biotite)

Le degré de recouvrement de la surface de la biotite atteints 1 pour une concentration hémimicellaire critique en HDA en présence ou non de dodécanol de $4{,}5.10^{-5}$ M. Le degré de recouvrement de la surface de la biotite atteints 1 pour une concentration hémimicellaire critique en dodécanol en présence ou non de chlorure d'hexadécylamine de 2.10^{-5} M. La présence de HDA n'influencerait pas l'adsorption du dodécanol sur la surface de la biotite ou inversement. Cependant, lors de la mesure de la concentration restante par chromatographie gazeuse dans les solutions aqueuses contactées avec 200 mg de biotite, la concentration restante était inférieure au seuil de détection de l'appareil estimé à 5.10^{-8} M pour des concentrations initiales de HDA supérieures à 1.10^{-5} M (HDA seul), 1.10^{-6} M (HDA:DOD, 1:1) et pour la totalité des concentrations initiales de HDA pour HDA:DOD, 2:1. Il n'est pas possible actuellement par la méthode de spectroscopie UV-Visible d'analyser des concentrations aussi faibles. Les isothermes d'adsorption en **Figure 7-13** montrent seulement que le dodécanol et le chlorure d'hexadécylamine sont coadsorbés sur la surface de la biotite.

Sur la surface de la muscovite, la concentration initiale de HDA nécessaire pour former une monocouche de réactif est de 4.10^{-5} M, utilisée seule ou en présence de réactif non ionique (cf. **Figure 7-15**).

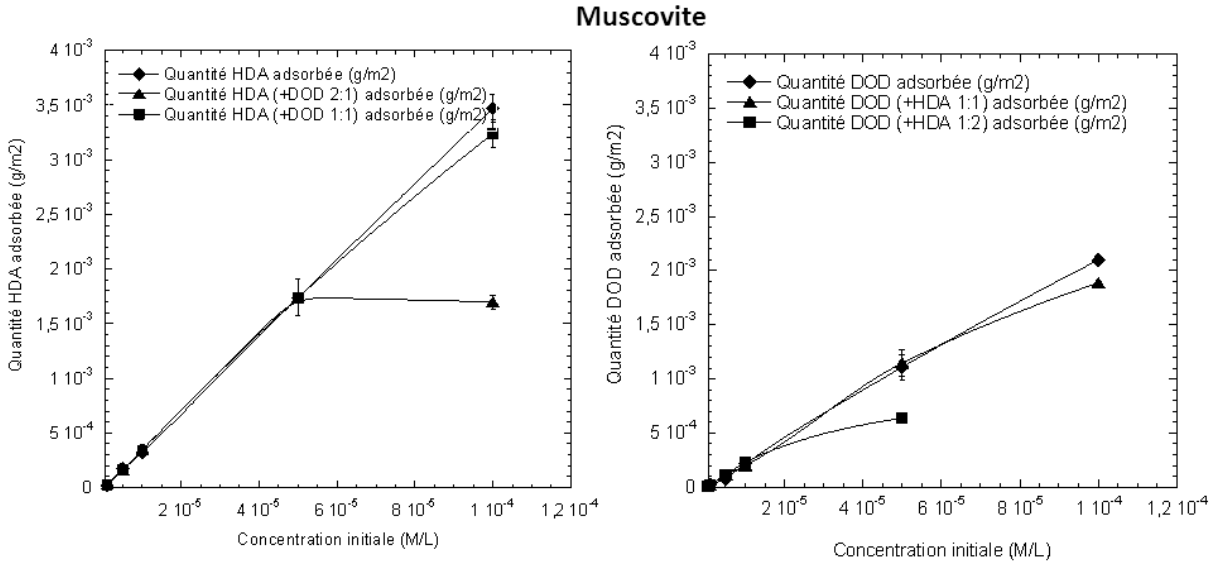


Figure 7-14 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface de la muscovite en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD

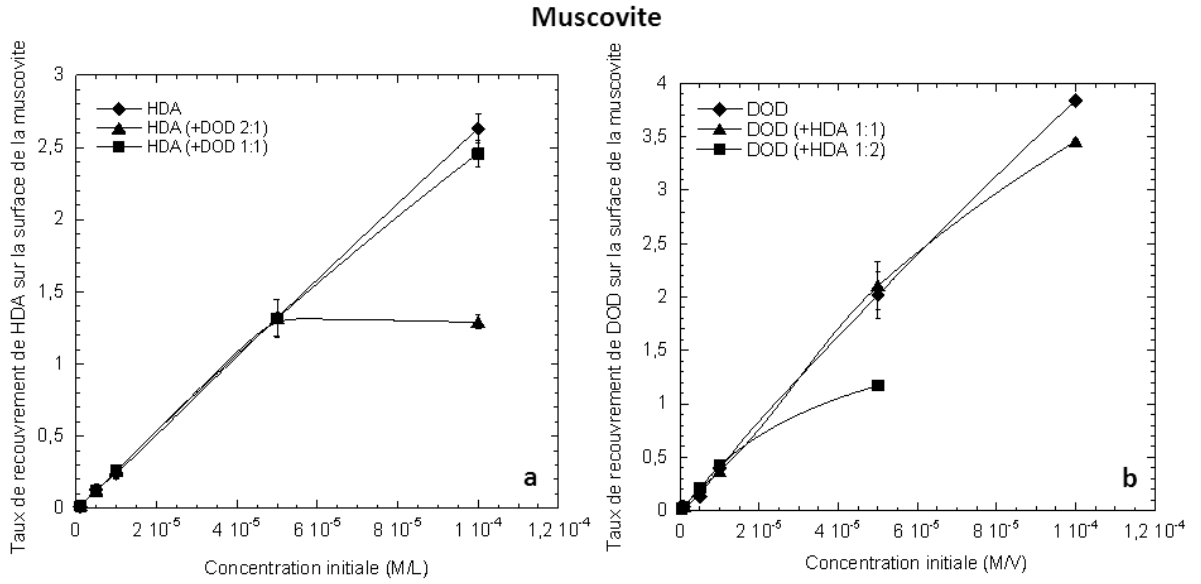


Figure 7-15 - Taux de recouvrement de la surface de la muscovite par HDA (a) ou par DOD (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8 (Isothermes d'adsorption de HDA (a) et de DOD (b) sur la muscovite)

De par la surface spécifique très importante de la palygorskite, la quantité de réactif HDA ou DOD en g reportée à la surface spécifique de cette dernière est très faible comparée à celle sur les tectosilicates et les phyllosilicates (cf. **Figures 7-16** et **7-17**). En effet, pour une concentration initiale de 10^{-4} M en HDA ou en DOD, la monocouche de réactif n'est pas atteinte. Avec ces concentrations initiales en HDA ou DOD seuls, le taux de recouvrement sur la palygorskite est respectivement de 0,05 et 0,07. Pour ces concentrations initiales, la surface de la palygorskite n'est pas hydrophobe. D'après les résultats de flottation obtenus sur ce minéral au Chapitre 6, la palygorskite ne flotte avec les amines ou avec un mélange d'amine et d'alcool pour des concentrations en ces réactifs de 10^{-2} M. Cette étude met alors en évidence que la raison principale de la non récupération par flottation de ce minéral est la

grande surface spécifique de cette argile et également sa forte porosité (étant à l'origine aussi de sa grande surface spécifique).

L'effet de l'ajout de dodécanol sur l'adsorption des amines et inversement a été également étudié. D'après les **Figures 7-16 et 7-17**, il a été mis en évidence que l'ajout d'un réactif de type amine ou alcool à un réactif principal tel qu'amine ou alcool, n'a pas d'effet notable sur l'adsorption du réactif principal sur la surface de la palygorskite. Cependant, le chlorure d'hexadécylamine et le dodécanol sont coadsorbés à la surface de la palygorskite tout comme sur les surfaces de l'ensemble des silicates étudiés.

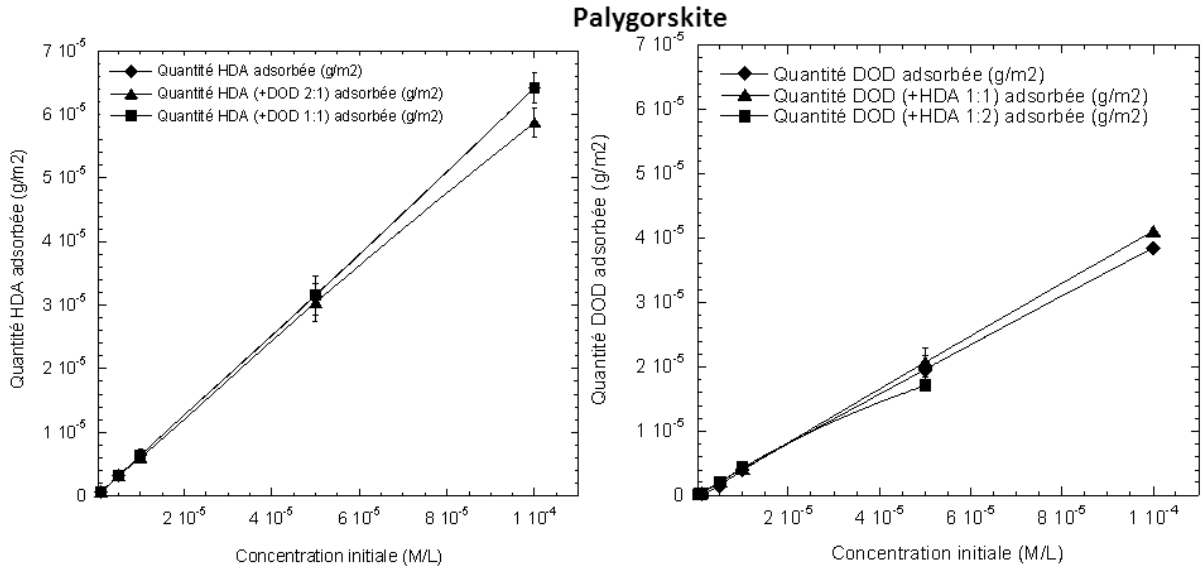


Figure 7-16 - Quantité de HDA (a) et de DOD (b) adsorbée à la surface de la palygorskite en fonction de la concentration initiale en HDA (a) ou en DOD (b) (pH 8) suivant le type de mélange HDA – DOD

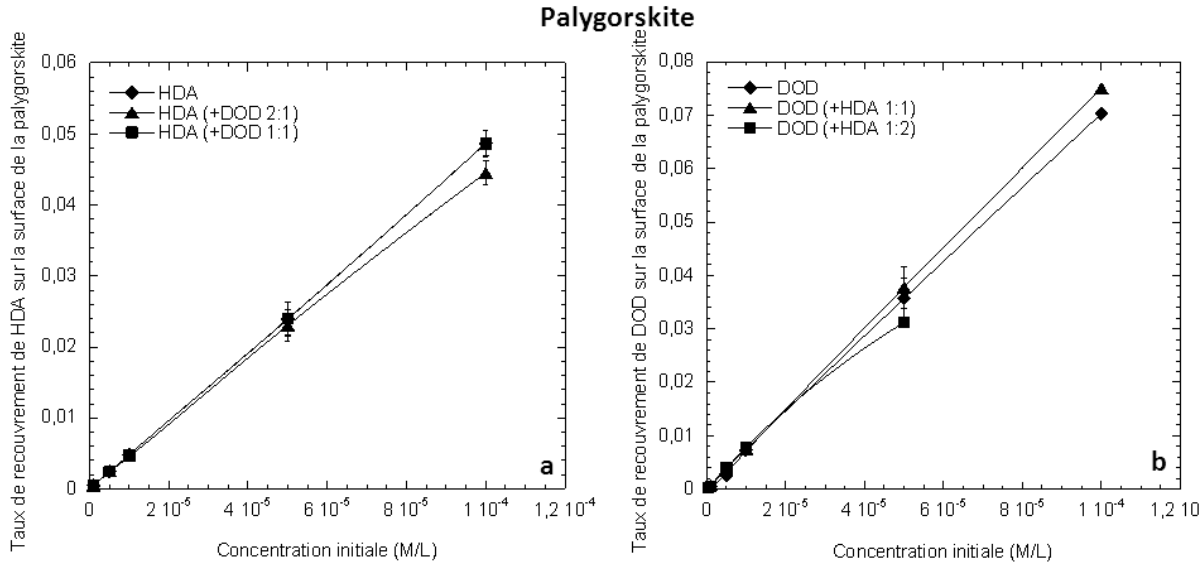


Figure 7-17 - Taux de recouvrement de la surface de la palygorskite par HDA (a) ou par DOD (b) en fonction du type de mélange HDA - DOD à pH 8 (Isothermes d'adsorption de HDA (a) et de DOD (b) sur la palygorskite)

7.3.1.4. Discussion

En regard des conditions expérimentales appliquées à cette étude d'adsorption sur la surface de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite, les résultats d'adsorption obtenus concernant la concentration initiale nécessaire pour obtenir une monocouche de chlorure d'hexadécylamine ou de dodécanol pourraient être acceptables.

Outre le fait que la palygorskite adsorbe une très faible quantité de réactif cationique ou non ionique, expliquant le fait qu'elle ne peut flotter pour de faibles concentrations, il a été mis en évidence dans les systèmes biotite/(réactifs) ou muscovite/(réactifs), la formation d'une monocouche de HDA est réalisée pour des concentrations initiales de $4\text{-}5.10^{-5}$ M seule ou avec du dodécanol. Le comportement d'adsorption de la palygorskite pourrait être expliqué de par sa configuration cristallographique spécifique (cf. **Chapitre 2**).

Concernant l'effet du dodécanol sur l'adsorption de l'hexadécylamine sur la surface de la muscovite, ce dernier avec une présence deux fois moins importante que celle de HDA, abaisse la quantité du chlorure d'hexadécylamine adsorbée à la surface de la muscovite. Cet effet n'est pas remarqué sur la surface de la biotite. Ce résultat n'est visible que pour des concentrations initiales supérieures à 5.10^{-5} M, concentration initiale estimée suffisante pour former une monocouche à la surface de la muscovite. On peut supposer une compétition entre les deux réactifs pour s'adsorber sur la surface minérale. Tenant compte que les deux réactifs s'adsorbent avec la même intensité sur la muscovite on peut avancer l'hypothèse que les molécules d'amine ne font pas de distinction entre les intéraction latérales des molécules d'amine et celles de l'alcool. Cela est vrai aussi pour les molécules d'alcool car les isothermes d'adsorption de deux réactifs ont le même comportement.

Cependant, cela nécessite une étude plus précise pour déterminer est ce que l'ajout de réactif non ionique augmente l'adsorption de réactif ionique par réduction des répulsions électrostatiques des têtes polaires de ces réactifs par l'intercalation des têtes non ioniques entre deux molécules de réactif ionique (Xu et al., 1991 ; Somasundaran et al., 1991 ; Huang et al., 1989, 1996 ; Shimoiizaka et al. (1976) ; Hanumantha Rao et al., 1995). Ceci est vrai dans le cas où la concentration hémimicellaire critique des réactifs ne dépasse pas celle du réactif principal employé seul. L'effet de l'ajout du dodécanol sur l'adsorption du chlorure d'hexadécylamine n'est pas visible sur la palygorskite et la biotite.

Une étude de la surface de ces minéraux par spectroscopie infrarouge pourra peut-être permettre de comparer les résultats obtenus ici et conclure sur cet effet suivant le type de minéraux étudiés.

7.3.1.5. Conclusion isothermes d'adsorption

Deux phénomènes ont pu être mis en évidence :

- l'adsorption du dodécanol seul sur la surface des silicates
- la coadsorption sur la surface des silicates de HDA et de DOD à pH 8.

La formation d'une monocouche de réactif HDA + DOD, ratio 1 :1 ou 2 :1 à [HDA] = 5.10^{-5} M sur la surface de la biotite et de la muscovite est en concordance avec les résultats obtenus en flottation sur ces minéraux à pH 8 (cf. **Chapitre 6**).

7.3.2. Etude infrarouge de l'adsorption de réactif cationique et effet de l'ajout de réactif non ionique

L'adsorption des amines sur les silicates a été étudiée de façon importante, et généralement de façon indirecte, telle que par des mesures d'angle de contact, de potentiel zêta et de réponse à la flottation (Fuerstenau et Raghavan, 1980 ; Smith and Scott, 1990 ; Laskowski, 1989 ; Novich and Ring, 1985 ; Cases et Villiéras, 1992). Le mécanisme d'adsorption des amines sur la surface des silicates dépend généralement du pH (cf. **Chapitre 2**). Dans la région du pH compris entre 2 et 7, les ions ammonium sont physisorbés à l'interface silicate-eau pour une concentration de collecteur inférieure à la concentration micellaire critique selon le modèle de Gaudin-Fuerstenau-Somasundaran (Gaudin et Fuerstenau, 1955 ; Somasundaran et al., 1964). Ces alkylammoniums sont adsorbés électrostatiquement et se comportent dans la couche de Stern comme des contreions de type électrolyte indifférent (cf. **Chapitre 5**). La concentration micellaire critique de l'hexadécylamine s'élève à 0,017 M à 30°C selon Gillespie et al. (1969).

Comme il en a été discuté auparavant, il existe une concentration de collecteur pour laquelle une monocouche de réactif adsorbée est formée à la surface du minéral. Cette concentration est appelée Concentration Hemimicellaire Critique. Cette dernière de par l'étude des isothermes d'adsorption n'est pas connue précisément mais il a été remarqué qu'elle varie en fonction du ratio entre les deux types de réactifs tels que les amines et les molécules d'alcool utilisé (cf. **Paragraphe 7.3.1.1.**). Selon Vidyadhar et al., 2002a, à cette concentration spécifique, les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires chargées positivement des amines deviennent moins importantes que la force provenant de la suppression de l'eau adsorbée par les chaînes hydrocarbonées. Ceci implique la possible interaction des chaînes alkyl pour former des agrégats à deux dimensions appelés hémi-micelles formant la monocouche de réactif.

Dans le cas de pH alcalin, d'autres modèles d'adsorption des amines ont été proposés comme la précipitation de ces molécules sur la surface la rendant hydrophobe, ceci pour une concentration de collecteur supérieur à la limite de solubilité de l'amine en question et pour une température en dessous du point de Krafft. Laskowski et al., 1989, attribue l'adsorption

des amines pour un pH supérieur à 7,4 à une coadsorption des formes ioniques et moléculaires de l'amine ce qui permet de comprendre l'augmentation de l'hémi-micellisation pour un pH compris entre 8 et 10 et la formation d'une monocouche de collecteur à la surface.

Diverses études ont été menées sur l'adsorption des amines en présence ou non de réactif non ionique telles que celle menées sur le quartz, l'albite et l'orthose (Vidyadhar et al., 2002a et c). Il a été mis en évidence que la présence de réactif non ionique avec un réactif cationique permet de former pour des concentrations en collecteur cationiques moindres, une couche de réactif hétéropolaire plus compacte, ceci permettant d'obtenir une surface minérale plus hydrophobe pour des concentrations plus faibles en collecteur principal. L'intrusion de réactifs non ioniques entre les têtes polaires des amines permet selon Rosen, 1984, de diminuer les répulsions électrostatiques. La coadsorption de molécules d'alcool permet généralement de former une couche compacte de réactifs à la surface, les amines ne peuvent former seules cette couche compacte sur la surface des silicates seulement si l'adsorption des formes ioniques est considérée. En effet, l'aire de section de leur tête polaire est de 0,35 nm^2 (Leja, 1982), celle des chaines hydrocarbonées est de 0,20 nm^2 (Gericke et Huhnerfuss, 1993), alors que l'aire autours des sites chargés négativement est deux fois plus large sur la surface des silicates, 0,48 nm^2 (Yoon et Ravishankar, 1994, 1996).

Les essais de flottation sur l'ensemble des silicates excepté pour la palygorskite à l'aide d'un mélange de collecteur cationique, de type amine et alcool ont démontré qu'il existe un effet de cet ajout de l'alcool. En effet, ces deux molécules sont coadsorbées à la surface du minéral où il a été prouvé que le dodécanol peut s'adsorber seul à la surface des silicates sans présence d'un autre réactif.

Bien qu'il a été déjà étudié auparavant les isothermes d'adsorption des amines en présence de dodécanol et la coadsorption de ces réactifs, sur la surface et que Vidyadhar et al., 2002 a et c ont étudié l'effet de l'ajout de réactif non ionique sur l'adsorption de collecteur cationique pour un pH 6-7 (ratio 1 :1) pour lequel la forme ionique des amines est majoritaire par spectroscopie infrarouge, il serait intéressant d'étudier l'effet de changement de ratio entre les deux réactifs sur leur adsorption respective et leur influence mutuelle. De plus, les études de coadsorption dans les travaux de Vidyadhar et al. (2002) se limitent aux tectosilicates. L'adsorption de réactifs identiques sur les silicates ferromagnésiens (amphiboles) par la spectroscopie infrarouges a été étudiée dans les travaux de Filippov et al. (2010, 2012).

A l'heure actuelle, très peu de littérature relate de l'étude par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de mélange d'amine et de réactif non ionique pour un pH 8. Voilà également l'intérêt de cette étude.

Les spectres de référence infrarouge à transformée de Fourier en transmission du chlorure d'hexadécylamine (HDA) et du dodécanol (DOD) sous forme solide sont reportés en **Figure 7-18** et **Annexe 9**.

Les bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl telles que $\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_3)$ et $\nu_s(CH_2)$, sont identifiées pour le dodécanol. Les vibrations d'élongation asymétriques des groupements CH_3 et CH_2 du dodécanol se situent à 2956 cm^{-1} et 2923 cm^{-1} respectivement. Les vibrations d'élongation symétriques des groupements CH_3 et CH_2 du dodécanol se situent à 2871 cm^{-1} et 2852 cm^{-1}, respectivement. La vibration de déformation de C-H du groupement CH_3 se situe à 1467 cm^{-1}.

Concernant le chlorure d'hexadécylamine, les vibrations d'élongation asymétriques des groupements CH_3 et CH_2 se trouvent respectivement à 2951 cm^{-1} et 2917 cm^{-1}. Les vibrations d'élongation symétriques des groupements CH_3 et CH_2 pour HDA se situent respectivement à 2867 cm^{-1} et 2849 cm^{-1} (Bellamy, 1975). La vibration de déformation de C-H du groupement CH_3 se situe à 1462 cm^{-1}.

Les bandes se trouvant comprises entre 3000 et 2600 cm^{-1} telles que celle se situant à 2669 cm^{-1} sur le spectre de HDA est définie selon Bellamy (1975) comme étant la vibration d'élongation asymétrique du groupement NH_3^+ ($\nu_{as}(NH_3^+)$). La vibration d'élongation symétrique typique de N-H se situant entre 3500 et 3300 cm^{-1} est observée sur le spectre infrarouge de HDA, à 3437 cm^{-1} (Bellamy, 1975). La vibration de déformation de N-H est définie pour une bande caractéristique se situant à 1590 cm^{-1}, visible sur le spectre infrarouge (cf. **Figure 7-18**).

La bande de vibration se situant à 1161 cm^{-1} peut être celle définie comme la vibration d'élongation de C-N permettant de prouver que l'amine analysée est une amine primaire α-carbone.

Le spectre du dodécanol montre une large bande d'intensité à 3378 cm^{-1}. Cette bande est caractéristique de la liaison hydrogène OH…O du groupement OH. La bande de vibration se situant à 1059 cm^{-1} sur le spectre du dodécanol est caractéristique d'une vibration d'élongation C-O du groupement COH. La vibration de déformation de O-H du groupement COH se situe à 1378 cm^{-1}. Ces deux bandes de vibration démontrent que la molécule analysée (le dodécanol) est de type alcool primaire.

Les deux spectres montrent également de nombreuses bandes comprises entre 1650-900 cm^{-1} (chaque attribution de bande est reportée en **Annexes 8 et 9**).

Les spectres infrarouges des silicates sont reportés en **Annexe 5**. Dans cette région comprise entre 1700 et 900 cm^{-1}, de nombreuses bandes à forte absorbances sont visibles pour

l'ensemble des minéraux étudiés. De ce fait, il est difficile d'interpréter les bandes visibles sur la surface des minéraux contactée avec les réactifs étudiés ici, dans cette région.

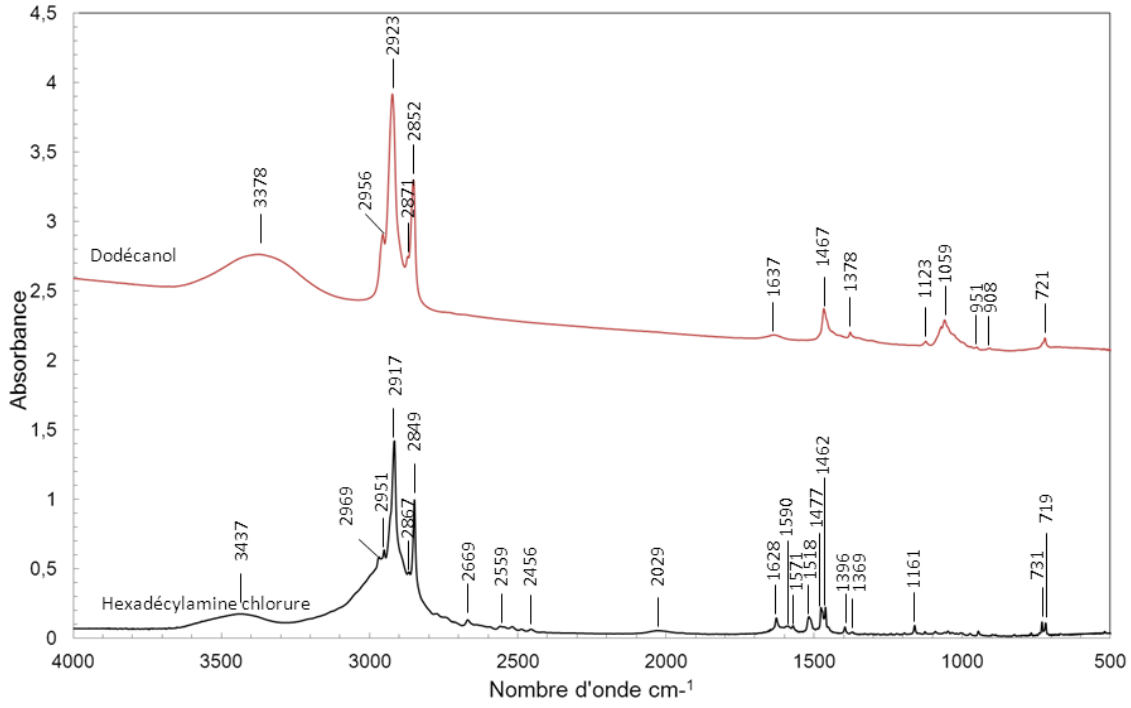


Figure 7-18 - Spectres infrarouge en transmission du dodécanol et du chlorure d'hexadécylamine purs sous forme solide.

En conclusion, de par les faibles concentrations en réactifs employés, cette région n'a pas été étudiée dans cette investigation, seule la région des bandes caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 des chaines alkyls des réactifs adsorbés à la surface des minéraux a été investiguée.

7.3.2.1. Tectosilicates

Les **Tableaux 7-3, 7-4 et 7-5** montrent les bandes d'adsorption obtenues sur le quartz, l'albite et le microcline contactés avec 10^{-6} M, 5.10^{-6} M, 10^{-5} M, 5.10^{-5} M, 10^{-4} M et 2.10^{-4} M d'HDA seul ou avec le dodécanol (ratio 1:1 ou 2:1) ou seul, dans la tranche de nombre d'onde des groupements des chaines alkyl explicités ci-avant. Les spectres infrarouges sont reportés en **Annexes 12**. La **Figure 7-19** montre les différents spectres infrarouges réalisés sur le quartz à pH 8 suivant la concentration en HDA et DOD seul ou en mélange avec un ratio de 2 :1 et 1 :1.

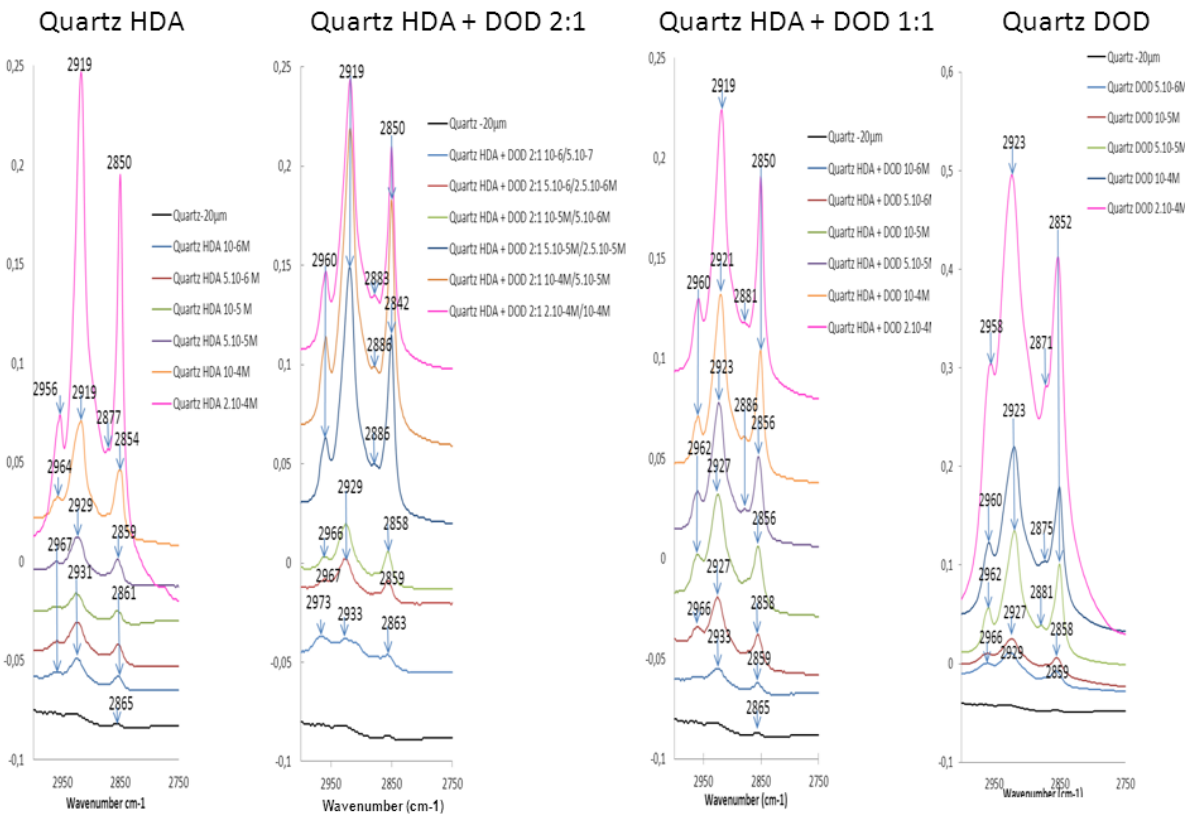


Figure 7-19 - Spectres infrarouges du quartz non contacté et contacté avec HDA et DOD seul et en mélange (ratio 2 :1 et 1 :1) – mise en évidence du décalage des positions des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements CH2 et CH3 de HDA et de DOD en fonction de la concentration.

D'après les **Tableaux 7-3, 7-4 et 7-5 et la Figure 7-19**, il est remarqué tout d'abord qu' une augmentation de la concentration en amine ou en réactif non ionique diminue le décalage entre la position des bandes infrarouges des divers groupements des chaînes alkyl du réactif cationique ou non ionique adsorbés sur la surface du minéral et celle de ces mêmes bandes de groupement du réactif étudié sous forme solide (considéré comme phase cristal hydrate). Ce phénomène est dû à la manifestation des interactions latérales entre les chaines hydrocarbonées des réactifs lorsque le taux de recouvrement de la surface augmente. Ceci montre alors la formation d'une couche de HDA et de DOD plus compacte qui se rapproche d'un état de cristal-hydrate sur la surface du minéral. Cependant le raisonnement est justifié pour des interactions dans la limite de la formation d'une monocouche. En effet, il est possible de dire que la couche mixte de HDA et DOD est plus compacte seulement si le taux de recouvrement de ces réactifs ne dépasse pas 1. Dans le cas du quartz, de l'albite et du microcline, cette monocouche est atteinte pour les concentrations en HDA de 7.10^{-6} M, 2.10^{-5} M et $1,5.10^{-5}$ M respectivement et pour les concentrations en DOD de 5.10^{-6} M, $1,5.10^{-5}$ M et 1.10^{-5} M respectivement, selon les résultats obtenus en chromatographie gazeuse. Au-delà de cette monocouche, les déplacements de vibrations d'élongation des groupements CH_2 des chaînes alkyl des surfactants mettent en évidence la précipitation de HDA et DOD à la surface

des minéraux. Ce raisonnement ne concerne pas la biotite ni la muscovite. En effet, la monocouche de réactif de HDA et DOD se forme pour des concentrations de 5.10^{-5} M de HDA et DOD de 5.10^{-5} M.

Un déplacement plus prononcé des vibrations d'élongation de CH_2 de la chaine alkyl de HDA et DOD à la surface du quartz à l'aide de chlorure d'hexadécylamine ou de dodécanol utilisés seuls est remarqué pour une concentration de 2.10^{-4} et 5.10^{-5} M respectivement. Ce déplacement plus prononcé de HDA ou de DOD est mis en évidence également sur l'albite et sur le microcline pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} M de HDA et 5.10^{-5} M de DOD. D'après les spectres infrarouges du quartz contactés avec des concentrations croissantes en hexadécylamine ou en dodécanol à pH 8, l'intensité en absorbance des bandes de la chaine alkyl augmente avec les concentrations croissantes, ceci corroborant avec l'augmentation de l'adsorption de ces réactifs (cf. **Figure 7-19**).

Quartz pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA solide	solide	2951	2917	2867	2849				
HDA	10-6 M	2968	2931		2862	17	14		13
HDA	5.10-6 M	2968	2931		2862	17	14		13
HDA	10-5 M	2968	2931		2862	17	14		13
HDA	5.10-5 M	2968	2929		2860	17	12		11
HDA	10-4 M	2964	2920		2854	13	3		5
HDA	2,10-4 M	2956	2918	2877	2850	5	1	10	1

Quartz pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 2:1	10-6 M	2974	2933		2864	23	16		15
HDA+DOD 2:1	5.10-6 M	2968	2929		2860	17	12		11
HDA+DOD 2:1	10-5 M	2966	2929		2858	15	12		9
HDA+DOD 2:1	5.10-5 M	2960	2920	2887	2850	9	3	16	1
HDA+DOD 2:1	10-4 M	2960	2920	2887	2850	9	3	16	1
HDA+DOD 2:1	2.10-4 M	2960	2920	2883	2850	9	3	12	1

Quartz pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solde	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 1:1	10-6 M		2933		2860		16		11
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M	2966	2927		2858	15	10		9
HDA+DOD 1:1	10-5 M	2962	2927		2856	11	10		7
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2962	2924	2887	2856	11	7	16	7
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2960	2922	2887	2850	9	5	16	1
HDA+DOD 1:1	2.10-4 M	2960	2920	2881	2850	9	3	10	1

Quartz pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH3)	Δv(vs (CH_2))
DOD solide	solide	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M								
DOD	5.10-6 M	2966	2929		2860	10	6		8
DOD	10-5 M	2966	2927		2858	10	4		6
DOD	5.10-5 M	2962	2924	2881	2852	6	1	10	0,2
DOD	10-4 M	2960	2924	2875	2852	4	1	4	0,2
DOD	2,10-4 M	2958	2924	2872	2852	2	1	1	0,2

Tableau 7-3– Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$, $v_s(CH_3)$ et $v_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface du quartz.

Il a été mis en évidence que le dodécanol s'adsorbe à la surface des tectosilicates contrairement aux divers auteurs déjà précités. Le mode d'adsorption de cette molécule d'alcool ne peut être expliqué de part cette étude du fait que les seules parties visibles sont les bandes de vibration d'élongation symétriques ou asymétriques des groupements des chaines alkyls de ces réactifs. Il est cependant possible de penser que les groupements hydroxylés à la surface du quartz de type >Me-OH (avec Me pouvant être Si ou Al) permettent l'adsorption par liaison hydrogène des molécules de dodécanol. Pour former une couche compacte de réactif, il est supposé que des intéractions latérales de type Van der Waals entre les chaines aliphatiques de réactif interviennent (Vidyadhar et al., 2002a et b).

Albite pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δvs(CH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
HDA	10-6 M	2972	2933		2862	21	16		13
HDA	5.10-6 M	2968	2931		2860	17	14		11
HDA	10-5 M	2968	2929		2858	17	12		9
HDA	5.10-5 M	2962	2921		2850	11	4		1
HDA	10-4 M	2960	2918		2850	9	1		1
HDA	2.10-4 M	2958	2918	2872	2850	7	1	5	1

Albite pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δvs(CH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 2:1	10-6 M		2935		2864		18		15
HDA+DOD 2:1	5.10-6 M	2968	2933		2862	17	16		13
HDA+DOD 2:1	10-5 M	2966	2929		2858	15	12		9
HDA+DOD 2:1	5.10-5 M	2960	2920		2858	9	3		9
HDA+DOD 2:1	10-4 M	2960	2920	2873	2850	9	3	6	1
HDA+DOD 2:1	2.10-4 M	2960	2920	2873	2850	9	3	6	1

Albite pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δvs(CH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 1:1	10-6 M	2972	2931		2860	21	14		11
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M	2966	2933		2860	15	16		11
HDA+DOD 1:1	10-5 M	2968	2929		2858	17	12		9
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2960	2920	2873	2858	9	3	6	9
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2960	2920	2873	2850,3	9	3	6	1
HDA+DOD 1:1	2.10-4 M	2958	2920	2873	2850,3	7	3	6	1

Albite pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δvs(CH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
DOD solide	solide	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M	2964	2929		2858		6		6
DOD	5.10-6 M	2964	2929		2858	8	6		6
DOD	10-5 M	2962	2929		2856	6	6		4
DOD	5.10-5 M	2962	2924		2852	6	0,6		0,2
DOD	10-4 M	2960	2924		2852	4	0,6		0,2
DOD	2,10-4 M	2956	2924	2875	2852	0,3	0,6	4	0,2

Tableau 7-4 – Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$, $v_s(CH_3)$ et $v_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface de l'albite.

Microcline pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δν(vas ((CH_3)	Δν(vas (CH_2))	Δνs(CH_3)HDA	Δν(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
HDA	10-6 M		2931		2862		14		13
HDA	5.10-6 M		2927		2862		10		13
HDA	10-5 M	2966	2927		2860	15	10		11
HDA	5.10-5 M	2964	2920		2852	13	3		3
HDA	10-4 M	2960	2920	2872	2850	9	3	5	1
HDA	2.10-4 M	2958	2920	2872	2850	7	3	5	1

Microcline pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δν(vas ((CH_3)	Δν(vas (CH_2))	Δνs(CH_3)HDA	Δν(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 2:1	10-6 M	2970	2931		2858	19	14		9
HDA+DOD 2:1	5.10-6 M	2970	2929		2858	19	12		9
HDA+DOD 2:1	10-5 M	2966	2926		2856	15	9		7
HDA+DOD 2:1	5.10-5 M	2960	2920	2877	2850	9	3	6,3	1
HDA+DOD 2:1	10-4 M	2960	2920	2877	2850	9	3	6,3	1
HDA+DOD 2:1	2.10-4 M	2960	2920	2877	2850	9	3	6,3	1

Microcline pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δν(vas ((CH_3)	Δν(vas (CH_2))	Δνs(CH_3)HDA	Δν(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 1:1	10-6 M	2968	2929		2858	17	12		9
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M	2968	2929		2858	17	12		9
HDA+DOD 1:1	10-5 M	2968	2927		2856	17	10		7
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2962	2920	2877	2850	11	3	6	1
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2960	2920	2877	2850	9	3	6	1
HDA+DOD 1:1	2.10-4 M	2960	2918	2877	2850	9	1	6	1

Microcline pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δν(vas ((CH_3)	Δν(vas (CH_2))	Δνs(CH_3)HDA	Δν(vs (CH_2))
DOD solide	solide	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M		2931		2860		8		8
DOD	5.10-6 M	2967	2931		2860	11	8		8
DOD	10-5 M	2966	2929		2858	10	6		6
DOD	5.10-5 M	2962	2924	2883	2852	6	1	12	0,2
DOD	10-4 M	2960	2924	2883	2852	4	1	12	0,2
DOD	2,10-4 M	2958	2924	2872	2852	2	1	0,6	0,2

Tableau 7-5 – Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $\nu_{as}(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_s(CH_3)$ et $\nu_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface du microcline.

L'action de l'addition d'un réactif non ionique à un réactif cationique est également étudiée ici. Il est remarqué que l'ajout de réactif non ionique abaisse la concentration en amine pour hydrophober la surface des tectosilicates. En effet, sur la surface du quartz, la concentration en amine est abaissée jusqu'à 5.10^{-5} M avec un ratio 2 :1 (HDA/DOD) ou 1 :1 (HDA/DOD). Le ratio HDA/DOD 2 :1 à une concentration de 5.10^{-5} M en HDA et $2,5.\ 10^{-5}$ M en DOD semble être le plus efficace.

Sur la surface de l'albite ou du microcline, l'effet de l'ajout de dodécanol aux amines HDA est identique à celui remarqué pour le quartz, mais le ratio optimal entre HDA et DOD

est celui de 1 : 1. La différence des ratios optimaux pour ces deux minéraux peut être expliquée par la présence des groupements Al-OH sur les surfaces des minéraux feldspathiques qui s'hydrolysent différemment par rapport à un groupement silanol SiOH. Cet ajout est à l'origine de l'abaissement de la concentration en amines HDA en présence de dodécanol (ratio 1:1 ou 2:1) jusqu'à 5.10^{-5} M.

Pour des concentrations en HDA et DOD proches de celles permettant de former la monocouche, la formation d'une couche plus compacte de réactif avec l'ajout de dodécanol n'est pas mise en évidence sur la surface des tectosilicates dans ces conditions expérimentales. Pour des concentrations au-delà de la formation de la monocouche, les déplacements des vibrations d'élongation de CH_2 des chaînes aliphatiques de HDA et de DOD peuvent être interprétés par la précipitation de ces molécules à la surface des tectosilicates.

L'ensemble de ces résultats, permettent d'expliquer le fait qu'avec l'ajout de réactif de type non ionique à un réactif de type cationique sur les tectosilicates, l'hydrophobation de surface des tectosilicates se réalise pour des concentrations en amines plus faibles. De ce fait, la consommation en réactif amine est abaissée en présence d'alcool pour un taux de récupération identique à celui obtenu avec l'utilisation d'amine seule.

7.3.2.2. Phyllosilicates

Les **Tableaux 7-6, 7-7 et 7-8** montrent les bandes d'adsorption obtenues sur la biotite, la muscovite et la palygorskite contactées avec 10^{-6} M, 5.10^{-6} M, 10^{-5} M, 5.10^{-5} M, 10^{-4} M et 2.10^{-4} M d'HDA seul ou avec le dodécanol (ratio 1:1 ou 2:1) ou seul, dans la tranche de nombre d'onde des groupements des chaines alkyl des tensio-actifs explicités ci-avant. Les spectres infrarouges de ces contacts sont reportés en **Annexe 13**.

D'après les **Tableaux 7-6, 7-7 et 7-8**, il a été mis en évidence que le chlorure d'hexadécylamine est adsorbé à la surface de la biotite, de la muscovite et de la palygorskite à partir de 5.10^{-6} M. Ceci est en concordance avec ce qui a été trouvé sur les isothermes d'adsorption de ces réactifs sur ces minéraux. L'intensité des bandes des groupements aliphatiques augmente avec l'augmentation de la concentration en amine ce qui corrobore à l'augmentation de la quantité adsorbée de ce réactif sur la surface.

Quant au dodécanol, ce dernier n'est adsorbé sur la surface de la biotite ou de la muscovite qu'à partir de 5.10^{-6} M ou de 5.10^{-5} M respectivement. Il s'adsorbe également sur la surface de la palygorskite à partir de 10^{-4} M. Les études de Yoon et Ravishankar (1994, 1996) ont démontré que les alcools aliphatiques ne s'adsorbent pas sur la surface des micas. Le même constat peut être fait selon Smith (1963) et Hanumantha Rao et Forssberg (1997). Ces derniers ont mis en évidence que le dodécanol est adsorbé à la surface du quartz en présence d'amine. Les résultats que nous avons obtenus sont alors en désaccord avec ce qui a été démontré auparavant. Les études effectuées par ces auteurs ont été réalisées à l'aide d'un

autre type de mesure telle que la mesure des angles de contact et la mesure des forces hydrophobes. Ces mesures d'angle de contact ont été réalisées sur des feuilles de mica. Les mesures des angles de contact ainsi que celles pour la mesure des forces hydrophobes ont été réalisée sur les surfaces des micas inclus en résine époxy. Il est délicat de lier les résultats de mesure de l'angle de contact avec la quantité adsorbé du réactif car le paramètre mesuré prend en considération le bilan hydrophobe/hydrophile global de l'ensemble des molécules adsorbées. En effet l'orientation des molécules hétéro polaires sur la surface pourra contribuer à l'augmentation de l'hydrophobie ce qui signifie une adsorption selon l'augmentation de l'angle de contact. Cependant la non variation de l'angle de contact ne signifie pas l'absence de l'adsorption si le phénomène d'orientation inverse des molécules pour former une deuxième couche a lieu.

Aucune étude actuelle n'a été effectuée en utilisant les deux méthodes telles que la chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie infrarouge pour déterminer l'éventuelle adsorption du dodécanol seul sur la surface des minéraux silicatés. Il serait intéressant de poursuivre cette étude à l'aide de la méthode de mesure XPS afin de confirmer ou d'infirmer ce résultat.

L'ajout de dodécanol sur la formation d'une couche plus compacte de réactif est visible sur la surface de la biotite ou de la muscovite. En effet, la formation d'une couche compacte de réactif (mélange HDA et DOD) se réalise sur la surface de la biotite et de la muscovite pour des concentrations en HDA proches de 5.10^{-5} M de HDA (pour les deux types de ratio HDA/DOD 2:1 ou 1:1), avec une couche plus compacte que lors de l'utilisation de HDA seul. Ceci n'est cependant pas visible sur les isothermes d'adsorption sur la biotite. Les résultats obtenus sur la surface de la palygorskite à partir des concentrations identiques en HDA et DOD déterminées pour la biotite et la muscovite montrent la non formation d'une couche compacte de réactifs sur la surface de la palygorskite.

Lors des essais de flottation effectués sur minéraux purs, pour une concentration de 5.10^{-4} M de Cataflot CSO seul à pH 8, 90 % de la biotite et de la muscovite sont flottés. Avec l'ajout de 5.10^{-5} M de PX4826, le même rendement de flottation de la biotite et de la muscovite est obtenu avec 5.10^{-5} M de Cataflot CSO. Il a été alors mis en évidence que le mélange d'amine et d'alcool aliphatique avec un ratio 1:1 permet un abaissement de la concentration en amine de 10 fois pour obtenir environ 90 % de récupération de la biotite et de la muscovite (cf. **Chapitre 2**). Ces études par spectroscopie infrarouge démontrent la formation d'une couche compacte de réactif (mélange HDA et DOD) à ces concentrations.

Les résultats de cette étude d'adsorption confirment et expliquent alors les résultats obtenus sur la biotite et la muscovite en cellule de flottation mécanique.

Biotite pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
HDA	10-6 M								
HDA	5.10-6 M		2931		2858		14		9
HDA	10-5 M		2931		2858		14		9
HDA	5.10-5 M	2968	2926		2854	17	9		5
HDA	10-4 M	2964	2924		2852	13	7		3

Biotite pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 2:1	10-6 M		2937				20		
HDA+DOD 2:1	5.10-6 M		2931		2864		14		15
HDA+DOD 2:1	10-5 M	2968	2931		2860	17	14		11
HDA+DOD 2:1	5.10-5 M	2962	2922		2852	11	5		3
HDA+DOD 2:1	10-4 M	2960	2920	2877	2850	9	3	6	1

Biotite pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2867	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871	2852				
HDA+DOD 1:1	10-6 M		2935		2862		18		13
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M		2933		2862		16		13
HDA+DOD 1:1	10-5 M		2931		2862		14		13
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2966	2922		2852	15	5		**3**
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2962	2920	2873	2852	11	3	2	**3**

Biotite pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vsCH_3)HDA	Δv(vs (CH_2))
DOD solide	solide	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M								
DOD	5.10-6 M		2935		2858		12		6
DOD	10-5 M		2933		2858		10		6
DOD	5.10-5 M		2933		2858		10		6
DOD	10-4 M	2960	2924	2875	2852	4	1	4	0

Tableau 7-6 – Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$, $v_s(CH_3)$ et $v_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface de la biotite.

Muscovite pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
HDA	10-6 M								
HDA	5.10-6 M		2935		2860		18		11
HDA	10-5 M		2933		2860		16		11
HDA	5.10-5 M	2966	2927		2856	15	10		7
HDA	10-4 M	2966	2922		2852	15	5		3

Muscovite pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871					
HDA+DOD 1:1	10-6 M		2933		2860		16		11
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M		2933		2860		16		11
HDA+DOD 1:1	10-5 M	2966	2931		2860	15	14		11
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2964	2924		2852	13	7		3
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2964	2922	2877	2852	13	5	6	3

Muscovite pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871					
HDA+DOD 1:1	10-6 M								
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M		2933		2860		16		11
HDA+DOD 1:1	10-5 M	2968	2933		2860	17	16		11
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2964	2922	2877	2850	13	5	6	1
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2964	2922	2877	2850	13	5	6	1

Muscovite pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
DOD solide	x	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M								
DOD	5.10-6 M								
DOD	10-5 M								
DOD	5.10-5 M		2931		2860		8		8
DOD	10-4 M	2962	2926	2875	2854	6	3	4	5

Tableau 7-7 – Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$, $v_s(CH_3)$ et $v_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface de la muscovite.

Palygorskite pH8 HDA									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
HDA	10-6 M								
HDA	5.10-6 M		2939				22		
HDA	10-5 M		2937		2864		20		15
HDA	5.10-5 M	2964	2935		2860	13	18		11
HDA	10-4 M	2966	2933		2858	15	16		9

Palygorskite pH8 HDA + DOD 2:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871					
HDA+DOD 2:1	10-6 M		2937				20		
HDA+DOD 2:1	5.10-6 M		2937		2864		20		15
HDA+DOD 2:1	10-5 M		2937		2864		20		15
HDA+DOD 2:1	5.10-5 M	2970	2935		2864	19	18		15
HDA+DOD 2:1	10-4 M	2970	2932		2860	19	15		11

Palygorskite pH8 HDA + DOD 1:1									
Réactif	Concentration HDA	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
HDA	solide	2951	2917	2868	2849				
DOD	solide	2956	2923	2871					
HDA+DOD 1:1	10-6 M								
HDA+DOD 1:1	5.10-6 M		2939		2862		22		13
HDA+DOD 1:1	10-5 M		2939		2862		22		13
HDA+DOD 1:1	5.10-5 M	2966	2935		2860	15	18		11
HDA+DOD 1:1	10-4 M	2962	2932		2858	11	15		9

Palygorskite pH8 DOD									
Réactif	Concentration DOD	vas (CH_3)	vas (CH_2)	vs(CH_3)	vs (CH_2)	Δv(vas ((CH_3))	Δv(vas (CH_2))	Δv(vs(CH_3)	Δv(vs (CH_2))
DOD solide	solide	2956	2923	2871	2852				
DOD	10-6 M								
DOD	5.10-6 M								
DOD	10-5 M								
DOD	5.10-5 M								
DOD	10-4 M	2966	2933		2862	10	10		10

Tableau 7-8 – Différences en position des bandes caractéristiques des groupements des chaines alkyl du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol, $v_{as}(CH_3)$, $v_{as}(CH_2)$, $v_s(CH_3)$ et $v_{as}(CH_2)$, adsorbés à la surface de la palygorskite.

La palygorskite est un phyllosilicate, argile de type TOT, comportant une surface spécifique très importante, bien plus supérieure à celle des tectosilicates (cf. **Chapitre 2**). Cette dernière comporte également une structure spécifique lui conférant une porosité élevée. De par ces propriétés énoncées ci-avant, il est démontré pour cette étude qu'aucune couche compacte de réactif n'est formée à la surface de la palygorskite que ce soit par l'utilisation de réactif cationique ou non ionique seul, ou par des mélanges de ces derniers. Ceci permet d'expliquer que la palygorskite ne flotte pas à pH 8 pour des concentrations en amines et alcool allant jusqu'à 10^{-4} M mais commence à flotter pour des concentrations plus élevées telles que 10^{-2} M en amines. Ce sont les propriétés spécifiques de ce minéral qui sont à l'origine de ces résultats. Ces résultats en spectroscopie infrarouge corroborent bien avec ceux obtenus sur les isothermes d'adsorption de ces réactifs sur les phyllosilicates.

Pour l'ensemble des phyllosilicates excepté la palygorskite, la présence de dodécanol avec l'hexadécylamine permet de former une couche de réactifs plus compacte ceci en abaissant de façon conséquente la consommation en réactif cationique. De plus, il est tout à fait visible que pour l'ensemble de ces silicates, l'intensité des bandes des groupements des chaînes aliphatiques est plus importante avec l'augmentation des concentrations en réactif mais surtout lors des mélanges de collecteur.

7.4. RESUME DES RESULTATS

❖ **ISOTHERMES D'ADSORPTION ET MONOCOUCHE DE REACTIF (θ=1)**

		HDA	HDA (+DOD 2:1)	HDA (+DOD 1:1)	DOD	DOD (+HDA 1:2)	DOD (+HDA 1:1)
Tectosilicates	Quartz	7.10^{-6} M	7.10^{-6} M	$9,10^{-6}$ M	$4,5.10^{-6}$ M	$4,5.10^{-6}$ M	$5,5.10^{-6}$ M
	Albite	2.10^{-5} M	4.10^{-5} M	2.10^{-5} M	$1,5.10^{-5}$ M	$1,5.10^{-5}$ M	$1,5.10^{-5}$ M
	Microcline	$1,5.10^{-5}$ M	$1,5.10^{-5}$ M	$1,5.10^{-5}$ M	1.10^{-5} M	1.10^{-5} M	1.10^{-5} M
Phyllosilicates	Biotite	$4,5.10^{-5}$ M	$4,5.10^{-5}$ M	$4,5.10^{-5}$ M	2.10^{-5} M	2.10^{-5} M	2.10^{-5} M
	Muscovite	4.10^{-5} M	4.10^{-5} M	4.10^{-5} M	$2,2.10^{-5}$ M	$2,2.10^{-5}$ M	4.10^{-5} M
	Palygorskite	quantité de réactif adsorbée trop insuffisante pour former une monocouche.					

Attention : résultats obtenus sur les tectosilicates à regarder avec prudence du fait des conditions expérimentales.

❖ **ISOTHERMES D'ADSORPTION ET EFFET SYNERGIQUE DE REACTIF**

- Sur l'ensemble des surfaces des silicates, le **chlorure d'hexadécylamine** et le **dodécanol** sont **coadsorbés** à pH 8.
- Adsorption du dodécanol seul sur la surface des minéraux.

❖ **FORMATION D'UNE COUCHE COMPACTE DE REACTIF**

- Pour la biotite et la muscovite, la présence de **dodécanol** permet la **formation d'une couche compacte de réactif** pour une **concentration initiale** en chlorure d'hexadécylamine **moindre** qu'employé seul → **abaissement de la concentration initiale en HDA à 5.10^{-5} M**.
- Pour les tectosilicates, la présence de dodécanol permet l'abaissement de la consommation en chlorure d'hexadécylamine pour hydrophober la surface du minéral.

7.5. CONCLUSION

De part cette étude, il a été mis en évidence que la présence de dodécanol avec l'hexadécylamine permet de rendre la surface des silicates plus hydrophobe pour des concentrations en réactif cationique moins importante (outre celle de la palygorskite demandant des concentrations en réactifs plus importante). En parallèle de ces résultats, l'obtention des isothermes d'adsorption du chlorure d'hexadécylamine et du dodécanol sur la surface de ces silicates a mis en évidence la coadsorption de ces deux réactifs à pH8. Enfin, cette étude a pu mettre en évidence que le dodécanol peut s'adsorber à la surface des silicates contrairement à ce qui a été mis en évidence auparavant.

De part ces résultats, il est possible de comprendre pourquoi avec l'utilisation de ces mélanges d'amine et d'alcool, il est possible de flotter les silicates et non la palygorskite pour des consommations en amines moindres, résultats obtenus en **Chapitre 6**. Les effets synergiques des réactifs ont été mis en évidence, surtout grâce à l'étude des surfaces minérales par spectroscopie infrarouge.

Chapitre 8

Flottation en cellule de laboratoire : étude de séparation minérale sur le minerai de Trekkopje : calcrète et conglomérat calcrète – gypscrète

8.1. Flottation directe de la carnotite

8.2. Flottation différentielle des minéraux de gangue

8.3. Résumé des résultats

8.4. Conclusion

8. FLOTTATION EN CELLULE DE LABORATOIRE : ETUDE DE SEPARATION MINERALE SUR LE MINERAI DE TREKKOPJE : CALCRETE ET CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE

Les études réalisées auparavant concernant les propriétés électriques de surface des minéraux de gangue composant le minerai de Trekkopje, ainsi que les études de flottabilité réalisées sur minéraux purs en cellule de flottation mécanique MINEMET de laboratoire de capacité 180 mL ont donné des indications des conditions les plus favorables pour effectuer les séparations minérales désirées.

La valorisation de la carnotite de ces deux types de minerai nécessite de réaliser des essais de flottation à une échelle laboratoire plus grande puisque comme ceci a été déjà précisé auparavant (cf. **Chapitre 2**), le mélange de minéraux semi-solubles dans la pulpe minerai/eau peut changer les propriétés de surface de l'ensemble des minéraux. De plus, il peut exister des différences en termes d'impuretés entre les minéraux de gangue du minerai et les minéraux purs utilisés lors de l'étude de flottation pouvant engendrer des changements dans les propriétés de surface. Pour ces raisons, la flottation des minéraux peut être modifiée partiellement ou totalement et donner des résultats différents de ceux obtenus sur minéraux purs.

De plus, pour des raisons de sécurité, les essais de flottation et l'étude des propriétés de surface de la carnotite pure n'ont pu être réalisés. Son comportement en flottation ainsi que ces propriétés de surface ne sont pas connues. De nombreux réactifs anioniques sont supposés permettre la flottation sélective de la carnotite des minéraux de gangue. Cependant, ceci n'est qu'une supposition et les essais de flottation en cellule mécanique de capacité 1 L permettront de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

Avec l'objectif de comparer les résultats de séparation des minéraux de gangue obtenus à l'aide de minéraux purs, des essais de flottation sur la calcrète et le conglomérat gypscrète du minerai de Trekkopje ont été réalisés en cellule mécanique MINEMET de 1L.

Afin de déterminer le type de séparation possible sur ces deux types de minerai, trois types de séparations ont été testées :

- La flottation sélective de la carnotite libre (cf. **Chapitre 1, Proposition 3**)
- La séparation de la palygorskite + carnotite associée de l'ensemble des minéraux de gangue (cf. **Chapitre 1, Proposition 2**)
- La séparation des minéraux du calcium des silicates et carnotite (cf. **Chapitre 1, Proposition 1**).

8.1. FLOTTATION DIRECTE DE LA CARNOTITE

D'après l'étude de caractérisation de la calcrète du minerai de Trekkopje (cf. **Chapitre 4**), la carnotite n'est pas libérée pour un broyage de cette roche à -200 µm. A ce broyage, 45 % en moyenne de la carnotite reste incluse dans les amas de palygorskite. Elle représente en moyenne 5,5 % de l'aire totale des amas de palygorskite et 2,5 % en moyenne de la surface exposée des palygorskites. Il est alors difficile d'émettre l'hypothèse selon laquelle la carnotite incluse dans les palygorskites puisse influencer le comportement de flottation des particules mixtes de palygorskite. Cependant, 55 % de la carnotite en moyenne dans cette roche est sous forme libre. Enfin, 85 % des carnotites dans cette calcrète ont une taille inférieure à 40 µm. Il serait intéressant d'étudier le comportement de flottation de celles-ci pour confirmer ou infirmer l'hypothèse Proposition 3 émise en **Chapitre 1**. Dans le cas où ceci fonctionne, cette séparation serait la plus intéressante en termes de traitement du concentré en aval par lixiviation.

Les échantillons utilisés proviennent de la mine de Trekkopje, appartenant à la Société AREVA. La composition minéralogique de la calcrète et du conglomérat calcrète-gypscrète est reportée en **Chapitre 2**.

La calcrète comporte 72 ppm de carnotite en moyenne, le conglomérat 400 ppm. Ces deux types de minerai diffèrent en globalité de par leur teneur en gypse, en calcite et en palygorskite. Le conglomérat comporte plus de ces minéraux de gangue que la calcrète. Enfin dans la calcrète, la teneur en feldspaths est plus importante que dans le conglomérat : 63 % contre 56 %.

Les teneurs en apatite dans ces deux types de minerai sont très faibles et avoisines les 0,2 %. La fluorite est considérée comme un minéral accessoire. Comme il a été expliqué précédemment dans les **Chapitres 2 et 5**, les seuls minéraux pouvant impliquer un changement de comportement de flottation des minéraux du minerai de Trekkopje seront alors la calcite, le gypse et la palygorskite. Cependant, dans le but d'éviter le changement des propriétés de surface des minéraux composant le minerai de Trekkopje du fait de la dissolution de ces minéraux précités en milieu aqueux, les essais de flottation sur minerai ont été en général réalisé à pH 8. En effet, à ce pH, d'après l'étude réalisée sur la dissolution de la palygorskite en fonction du pH (cf. **Chapitre 5**), cette dernière est moindre pour un pH proche de la neutralité. Le pH de précipitation de la brucite se situe entre 9,5 et 10,5. De plus, selon les propriétés électrocinétiques de surface des minéraux de gangue, le pH proche de la neutralité semble être celui le meilleur en terme de séparation minérale (silicates - autres minéraux de gangue) (cf. **Chapitre 5**). Enfin lors des essais de flottation sur minéraux (cf. **Chapitre 6**) le pH 8 est apparu comme le pH permettant d'obtenir les séparations minérales voulues.

De par les effets synergiques de réactifs observés sur le comportement de flottation des minéraux purs (cf. **Chapitre 6**) et également les résultats concernant l'adsorption de mélange de réactifs cationique et non ionique (cf. **Chapitre 7**) sur la surface des minéraux, des essais de flottation à l'aide de ces mélanges de réactifs ont été réalisés sur minerai.

L'**Annexe 14** reporte l'ensemble des résultats des essais de flottation réalisés à l'aide de divers collecteurs sur la calcrète et le conglomérat calcrète-gypscrète.

8.1.1. Calcrète

Les **Figures** ci-après reportent les résultats des essais de flottation réalisés sur la calcrète du minerai de Trekkopje à l'aide des réactifs censés supposés permettre l'hydrophobation de la surface de la carnotite tels que l'acide hydroxamique, AERO 6493 et le di-2-éthylhexylphosphorique acid, D2EHPA (chélatants) et des réactifs anioniques de type sulfosuccinamate, AERO 845N, acide phosphonique, Hostaphot OPS 100 et un acide ester phosphorique, Flotinor SM15.

8.1.1.1. Les acides hydroxamiques

Les acides hydroxamiques sont des réactifs permettant la flottation de divers types de minéraux comportant des éléments de métaux de transition tels que le niobium, le tantale, le fer et les minéraux du cuivre oxydé tels que la malachite et la cuprite (Peterson et al., 1965 ; Fuerstenau et al., 1967, 1970, 1982 ; Gorlovskii et al., 1968 ; Evrard et Cuyper, 1975 ; Bogdanov et al., 1973 ; Ren et al., 1997 ; Hope et al., 2010 ; Ni et al, 2012 ; Jordens et al., 2013). Ce réactif devrait être efficace pour la flottation de la carnotite puisque le tantale a des remplissages de sous couche électronique similaires à celle du vanadium et de l'uranium. Lors des essais de flottation sur minéraux purs, sur les silicates et sur les minéraux du calcium, il a été prouvé que pour un pH de 8, les minéraux du calcium sauf le gypse sont flottés pour une concentration de 100 mg/L à l'aide d'AERO 6493. Les silicates dans ces conditions de flottation ne flottent pas.

D'après Miller et al., 2002, la constante de stabilité de ce réactif avec les sites du calcium sur la surface des minéraux du calcium est la plus basse (cf. **Chapitre 6**). Cette dernière est plus forte pour des métaux de transition tels que les terres rares et le fer. Il a été alors émis l'hypothèse que ce réactif même en présence de minéraux du calcium pourrait s'adsorber de façon préférentielle sur les sites du vanadium ou de l'uranium de la carnotite et permettre préférentiellement de flotter la carnotite des silicates et des minéraux du calcium.

Les différentes concentrations en AERO 6493 ont été testées sur la calcrète dans le but de définir le comportement que pourrait avoir ce type de réactif en présence de carnotite, certes, ayant une faible teneur dans le minerai, et de minéraux du calcium à plus forte teneur. Les **Figures 8-1, 8-2, 8-3 et 8-4** reportent les résultats obtenus lors de ces essais de flottation. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET

de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

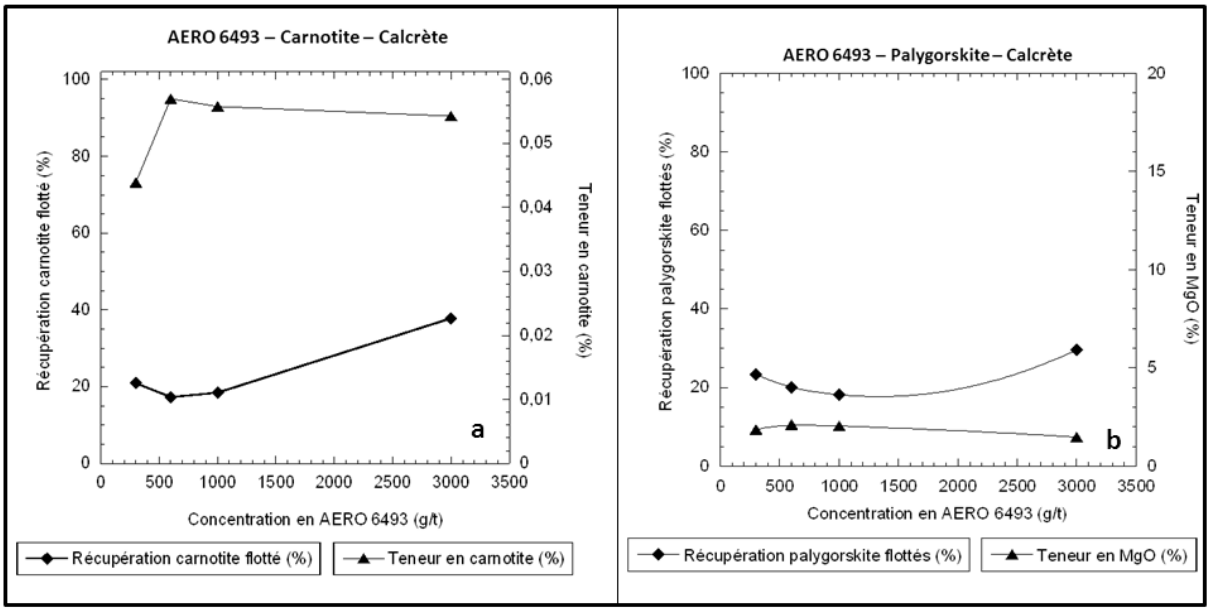


Figure 8-1 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en AERO 6493.

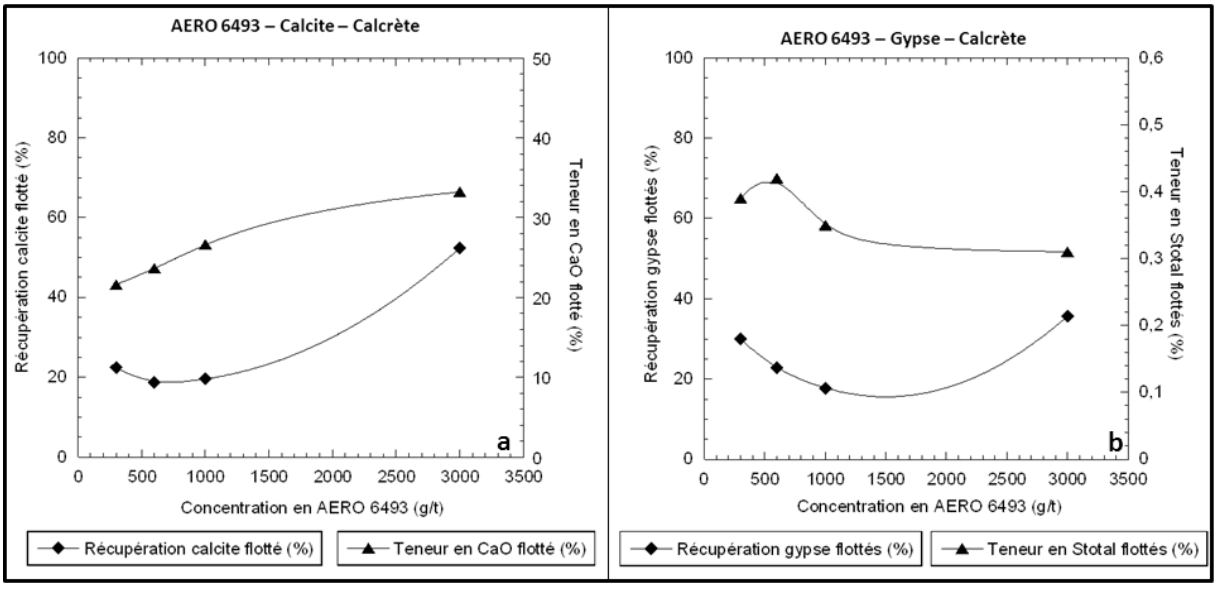


Figure 8-2 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en AERO 6493.

D'après les **Figures 8-1 et 8-2**, l'augmentation de la concentration en acide hydroxamique – AERO 6493 – ne permet pas de récupérer la totalité de la carnotite. En effet, même pour une concentration de 3 kg/t de ce réactif, seulement 37 % de la carnotite est récupérée. La teneur en carnotite est doublée dans le flotté. En effet, la teneur moyenne de l'échantillon de calcrète utilisé ici est de 230 ppm. Le **Tableau 8-1** reporte l'ensemble des calculs effectués lors de l'utilisation de 3 kg/t d'AERO 6493 à pH 8.

EM38, AERO 6493, 3000 g/t, pH 8,06									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	16,81	33,24	0,31	0,24	1,48	5,18	24,97	1,71	0,02863
Non flotté	83,19	7,56	0,14	0,11	0,87	8,74	68	0,86	0,009513
Alimentation CO1	100	11,88	0,17	0,13	0,97	8,14	60,77	1,00	0,0127
Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,81	49,09	1,29	0,56	15,33	30,97	1,92	0,79	0,0543
Non flotté	83,19	9,03	0,47	0,21	7,37	58,5	24,08	0,33	0,0180
Alimentation CO1	100	15,76	0,61	0,27	8,71	53,87	20,35	0,41	0,0241
Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,81	52,35%	35,68%	35,02%	29,59%	9,66%	1,59%	32,60%	37,82%
Non flotté	83,19	47,65%	64,32%	64,98%	70,41%	90,34%	98,41%	67,40%	62,18%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tableau 8-1– Taux de récupération et teneurs de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite dans les produits flottés et non flottés avec l'utilisation de 3 kg/t d'AERO 6493 à pH 8

Le taux d'inclusion de la carnotite dans la palygorskite est en moyenne de 45 %. La proportion de carnotite libre dans la calcrète de Trekkopje broyée à -200 µm est estimée en moyenne à 55 % (cf. **Chapitre 4**). Or, pour 3 kg/t en AERO 6493, 30 % de la palygorskite et 37 % de la carnotite sont récupérés dans le flotté. La palygorskite est probablement entrainée mécaniquement dans le flotté.

De par l'ensemble de ces résultats tant au niveau taux de récupération de la carnotite par flottation que taux de libération et d'inclusion de la carnotite dans les amas de palygorskite, une hypothèse peut être émise quant à la possible efficacité de AERO 6493 à hydrophober la surface de la carnotite libre et permettre la flottation de la carnotite.

Il est cependant visible que la calcite peut être récupérée à 50 % avec une teneur de 35 % dans les flottés lorsque la concentration utilisée en AERO 6493 est de 3 kg/t. Pour des concentrations inférieures, le taux de récupération et la teneur en CaO dans les flottés sont d'environ 20 % et comprise entre 20 et 30 % respectivement. Plus la concentration augmente et plus la teneur en CaO augmente. Tout comme il a été prouvé au **Chapitre 6,** les acides hydroxamiques à pH 8 permettent la flottation des minéraux du calcium tels que la calcite, l'apatite et la fluorite, le gypse n'étant pas flotté.

D'après la **Figure 8-2**, il est tout à fait visible que le taux de récupération du gypse et de même concernant la teneur en STotal ne varie pas considérablement en fonction de la concentration en ce réactif et reste aux alentours de 25 %.

Une remarque peut être faite concernant le comportement de flottation de la palygorskite à pH 8 en présence de ce réactif. En effet, il a été prouvé, lors des essais de flottation sur minéraux purs, que l'ensemble des silicates ne flottent pas à l'aide d'acide hydroxamique même à de fortes concentrations. Ceci est vérifié sur ces essais de flottation sur

minerai concernant le taux de récupération du quartz et des feldspaths dans les flottés (cf. **Figure 8-3**). D'après la **Figure 8-1**, la palygorskite a un taux de récupération dans les flottés avoisinant les 25 % pour l'ensemble des concentrations en AERO 6493 testées et la teneur dans les flottés en MgO reste constante à 10 % dans les flottés. Ce taux de récupération pourrait être interprété par le fait que certaines particules fines de ce minéral pourraient être entrainées mécaniquement du fait des conditions hydrodynamiques spécifiques aux cellules de flottation mécaniques. Il a été aussi déterminé au **Chapitre 4** que la calcite est l'inclusion principale des amas de palygorskite et qu'il serait possible que cette dernière influence le comportement de flottation des amas de palygorskite du minerai de Trekkopje broyé à – 200 µm. Le comportement de flottation des palygorskites suit celui de la calcite (cf. **Figures 8-1 et 8-2**). Les inclusions de calcite dont la surface exposée est importante dans les amas de palygorskite (dans le cas où le pourcentage de surface exposée est supérieur à 10 % selon la convention de Dzombak et Morel, 1990) permettent à la palygorskite de flotter.

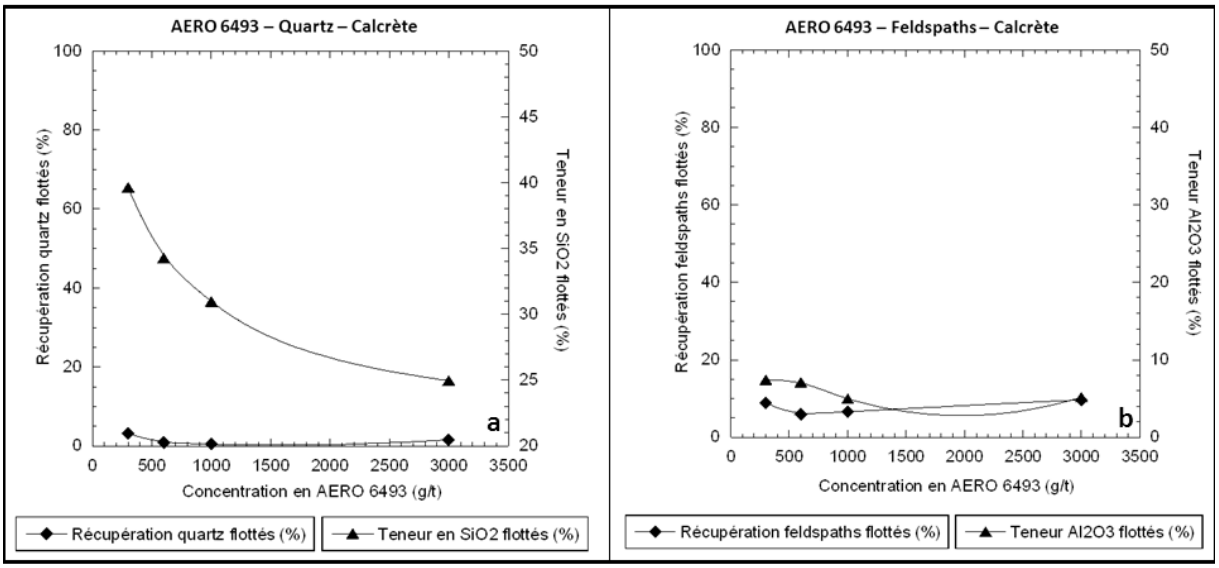


Figure 8-3 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 (a) et taux de récupération des feldspaths et teneur en Al_2O_3 (b) dans les flottés en fonction de la concentration en AERO 6493.

La **Figure 8-3** montre le taux de récupération des silicates outre la palygorskite et la teneur en SiO_2 et Al_2O_3. Il est clair que le quartz et les feldspaths ne sont pas flottés en présence d'acide hydroxamique et la teneur en SiO_2 diminue grandement avec l'augmentation de la concentration en acide hydroxamique. Ceci pourrait indiquer que l'augmentation de la concentration en ce collecteur permettrait de séparer sélectivement les minéraux du calcium des silicates. La **Figure 8-4** reporte graphiquement les taux de récupération des minéraux du calcium, des silicates, de la palygorskite, des oxydes de fer et de la carnotite dans le produit flotté en fonction de la concentration en AERO 6493.

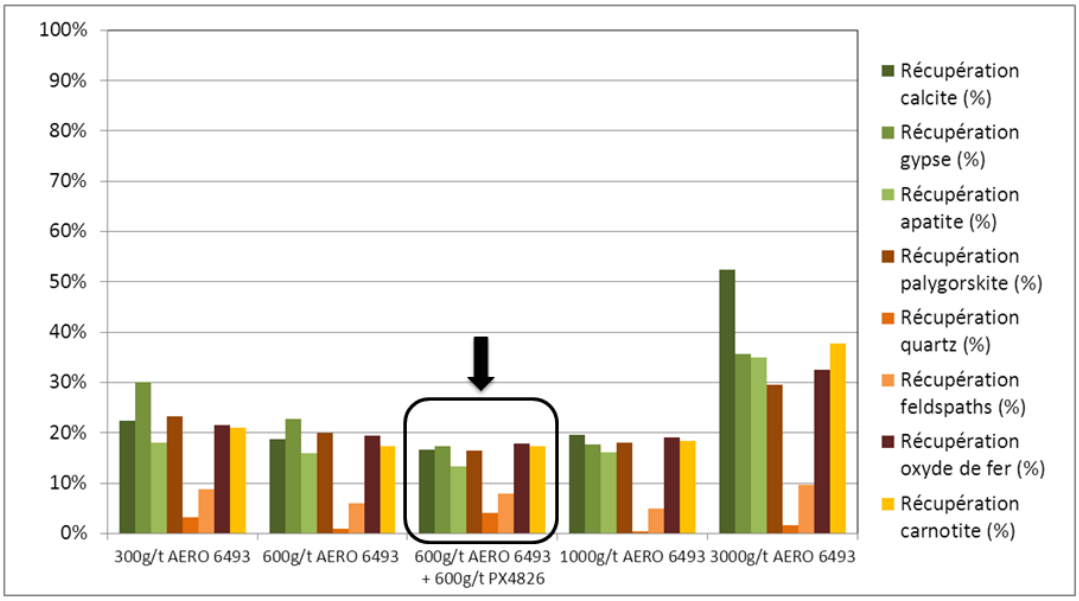


Figure 8-4 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en AERO 6493 – Effet de l'ajout d'un réactif non ionique sur le contraste de séparation entre minéraux du calcium et carnotite.

Ce qui a été avancé précédemment concernant l'effet de l'augmentation de la concentration en acide hydroxamique sur l'augmentation du contraste de séparation entre minéraux du calcium-carnotite-oxyde de fer et silicates est vérifié dans cette figure. Cependant, les taux de récupération des minéraux du calcium et de la carnotite obtenus à l'aide de 3 kg/t d'acide hydroxamique à pH 8 ne sont pas suffisants pour appliquer ce type de procédé de flottation semi-industriellement et ensuite industriellement.

Dans le but d'augmenter la récupération pour des concentrations en AERO 6493 moindres, il a été proposé d'ajouter à ce collecteur principal le réactif non ionique testé lors des essais de flottation sur minéraux purs (cf. **Chapitre 6**). L'ajout de ce réactif permettait l'abaissement de la consommation de l'acide hydroxamique, tout en obtenant un taux de récupération des minéraux du calcium identique à celui obtenu auparavant à l'aide d'AERO 6493 seul. D'après la **Figure 8-4**, cet effet n'est pas visible. De plus, l'augmentation du contraste de séparation entre la calcite et l'apatite n'est pas visible ici. Ceci pourrait être expliqué par le fait de la faible teneur en apatite dans le minerai qui avoisine les 0,2 % contre les 10 % de calcite.

L'hypothèse émise concernant l'effet possible d'augmentation du contraste de séparation entre minéraux calciques avec l'utilisation de mélanges de réactifs de diverses natures n'est pas vérifiée ici. Il serait certainement intéressant de continuer des essais de flottation à l'aide de ce mélange sur la calcrète de Trekkopje afin de confirmer ces résultats.

En conclusion, les acides hydroxamiques permettent de flotter la carnotite qui est sous forme libre dans la calcrète du minerai de Trekkopje broyé à – 200 µm mais ne permettent pas

de réaliser un concentré en carnotite seule avec une teneur en uranium acceptable pour appliquer ce procédé de séparation. D'autres réactifs anioniques ont été testés dans ce sens comme le D2EHPA.

Une réserve quant à ces résultats concernant AERO 6493 peut être émise. En effet, la composition en palygorskite et en carnotite de la calcrète des essais réalisés à l'aide de ce collecteur est de 8 % et de 230 ppm respectivement en moyenne (cf. **Annexe 14**). Or la composition moyenne en palygorskite et en carnotite de l'échantillon de calcrète CO1 qui a été mis à disposition pour cette thèse est de 4 % et de 72 ppm de carnotite. Pour pallier à cette différence de composition et pour pouvoir conclure définitivement sur la possible valorisation de la calcrète à l'aide de ce collecteur, il serait préférable de réaliser les essais de flottation avec un échantillon de calcrète ayant le même taux de palygorskite et de carnotite que les essais réalisés à l'aide d'oléate de sodium, de D2EHPA et des amines.

8.1.1.2. Le D2EHPA

Comme il en a été discuté précédemment aux seins des **Chapitres 2 et 6**, le D2EHPA ou di-2-éthylhexylphosphoric acid est généralement employé pour extraire des ions de métaux de transition de solution aqueuse selon de le procédé d'extraction liquide-liquide (Forrest et Hughes, 1978 ; Preston et al., 1996 ; Owuzu, 1998 ; Cheng, 2000 ; Morais et Ciminelli, 2004 ; Biswak et al., 2005 ; Sole et al., 2005 ; Darvishi et al., 2005 ; Pereira et al., 2007). De même, ce réactif permet d'extraire sélectivement les ions d'uranium et de vanadium de solution aqueuses selon le même procédé (Biswak et Mondal, 2002 ; Biswak et al., 2004 ; Singh et al., 2004).

Ce réactif n'est pas employé en séparation minérale en flottation. Cependant, il a été démontré par Das et Naik, 2003, la possibilité de flotté l'hématite à l'aide de 200 g/t ce réactif pour un pH de 4,5.

Les **Figures 8-5, 8-6 et 8-7** montrent le taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite ainsi que la teneur en élément principal les constituant. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

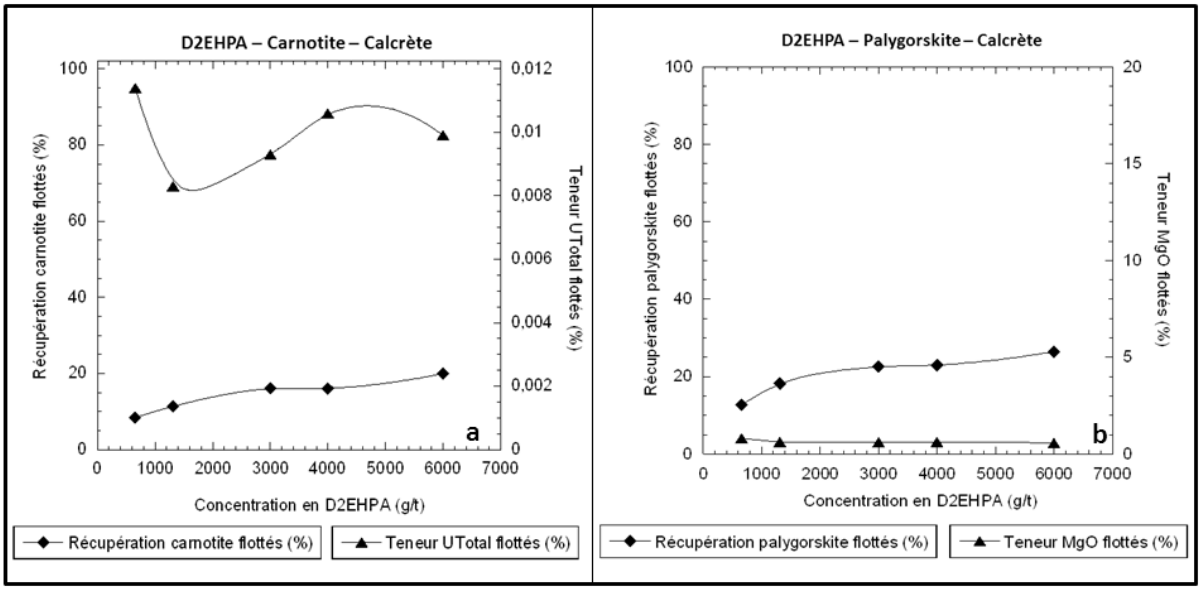


Figure 8-5 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en D2EHPA (calcrète).

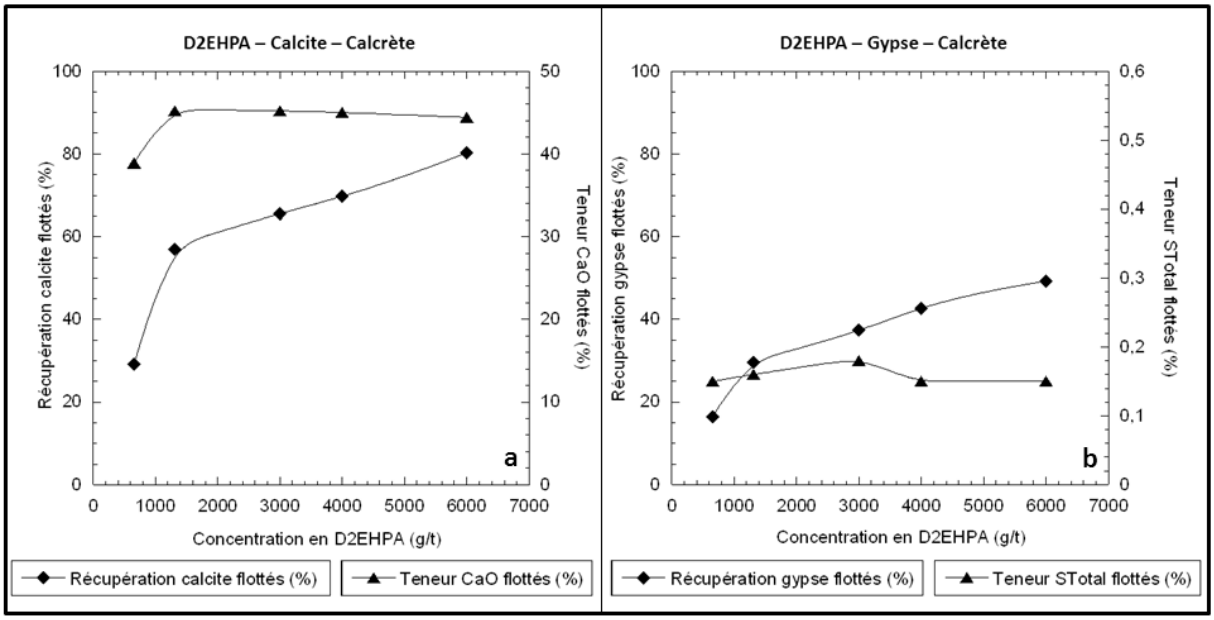


Figure 8-6 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en D2EHPA (calcrète).

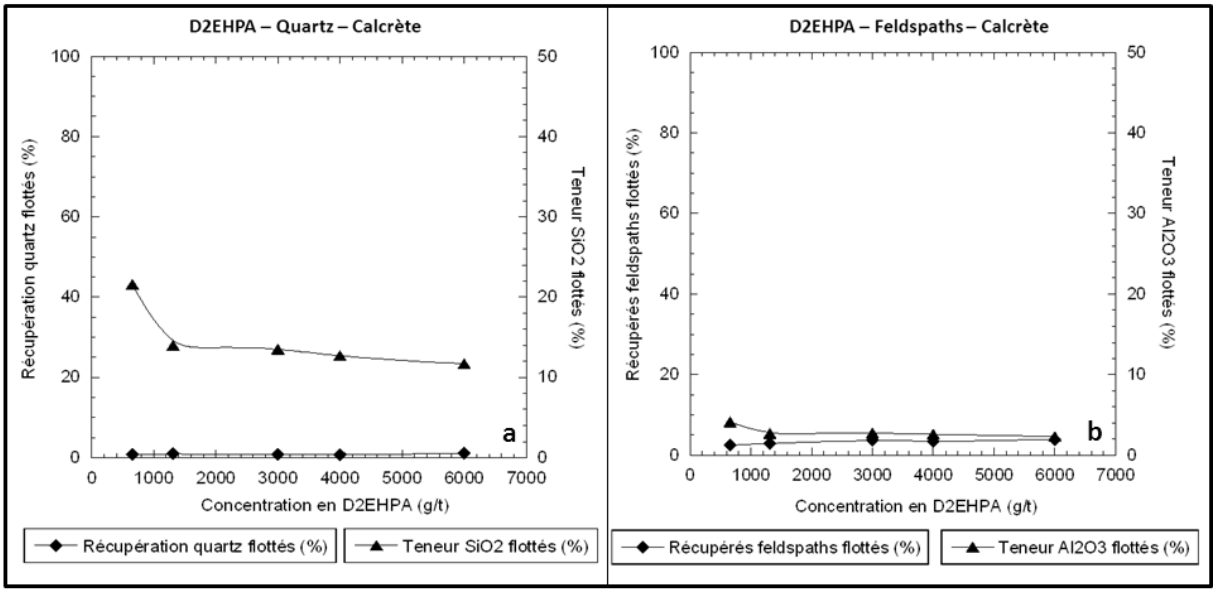


Figure 8-7 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 (a) et taux de récupération des feldspaths et teneur en Al_2O_3 (b) dans les flottés en fonction de la concentration en D2EHPA (calcrète).

Tout d'abord, il est remarqué que les silicates outre la palygorskite ont des taux de récupération très faibles de l'ordre de 3-4 % avec des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 inférieures à 10 %. D'après les études réalisées sur minéraux purs au **Chapitre 6**, les surfaces des minéraux silicatés ne sont pas hydrophobées par ce réactif pour un pH de 8. La palygorskite a un taux de récupération de 20 % mais avec une teneur en MgO inférieure à 1 %. On peut supposer un entrainement mécanique de ce minéral argileux.

Suivant la concentration en D2EHPA, la proportion de carnotite récupérée dans les flottés ne varie pas de façon conséquente. En effet, elle s'élève de 10 % pour 500 g/t de D2EHPA jusqu'à 20 % pour 6 kg/t de ce même réactif. Cependant, il est remarqué dans la **Figure 8-8** que le comportement de flottation de la carnotite suit celui de la palygorskite, lequel suit celui de la calcite, inclusion principale des amas de palygorskite.

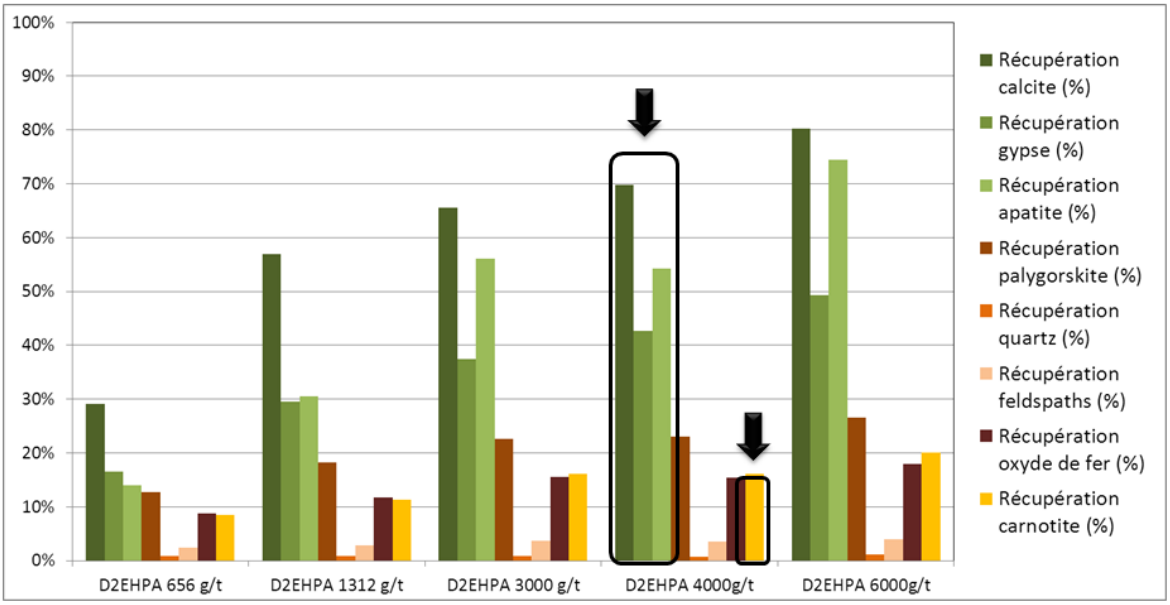


Figure 8-8 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en D2EHPA – Effet de l'ajout d'un réactif non ionique sur le contraste de séparation entre minéraux du calcium et carnotite.

Du fait que la carnotite, dans la calcrète broyée à -200 µm n'est pas totalement libre, il serait possible que la flottation de la carnotite à l'aide de ce réactif soit du fait de trois phénomènes :

- Flottation directe de la carnotite en partie libre
- Entrainement de la carnotite par flottation de particules mixtes composée de palygorskite-calcite-carnotite (cf. **Annexe 10**).
- Entrainement mécanique de la palygorskite

Une étude au microscope électronique à balayage des flottés selon le protocole expérimental reporté au **Chapitre 3** a été réalisée pour conclure sur ce point. La **Figure 8-9** reporte un cliché caractéristique réalisé sur le produit flotté obtenu à l'aide de 4 kg/t de D2EHPA. L'ensemble des clichés réalisés sont reportés en **Annexe 15**.

D'après les nombreux clichés réalisés sur cet échantillon et d'après la **Figure 8-9**, les amas de palygorskite se trouvant dans le produit flotté comportent une très forte proportion de calcite laquelle est probablement responsable de la flottation de ces amas. Aucune carnotite n'a été repérée dans ces amas. Il est cependant difficile de dire si la flottation de ces dernières est du à leur inclusion dans les amas de palygorskite ou si ce sont les carnotites libres qui ont flotté. De plus les clichés montrent une proportion non négligeable des fines particules dans le concentré. L'entrainement des particules peut être plus important avec les dosages forts en réactif à la suite de la formation d'une mousse plus abondante qui diminue l'effet de concentration secondaire dans la mousse.

De ce fait il sera intéressant de changer les conditions hydrodynamiques de flottation en utilisant une colonne de flottation qui permet d'introduire de l'eau de lavage pour éviter le transfert des particules fines dans le concentré.

Concernant les minéraux du calcium, il est tout à fait visible que ces derniers se comportent de la même façon que ce qui a été trouvé lors des essais de flottation sur minéraux purs. En effet, la calcite et l'apatite comportent des taux de récupération grandissants avec l'augmentation de la concentration en D2EHPA. Concernant la flottation du gypse, de par l'étude réalisée sur minéraux purs (cf. **Chapitre 6**), le gypse n'est pas censé flotter à l'aide de D2EHPA seulement pour des concentrations fortes en ce réactif. Il est visible que ce dernier ne flotte pas pour une concentration de 600 g/t (taux de récupération de 10 % avec une teneur en STotal de 22 %) mais est récupéré dans les flottés de façon conséquente pour des concentrations en D2EHPA supérieur à 3 kg/t. En définitive, le comportement de flottation du gypse suit celui obtenu par l'étude de flottation sur gypse pur.

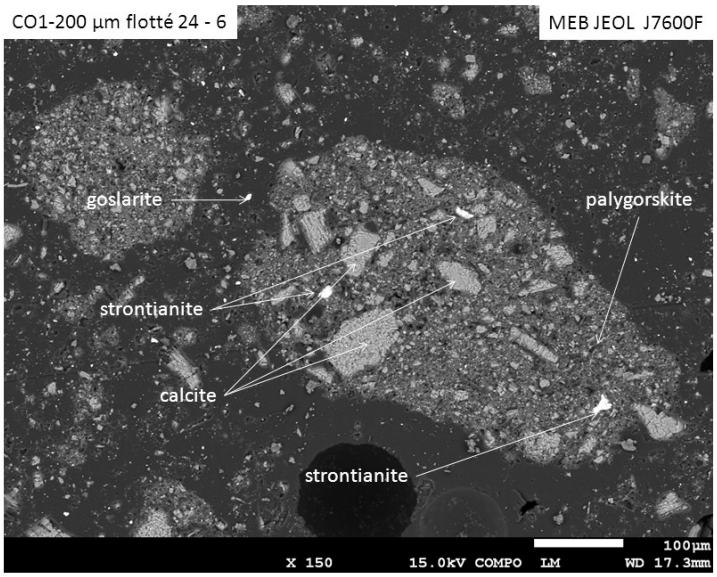


Figure 8-9 - Photographie MEB JEOL J7600F des amas de palygorskite dans le flotté obtenu à l'aide de D2EHPA (4000 g/t) à pH 8.

En résumé, il est difficile de dire si la carnotite peut être flottée par ce réactif ou si celle-ci est entrainée par la flottation des amas de palygorskite lesquels flottent mécaniquement et/ou de par la forte proportion en calcite. L'étude de caractérisation réalisée au **Chapitre 4**, concernant l'éventuelle libération de la carnotite pour des taux de broyage inférieurs à celui appliqué ici ainsi qu'une étude de flottation sur minerai permettraient de conclure sur une amélioration éventuelle de l'efficacité de séparation avec ce réactif.

En conclusion, nous retenons cette approche comme une voie potentielle d'élimination de la grande partie des minéraux calciques avec une faible proportion de la carnotite dans le produit flotté (taux de récupération environ 15 % pour 4000 g/t). L'efficacité de la séparation des minéraux calciques peut être améliorée avec l'utilisation d'autre type de cellules de flottation (flottation en colonne) en évitant l'entrainement des particules fines et des amas faiblement

hydrophobes de la palygorskite. Le taux de récupération du gypse de l'ordre de 45-50 % est dû à une très faible teneur du gypse dans l'échantillon de CO1 de 0,12 %. Le produit non flotté obtenu contient donc essentiellement des silicates et 85 % de carnotite. Il est alors dépourvu des minéraux consommateurs d'acide et peut subir une lixiviation acide.

Une remarque peut être faite concernant les concentrations utilisées en D2EHPA. Ce sont des concentrations très élevées comparées à celle utilisées conventionnellement dans l'industrie. Ceci pourrait être expliqué du fait de la méthode de préparation de ce réactif : ce réactif est insoluble dans le milieu aqueux. Il est dosé directement ou préparé à l'aide d'éthanol absolu (cf. **Chapitre 2**) dont l'augmentation de la concentration conduit à un effet de stabilisation de la mousse.

8.1.1.3. Le sulfosuccinamate

Tout comme les deux réactifs précédents, le sulfosuccinamate, AERO 845 N, est un réactif étant susceptible de permettre la flottation de la carnotite. Il est usuellement utilisé pour valoriser les minerais de minéraux de métaux de transition tels que la cérusite ($PbCO_3$), l'hématite (Fe_2O_3), la galène (PbS), l'anglésite ($PbSO_4$), la sphalérite (ZnS) et la chalcocite (Cu_2S) (Arbiter, 1969) à pH compris entre pH 2-10 (Filippov et Houot, 1997). Le réactif est aussi sensible à la présence dans le système des cations de calcium et de fer par suite de présence de trois groupements carboxyliques dans sa structure.

La **Figure 8-10** et le **Tableau 8-2** reportent les taux de récupération des minéraux de gangue et la carnotite ainsi que les teneurs en éléments les constituant dans le flotté obtenu, à l'aide de 3 kg/t d'AERO 845 N à pH 8. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

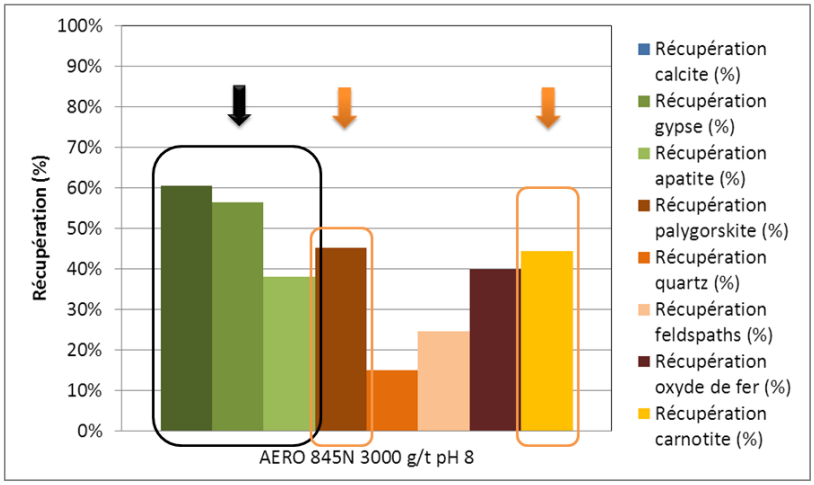


Figure 8-10 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje (AERO 845 N, 3 kg/t, pH 8).

EM51 avec AERO 845 N pH 8									
Analyse chimique %									
produits	**poids %**	**S Total %**	**P_2O_5 %**	**SiO_2 %**	**Al_2O_3 %**	**Fe_2O_3 %**	**CaO %**	**MgO %**	**Utotal %**
Flotté	**30,08**	**0,34**	**0,16**	**42,31**	**6,97**	**1,23**	**22,52**	**1,37**	**0,018**
Non flotté	**69,92**	**0,12**	**0,12**	**69,26**	**8,62**	**0,88**	**7,07**	**0,79**	**0,010**
Alimentation CO1	**100**	**0,19**	**0,13**	**61,15**	**8,12**	**0,99**	**11,72**	**0,96**	**0,013**

Tableau 8-2 – Teneur en éléments constituants les minéraux de gangue et la carnotite de la calcrète Trekkopje dans le flotté et le non flotté obtenus à l'aide de 3000 g/t d'AERO 845 N à pH 8.

Contre toute attente, le gypse est flotté à 55 % avec une teneur en STotal dans le flotté de 0,34 %. Ce dernier par rapport à la teneur de référence de la calcrète qui est de 0,12 % est concentré 3 fois dans le flotté obtenu à l'aide de ce réactif à pH 8. Or, selon les résultats de flottation obtenus lors de l'étude sur minéraux purs, le gypse n'est pas flotté.

Selon Somasundaran et al., (1985), la surface du gypse peut subir des transformations amenant à la formation de calcite à la surface du gypse pour des pH supérieurs à 8,2. Du fait de la grande proportion en calcite comparée à celle du gypse, il serait probable que la surface du gypse ait subit cette transformation. Cependant, les résultats obtenus précédemment à l'aide d'AERO 6493 et de D2EHPA ne montrent pas cette tendance. L'explication la plus plausible serait la forte concentration en AERO 845 N permettant l'hydrophobation de surface de ce minéral, lequel comporte une configuration cristalline demandant une forte concentration en tensio-actif pour hydrophober sa surface (cf. **Chapitre 2**).

La carnotite est récupérée à 45 % avec une teneur en uranium dans le concentré de 180 ppm, la teneur de cette dernière dans la calcrète non traitée est de 359 ppm. Une concentration de cette dernière est alors opérée dans ces conditions de flottation puisque la teneur en carnotite dans le minerai de départ est en moyenne de 230 ppm.

La palygorskite a un fort taux de récupération qui est probablement en relation avec un fort taux d'inclusion de la calcite. Du fait du taux d'inclusion de la carnotite dans les amas de palygorskite proche de 45 % (cf. **Chapitre 4**), il serait possible de penser que la carnotite restée libre dans la calcrète broyée à -200 µm puisse être flottée par ce réactif. En effet, 45 % de la palygorskite est récupérée. Si la carnotite était entrainée seulement par la flottation de la palygorskite du fait de son état d'inclusion dans ces amas, le taux de récupération de la carnotite avoisinerait les 20 %. Or, le taux de récupération de cette dernière est de 45 % dans le flotté.

En termes de concentré obtenu à l'aide de ce réactif, 45 % de l'uranium se trouve dans le concentré mais avec en moyenne 50 % des minéraux du calcium et 15 % des silicates. La flottation directe de la carnotite sélectivement n'est pas vérifiée ici, et la séparation entre minéraux du calcium et silicate n'est pas totale ne permettant pas d'appliquer ces conditions de flottation à plus grande échelle.

Le même problème concernant la composition en palygorskite et en carnotite évoqué en **Paragraphe 8.1.1** de l'échantillon de calcrète pour cet essai de flottation est observé ici aussi (cf. **Annexe 14**).

Il serait intéressant de réaliser quelques essais de flottation en complément à l'aide de ce même réactif avec un échantillon représentatif de la calcrète, plus pauvre en uranium, contenant 4 % de palygorskite et 72 ppm de carnotite afin de conclure définitivement sur la possible valorisation de ce minerai à l'aide de ce réactif.

8.1.1.4. Les acides phosphoniques et ester phosphoriques

Ces deux réactifs tous comme ceux utilisés précédemment sont régulièrement utilisés pour la valorisation de minerai de pérovskite ($CaTiO_3$), de rutile (TiO_2), d'ilménite ($FeTiO_3$) (Bulatovic et Wyslouzil, 1999) lesquels comportent du titane ayant une configuration électronique proche de celle du vanadium (cf. **Chapitre 2**). Ils permettent également de valoriser des minerais de minéraux porteurs de terre rare, de niobium et de tantale à pH acide (Zheng et Smith, 1997 ; Ren et al., 2004 ; Ni et al., 2012).

Malgré la configuration de la carnotite dans la calcrète broyée à -200 µm, deux essais de flottation ont été réalisés à l'aide de ces réactifs à pH 8 afin de connaitre le comportement premièrement de la carnotite et deuxièmement des minéraux de gangue tels que les minéraux du calcium.

Le même problème concernant la composition en palygorskite et en carnotite évoqué en **Paragraphe 8.1.1** de l'échantillon de calcrète pour cet essai de flottation est observé ici aussi (cf. **Annexe 14**).

Les **Figures 8-11 et 8-12** et **Tableaux 8-3 et 8-4** montrent les taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite ainsi que les teneurs des éléments les constituant dans les flottés obtenus. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

La carnotite à l'aide de Flotinor SM15 – 3kg/t – à pH 8 est récupérée à 60 % avec une teneur dans le concentré flotté de 432 ppm. L'uranium par ce procédé de flottation est alors concentré de deux fois (teneur en carnotite dans l'échantillon de calcrète 230 ppm en moyenne). Cependant, la carnotite n'est pas flottée sélectivement des minéraux de gangue. En effet, 90 % de la calcite est récupérée avec une concentration de celle-ci de deux fois par rapport au minerai de départ. 80 % et 60 % de l'apatite et du gypse sont également récupérés dans le flotté avec pour tous deux une concentration de deux fois tout comme les deux autres minéraux présentés ci-avant. La palygorskite est récupérée à 50 %.

Tout comme le raisonnement émis pour le comportement de flottation de la carnotite à l'aide de 3 kg/t d'AERO 845 N, une partie de la carnotite libérée à un broyage à – 200 µm est probablement flottée directement à l'aide de Flotinor SM15.

Les silicates, le quartz et les feldspaths ne sont pas flottés, leur taux de récupération dans le flotté avoisine en moyenne les 15 %. L'entrainement mécanique des particules fines de ces minéraux est le mécanisme probable expliquant ces taux de récupération.

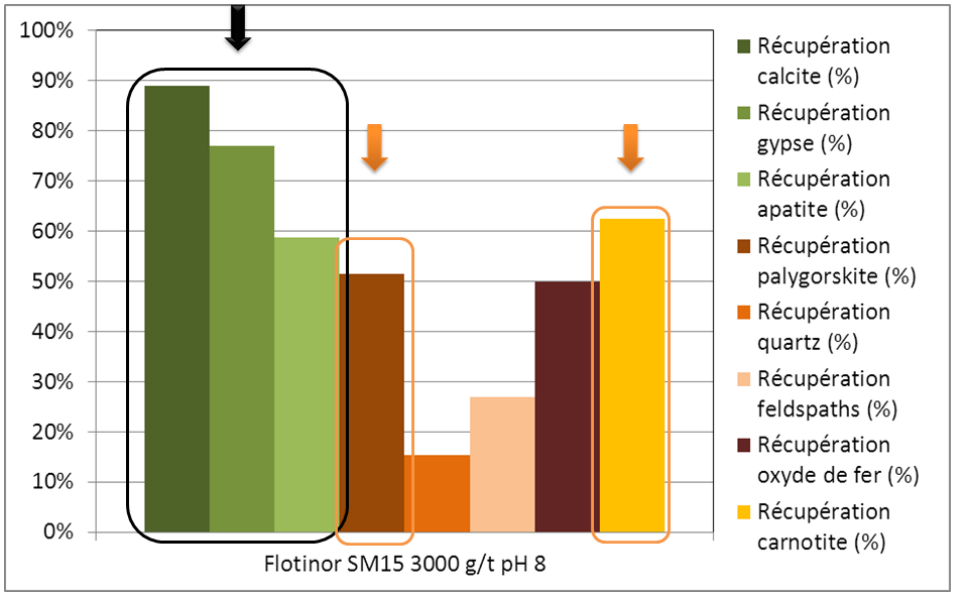


Figure 8-11 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje (Flotinor SM 15 acide ester phosphorique, 3 kg/t, pH 8).

EM52 avec Flotinor SM 15 pH 8									
Analyse chimique %									
produits	**poids %**	**S Total %**	**P_2O_5 %**	**SiO_2 %**	**Al_2O_3 %**	**Fe_2O_3 %**	**CaO %**	**MgO %**	**Utotal %**
Flotté	**36,73**	**0,35**	**0,22**	**35,79**	**6,02**	**1,21**	**26,96**	**1,23**	**0,023**
Non flotté	**63,27**	**0,07**	**0,11**	**76,48**	**9,39**	**0,84**	**2,44**	**0,8**	**0,0080**
Alimentation CO1	**100**	**0,17**	**0,15**	**61,53**	**8,15**	**0,98**	**11,45**	**0,96**	**0,013**

Tableau 8-3 - Teneur en éléments constituants les minéraux de gangue et la carnotite de la calcrète Trekkopje dans le flotté et le non flotté obtenue à l'aide de 3000 g/t de Flotinor SM15 à pH 8.

Si on se réfère aux résultats de flottation obtenus dans le **Chapitre 6**, les résultats obtenus ici sont en concordance excepté ceux pour la palygorskite. Sa récupération forte dans le flotté pourrait être expliqué par le fait de la probable mixité importante des amas de palygorskite avec la calcite, cette dernière étant flottée à 90 %.

Du fait de la forte proportion en palygorskite dans le flotté, cet essai n'a pas été retenu pour valoriser ce minerai.

Concernant l'acide phosphonique, il est remarqué que ce réactif permet la flottation globale de l'ensemble des minéraux du calcium et de la carnotite à de faibles taux de récupération pour une forte concentration en HOSTAPHOT OPS 100 à pH 8 (cf. **Figure 8-12**). Cependant, malgré ce résultat, l'ensemble des minéraux sont concentrés par deux fois dans le flotté. Il serait intéressant de pousser l'étude avec de plus fortes concentrations en ce réactif afin de voir s'il est toujours possible d'obtenir cette séparation entre minéraux du calcium-carnotite des silicates et d'obtenir dans le flotté une teneur plus importante. Cependant, d'après les résultats obtenus sur minéraux purs au **Chapitre 6**, l'augmentation de la concentration en ce réactif à ce pH, ne permet pas d'opérer une sélectivité entre minéraux du calcium et silicates. Cette augmentation de concentration doit alors s'opérer avec prudence. Le comportement de flottation de la palygorskite dans ces conditions de flottation suit celui de la calcite. La présence de cette dernière dans le concentré de minéraux du calcium n'est pas requise. Pour l'instant, ce réactif n'est pas retenu pour valoriser la calcrète de Trekkopje.

Tout comme les deux autres réactifs préparés à l'aide d'éthanol absolu, la consommation en HOSTAPHOT OPS 100 est forte pour obtenir des résultats de concentration par flottation optimaux.

Les taux de récupération des silicates outre la palygorskite en utilisant le sulfosuccinamate, AERO 845 N, l'acide ester phosphorique et l'acide phosphorique, Flotinor SM 15, à pH 8, avoisine les 15 % en moyenne. D'après les résultats obtenus sur les minéraux purs à l'aide de ces mêmes réactifs, ces silicates ne devraient pas flotter. Les taux de récupération de ces silicates pourraient être expliqués par le phénomène d'entrainement mécanique des particules fines de ces minéraux. Le taux de particules -40 µm dans la calcrète broyée à -200 µm de quartz et de feldspaths est de 20 % et de 22 % pour les feldspaths.

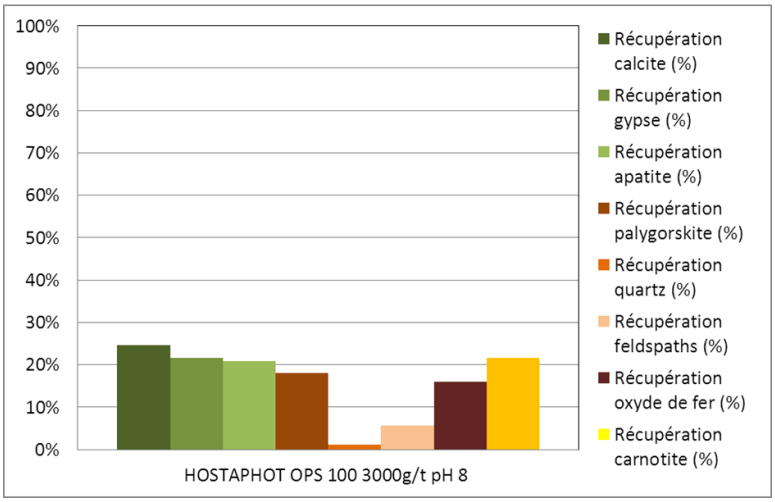


Figure 8-12 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje (HOSTAPHOT OPS 100, acide phosphonique, 3 kg/t, pH 8).

EM50									
Analyse chimique %									
produits	**poids %**	**S Total %**	**P_2O_5 %**	**SiO_2 %**	**Al_2O_3 %**	**Fe_2O_3 %**	**CaO %**	**MgO %**	**Utotal %**
Flotté	**8,76**	**0,35**	**0,3**	**29,92**	**6,14**	**1,62**	**28,94**	**1,75**	**0,0282**
Non flotté	**91,24**	**0,14**	**0,13**	**64,11**	**8,39**	**0,96**	**9,99**	**0,9**	**0,0098**
Alimentation CO1	**100**	**0,16**	**0,15**	**61,11**	**8,19**	**1,02**	**11,65**	**0,97**	**0,0114**

Tableau 8-4 - Teneur en éléments constituants les minéraux de gangue et la carnotite de la calcrète Trekkopje dans le flotté et le non flotté obtenue à l'aide de 3000 g/t de HOSPTAPHOT OPS 100 à pH 8.

En définitive, de par l'inclusion à 45 % de la carnotite dans les amas de palygorskite, dans la calcrète broyée à -200 µm, la flottation directe de la carnotite est difficile. L'utilisation de certains déprimants des minéraux du calcium pourrait peut-être diminuer le taux de récupération de ces minéraux et un broyage plus fin de la calcrète permettrait peut-être d'obtenir une libération plus poussée de la carnotite.

Les essais de flottation réalisés sur le conglomérat calcrète-gypscrète à l'aide de ces réactifs anioniques dans ces conditions de pH ne présentent pas de résultats positifs.

8.1.3. Conclusion sur la flottation directe de la carnotite – voie de valorisation 3.

La séparation de la carnotite des minéraux de gangue parait difficile par flottation du fait d'une part de son association avec les amas de palygorskite mais d'autre part, du fait de son comportement de flottation similaire à celui des minéraux de gangue. Il n'est pas possible dans l'état actuel de cette étude de réfuter cette voie de valorisation puisqu'il serait nécessaire de réaliser des essais de séparation par flottation de la carnotite sur ces deux minerais broyés à un taux de broyage à -150 µm et ainsi permettre la libération de la carnotite. L'utilisation de déprimants des minéraux calciques pourrait probablement aider à la séparation de la carnotite de ces dernières. C'est une perspective de ce travail.

Il a été cependant remarqué de par ces essais, qu'il est possible de réaliser des concentrés de minéraux de calcium, de carnotite avec plus ou moins de palygorskite. Le réactif retenu pour l'instant est le D2EHPA permettant d'obtenir la meilleure séparation entre minéraux du calcium et carnotite des autres minéraux pour une consommation de 4 kg/t.

En globalité, il a été remarqué que l'étude des comportements de flottation des minéraux purs en cellule mécanique de flottation de laboratoire permet de modéliser les comportements de flottation des minéraux d'un minerai. Il faut cependant prendre en compte les phénomènes de dissolution des minéraux de la gangue pouvant jouer un rôle important sur la sélectivité de séparation par flottation.

8.2. FLOTTATION DIFFERENTIELLE DES MINERAUX DE GANGUE

Deux voies de séparation ont été testées afin de confirmer les deux propositions de séparation minérale faites en début de cette étude (cf. **Chapitre 1**) :

- proposition de séparation 1 : séparation des minéraux du calcium-carnotite des silicates
- proposition de séparation 2 : séparation des minéraux du calcium et des silicates de la palygorskite et de la carnotite.

D'après l'étude de comportement des minéraux purs, silicates et minéraux du calcium, les amines pourraient permettre de réaliser la séparation en proposition 2 à pH 8. Des essais de flottation sur la calcrète ont été réalisés à l'aide de CATAFLOT CSO et de PX4815. Les effets synergiques des réactifs ont été également réalisés. Les résultats sont reportés en **Paragraphe 8.2.2**.

La proposition de séparation 1 est déjà en partie confirmée avec l'utilisation de 4000 g/t D2EHPA sur la calcrète à pH 8. Cependant dans le but de minimiser les coûts concernant les réactifs, des essais de flottation sur la calcrète ainsi que sur le conglomérat calcrète-gypscrète ont été réalisés à l'aide d'oléate de sodium, réactif peu coûteux comparé au D2EHPA. Les effets synergiques de réactif oléate de sodium et PX4826 à pH 8 ont été également étudiés. Les résultats obtenus sont reportés au **Paragraphe 8.2.1**.

8.2.1. Séparation des minéraux du calcium des silicates et phyllosilicates – Proposition de séparation 1

8.2.1.1. Calcrète

a. Oléate de sodium

Les **Figures 8-13, 8-14 et 8-15** illustrent les taux de récupération des minéraux de gangue ainsi que celui de la carnotite et les teneurs en éléments les constituant en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

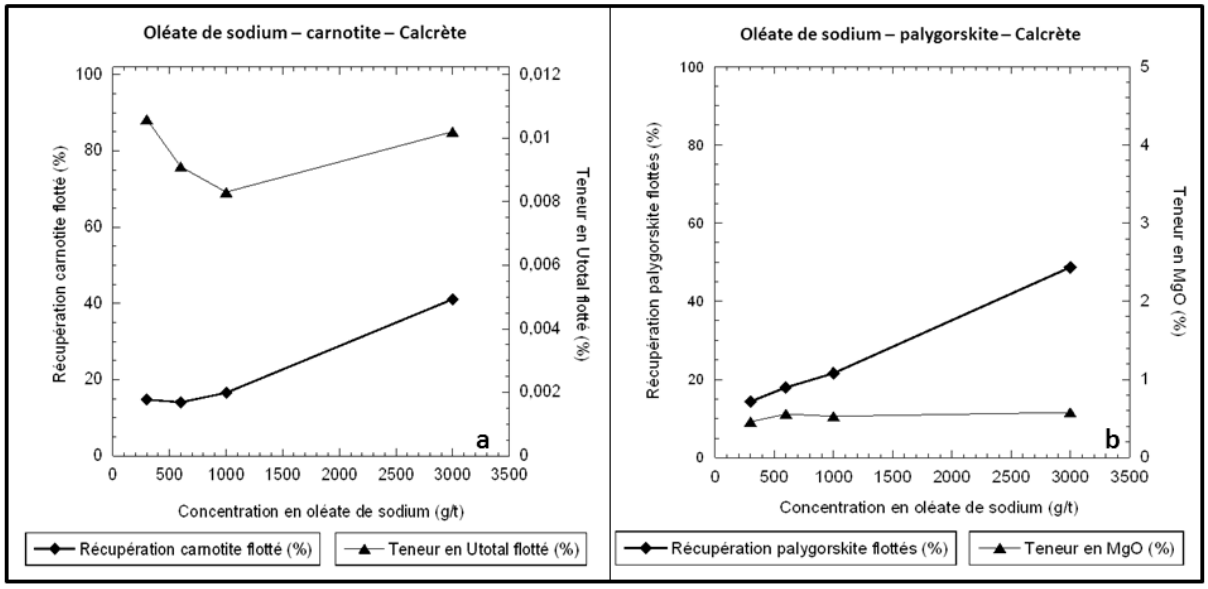


Figure 8-13 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (calcrète).

D'après la **Figure 8-13**, il est visible que le taux de récupération et la teneur dans le flotté de la carnotite augmente avec la consommation en oléate de sodium. La teneur des minéraux du calcium et la palygorskite n'augmente pas avec l'augmentation de la concentration en oléate de sodium. Les silicates outre la palygorskite ne sont pas flottés à l'aide d'oléate de sodium même à forte consommation en ce tensio-actif (cf. **Figure 8-15**). Les rendements de flottation des minéraux purs avec ce réactif obtenus en **Chapitre 6** sont ici similaires à ceux obtenus à part pour le comportement de la palygorskite.

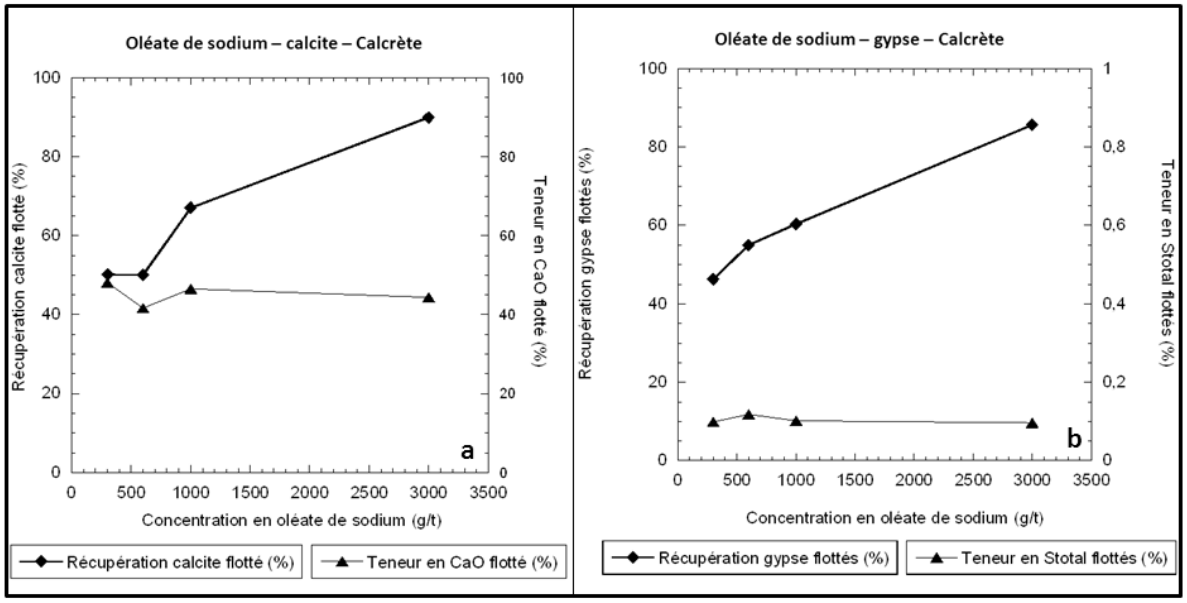


Figure 8-14 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (calcrète).

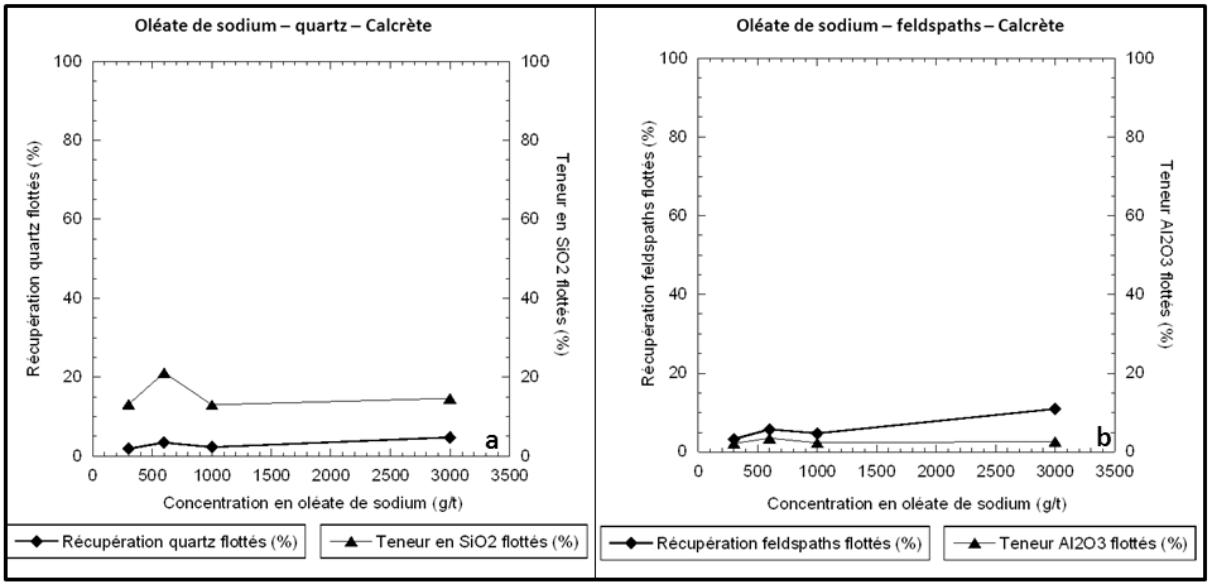


Figure 8-15 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 (a) et taux de récupération des feldspaths et teneur en Al_2O_3 (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (calcrète).

D'après la **Figure 8-16**, il est visible que la séparation des minéraux du calcium et de la carnotite de l'ensemble des autres minéraux de gangue est possible à partir d'une consommation de 1000 g/t avec une séparation plus nette avec 3000 g/t. Les rendements poids du flotté avec l'utilisation de 1000 g/t et 3000 g/t d'oléate de sodium sont respectivement de 16,28 % et 29,87 %.

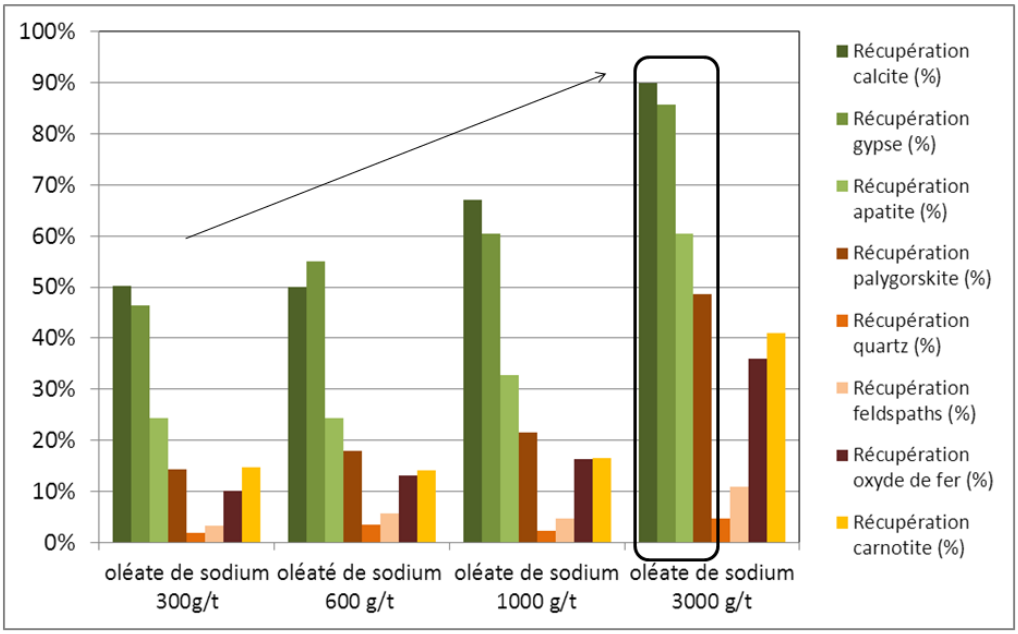


Figure 8-16 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (calcrète).

Dans le but de réaliser une valorisation de ce minerai la moins couteuse possible, il serait intéressant d'utiliser moins d'oléate de sodium afin d'obtenir le même taux de récupération et de teneur en éléments dans le flotté. Deux techniques peuvent alors être effectuées. La première est l'utilisation de mélange de réactifs de type oléate de sodium et réactif non ionique PX4826 avec un ratio 2:1 (cf. **Chapitre 6**), la deuxième option est de réaliser une flottation du minerai à l'aide d'une concentration moins importante en oléate de sodium et un épuisage du produit non flotté afin de récupérer les minéraux d'intérêt qui n'ont pu être récupérés pendant la première étape de flottation. La **Figure 8-17** montre ce type de technique. La première méthode a été étudiée ici, faisant référence aux résultats obtenus sur minéraux purs (cf. **Chapitre 6**).

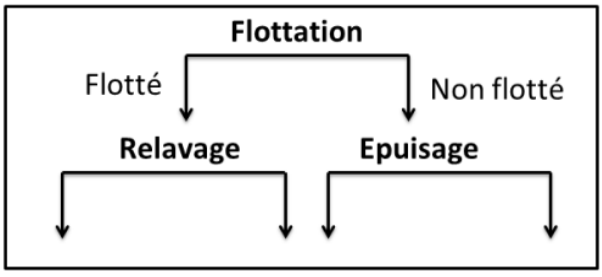


Figure 8-17 –Schéma définissant le relavage et l'épuisage.

b. Oléate de sodium + moussant Flomin 121

Un autre technique permet de diminuer la consommation en réactif de flottation principal, celle de l'ajout de moussant. Ce réactif permet de stabiliser les bulles dans la pulpe et d'éviter la coalescence des bulles dans la mousse. Ce phénomène remet en suspension les particules minérales préalablement attachées aux bulles d'air. L'ajout de moussant permet d'augmenter parfois le contraste de séparation pour des concentrations en réactif moindre.

La **Figure 8-18** reporte le taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite à l'aide de 300 g/t d'oléate de sodium seul et avec 55 g/t de moussant Flomin 121. Les **Tableaux 8-5 et 8-6** reportent les teneurs en éléments constituant ces minéraux.

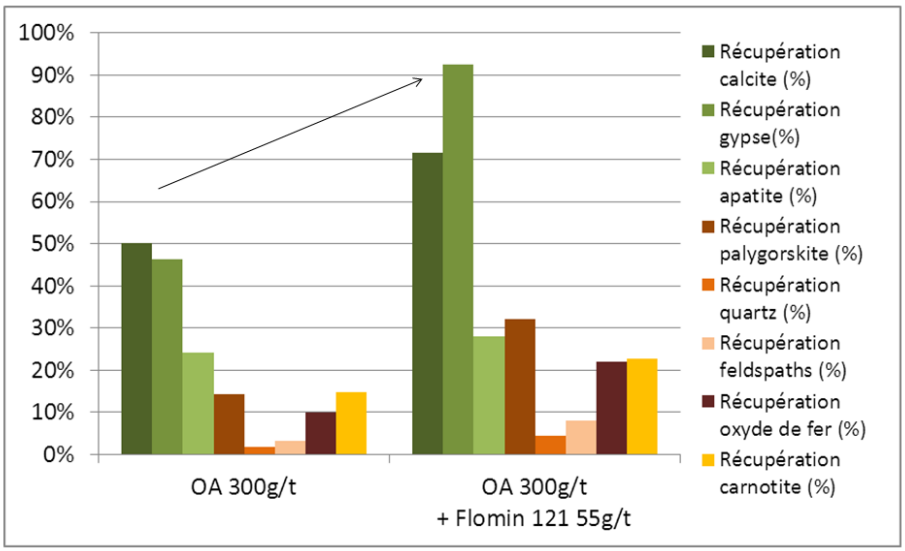


Figure 8-18 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje en fonction de la présence de moussant Flomin 121 avec 300 g/t d'oléate de sodium à pH 8 (calcrète).

EM1 : 300 g/t d'oléate de sodium									
Analyse chimique %									
produits	poids %	S Total %	P_2O_5 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Utotal %
Flotté	11,72	0,0987	0,24	13,1	2,2	0,44	48,1	0,46	0,0056
Non flotté	88,28	0,0186	0,13	68,6	8,94	0,69	8,5	0,48	0,0043
Alimentation CO1	100	0,03	0,14	62,10	8,15	0,66	13,14	0,48	0,0045

Tableau 8-5 – Teneurs en éléments constituants les minéraux de la calcrète de Trekkopje dans le flotté, le non flotté et dans la calcrète (essai de flottation numéro 1 : oléate de sodium 300 g/t, pH 8).

EM5 : 300 g/t d'oléate de sodium + 55 g/t de Flomin 121									
Analyse chimique %									
produits	poids %	S Total %	P_2O_5 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Utotal %
Flotté	14,8	0,5475	0,2	27,6	4,59	0,7	35,6	0,66	0,0051
Non flotté	85,2	0,0111	0,11	77	9,4	0,54	3,14	0,3	0,003
Alimentation CO1	100	0,09	0,12	69,69	8,69	0,56	7,94	0,35	0,0033

Tableau 8-6 – Teneurs en éléments constituants les minéraux de la calcrète de Trekkopje dans le flotté, le non flotté et dans la calcrète (essai de flottation numéro 5 : oléate de sodium 300 g/t + 55 g/t de Flomin 121, pH 8).

D'après tout d'abord la **Figure 8-18**, la présence de moussant Flomin 121 (55 g/t) avec 300 g/t d'oléate de sodium à pH 8 permet d'augmenter le taux de récupération des minéraux du calcium mais également de la carnotite et de la palygorskite. En revanche, d'après les **Tableaux 5 et 6**, la teneur en uranium est stable entre les deux conditions d'essai, elle s'élève à 50 ppm environs avec une teneur de cet élément dans la calcrète de départ de 33 ppm.

Les teneurs des éléments sauf excepté la silice et la calcite restent stable selon l'ajout de moussant ou non mais le taux de récupération des minéraux du calcium est plus important. La teneur en CaO est abaissée de 10 % avec l'ajout de moussant.

En conclusion, avec l'ajout de moussant, le taux de récupération des minéraux du calcium est plus important, mais en terme de teneur dans le flotté, les minéraux calciques et la carnotite sont moins concentrés dans le flotté.

c. Oléate de sodium + PX4826

De nombreux auteurs ont mis en évidence que l'ajout de réactif non ionique à un réactif anionique ou cationique permet d'augmenter les taux de récupération des minéraux valorisables pour des concentrations moindre en réactif principal (Karjalahti, 1972 ; Pinto et al., 1991 ; Somasundaran et al., 1991 ; Filippov et al., 1993, 2002, 2010a, 2010b ; Filippov et Filippova, 2006 ; Filippov, 2011).

Ces effets synergiques de réactifs avec l'oléate de sodium ont été mis en évidence lors de l'étude flottation sur minéraux purs avec l'oléate de sodium mais également avec d'autres types de réactifs. Il a été démontré au **Chapitre 6**, que l'ajout de réactif non ionique avec un ratio oléate de sodium : PX4826=2:1 permet de diminuer la consommation d'oléate de sodium de 5 fois.

Ceci a été également étudiée sur le minerai de type calcrète avec un mélange de 300 g/t d'oléate de sodium et 150 g/t de PX4826 et également un mélange de 600 g/t d'oléate de sodium et 300 g/t de PX4826, à pH 8.

Les **Figures 8-19, 8-20 et 8-21** montre le taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite et également la teneur en éléments les constituant dans le flotté, en fonction de la concentration en oléate de sodium et en PX4826.

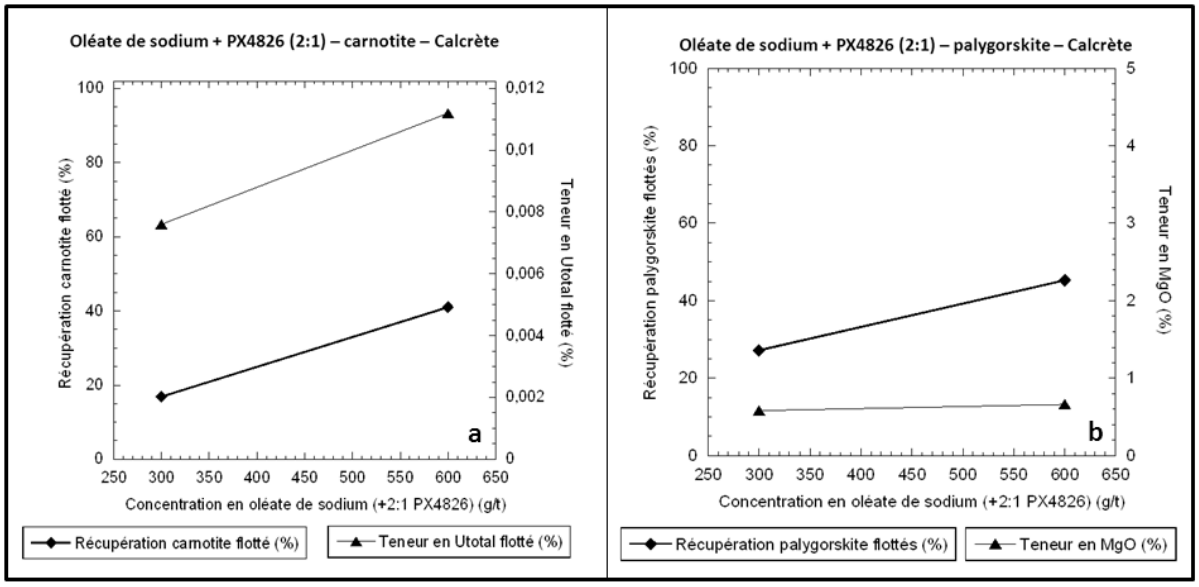


Figure 8-19 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium et PX4826 ratio 2 :1, à pH 8 (calcrète).

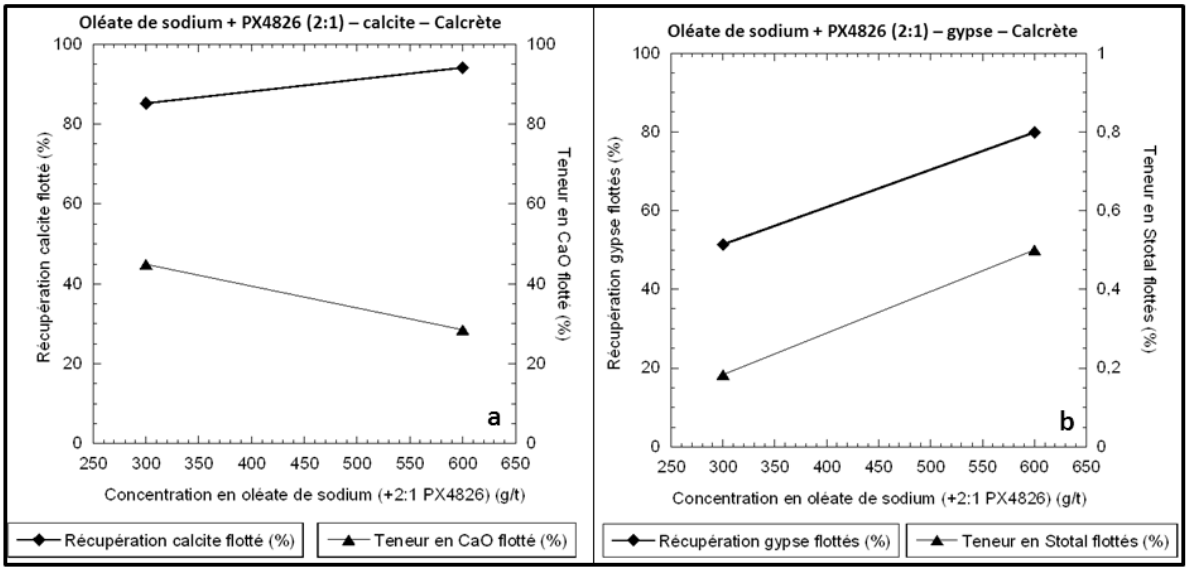


Figure 8-20 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium et PX4826, ratio 2 : 1, à pH 8 (calcrète).

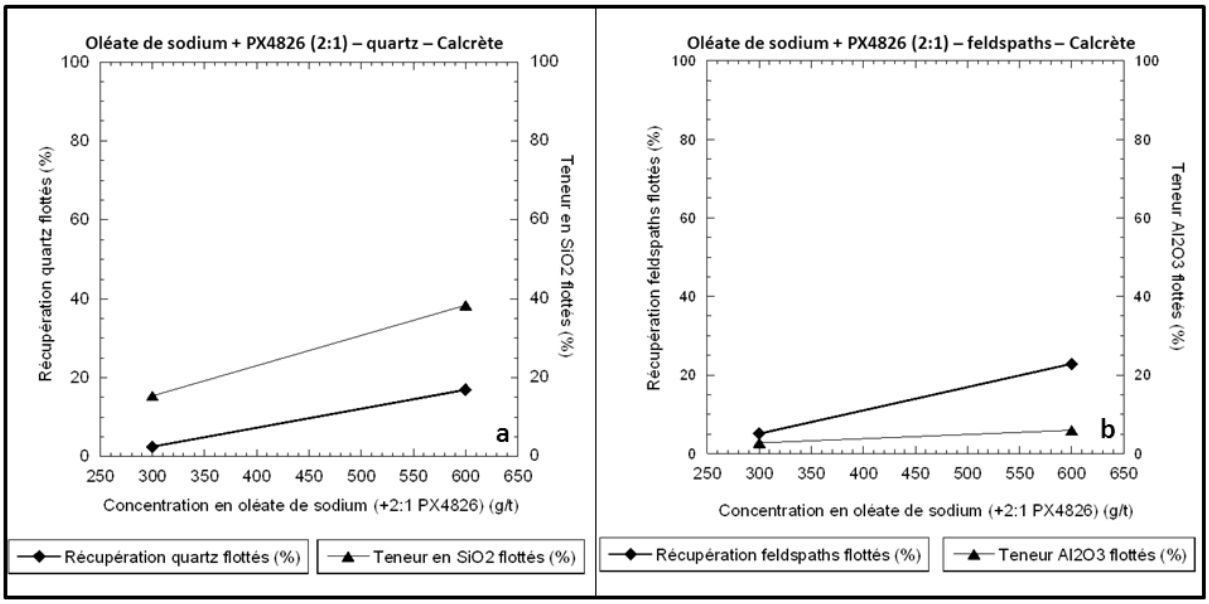


Figure 8-21 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 (a) et taux de récupération des feldspaths et teneur en Al_2O_3 (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium et PX4826, ratio 2 : 1, à pH 8 (calcrète).

D'après les **Figures 8-19, 8-20 et 8-21**, il est remarqué qu'avec l'augmentation de la concentration en oléate de sodium et en tensio-actif non ionique, le taux de récupération et la teneur des minéraux augmente excepté pour la calcite. Ceci est expliqué par le fait que pour ces concentrations de réactif, le taux de récupération de la palygorskite mais surtout du quartz et des feldspaths augmente. Ceci abaisse la teneur en CaO. Il est possible que ces minéraux puissent être entrainés mécaniquement dans la mousse entre 10 et 20 % du fait de la présence de particule de quartz et de feldspath (20 à 22 %) ayant une taille inférieure à 40 µm dans la calcrète broyée à -200 µm. Afin de diminuer le taux de récupération des silicates dans ce produit flotté à l'aide de ce mélange, un relavage a été effectué sur le produit flotté. Selon la Figure 27, un relavage n'est pas intéressant car il diminue de façon importante le taux de récupération de la carnotite et du gypse.

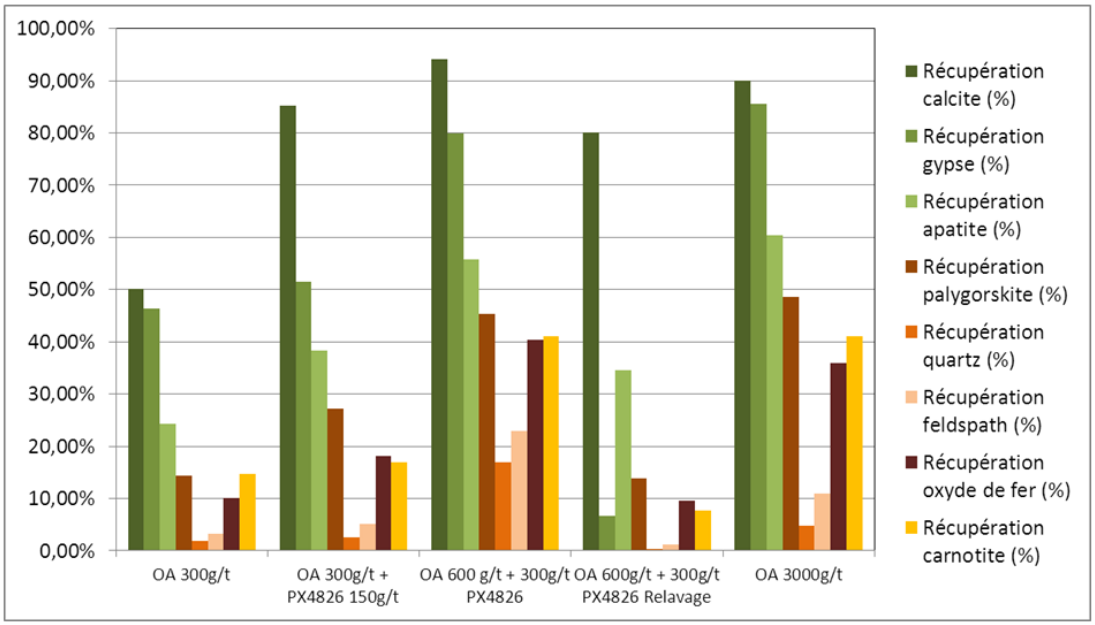


Figure 8-22 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite de la calcrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en oléate de sodium avec ou sans PX4826 à pH 8 (calcrète).

Il est mis en évidence que l'ajout de réactif non ionique permet d'une part l'augmentation du rendement de flottation des minéraux mais également la diminution de la consommation en réactif non ionique.

En effet, l'utilisation d'un mélange de 600 g/t d'oléate de sodium et de 300 g/t de PX4826 à pH 8 permet d'obtenir des taux de récupération des minéraux de gangue quasi-similaires à ceux obtenus avec 3000 g/t d'oléate de sodium seul. La diminution de consommation d'oléate de sodium de cinq fois avec l'ajout de réactif non ionique à pH 8 est également remarqué ici (cf. **Chapitre 6**).

Malgré les résultats similaires obtenus avec ce mélange, il serait plus intéressant d'utiliser le mélange de 300 g/t d'oléate de sodium et 150 g/t de PX4826 du fait du meilleur contraste de séparation obtenu entre minéraux du calcium et silicates et du rendement de flottation de la carnotite peu important (16 %) dans le flotté. Une perspective d'amélioration à ce résultat serait d'effectuer un épuisage du non flotté afin de récupérer le reste de minéraux du calcium (cf. **Figure 8-17**).

Concernant le comportement de flottation de la palygorskite laquelle pour ces consommations en réactifs retenues ci-avant est récupérée à 25 % dans le flotté. Pour comprendre pourquoi la palygorskite est flottée alors que les essais de flottation sur minéraux purs prouvent le contraire, une caractérisation des particules de ce minéral dans le flotté à l'aide du microscope électronique à balayage JEOL J7600 F, selon le protocole expérimental reporté au **Chapitre 3**, a été réalisée. La **Figure 8-23** montre un cliché caractéristique de ces particules dans le flotté obtenu à l'aide du mélange de réactif anionique et non ionique évoqué ci avant.

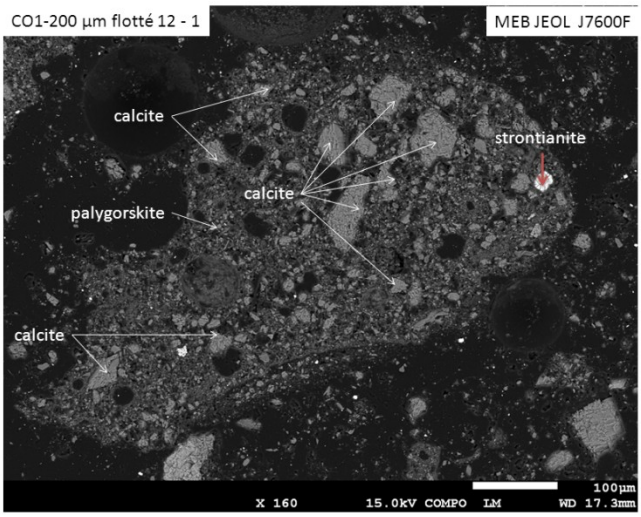


Figure 8-23 - Photographie MEB JEOL J7600F d'amas de palygorskite dans le flotté obtenu à l'aide de 300 g/t d'oléate de sodium et 150 g/t de PX4826 à pH 8, flotté 12.

Il est clair que la proportion de calcite dans les amas de palygorskite se trouvant dans le flotté en utilisant 300 g/t d'oléate de sodium et 150 g/t de PX4826 à pH 8 est importante (cf. **Annexe 15**). Sa surface exposée excède les 10 % de surface exposée de la particule mixte. La calcite est alors responsable de la flottation de ces particules mixtes.

En définitive, tout comme l'ensemble des autres réactifs employés précédemment, la modélisation des comportements de flottation des minéraux purs est juste et permet de définir quel type de séparation minérale il est possible d'obtenir lors de la valorisation d'un minerai.

8.2.1.2. Conglomérat calcrète - gypscrète

a. Oléate de sodium

Les **Figures 8-24, 8-25, 8-26** et **8-27** illustrent les taux de récupération des minéraux de gangue et les teneurs en éléments les constituant dans le flotté en fonction de la concentration en oléate de sodium obtenu à pH 8.

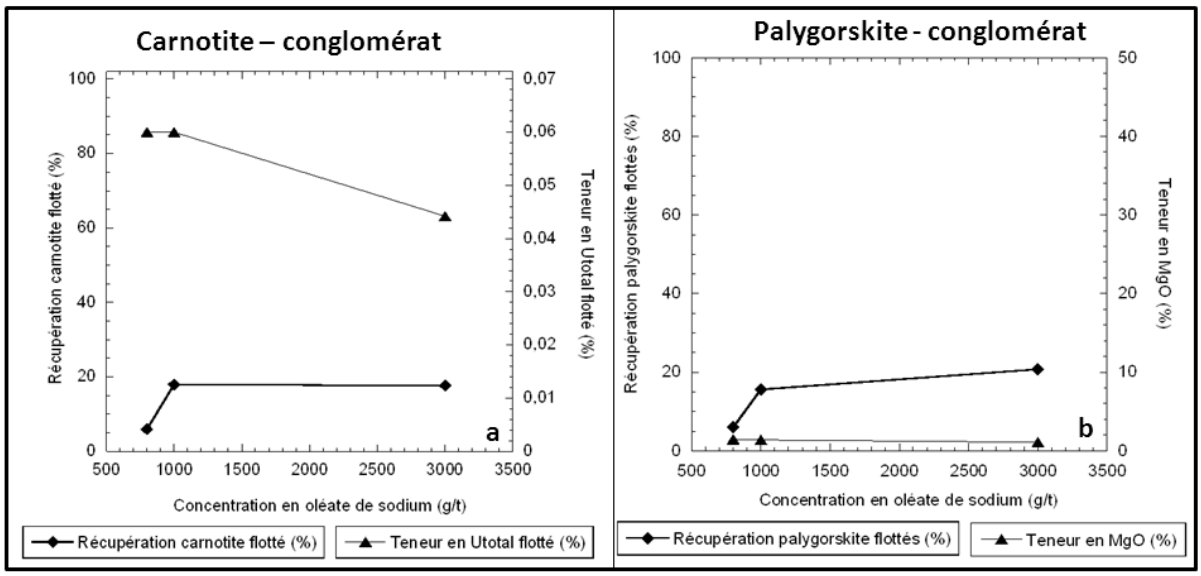


Figure 8-24 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium, à pH 8 (conglomérat calcrète-gypscrète).

L'oléate de sodium permet de séparer les minéraux du calcium des silicates mais pour des concentrations en oléate de sodium élevées (3000 g/t) à pH 8. Le taux de récupération de la palygorskite suit celui de la calcite, et celui de la carnotite, celui de la palygorskite. Il est alors possible de penser que la carnotite pourrait être associée à la palygorskite laquelle pourrait avoir la calcite comme inclusion principale. Ceci n'est pas aberrant du fait que le conglomérat calcrète gypscrète est un mélange synthétique de calcrète et de gypscrète du minerai de Trekkopje. La gypscrète comporte une genèse de formation similaire à celle de la calcrète (cf. **Chapitre 1**).

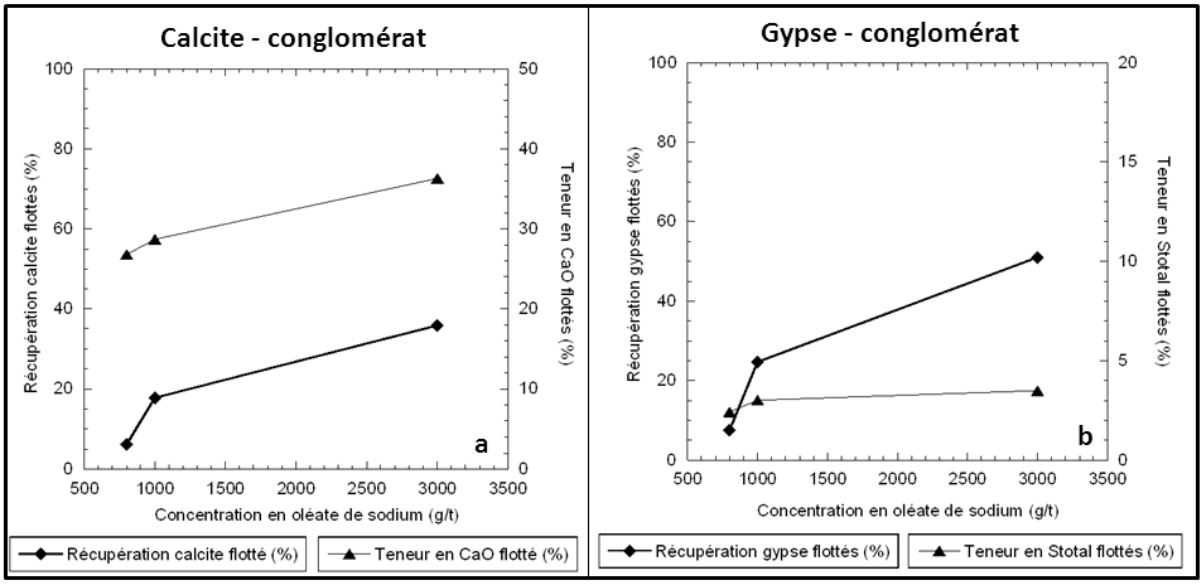


Figure 8-25 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium, à pH 8 (conglomérat calcrète - gypscrète).

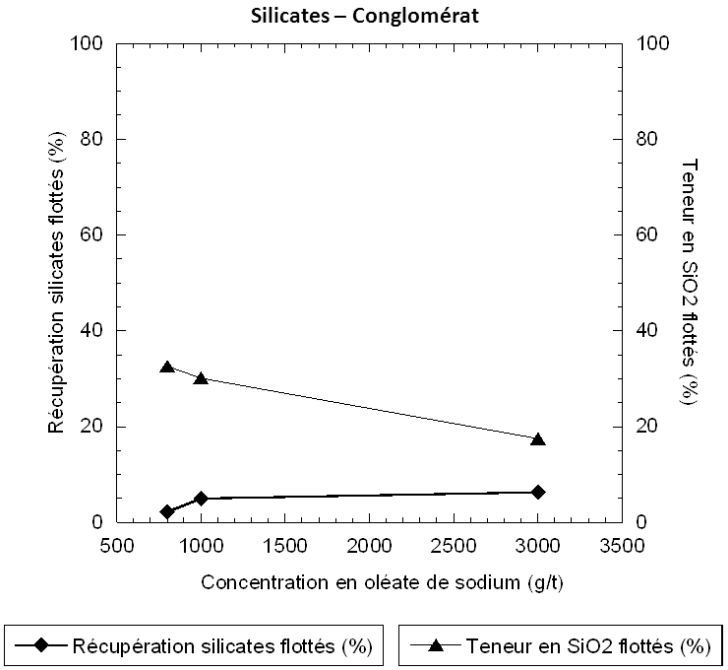


Figure 8-26 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8 (conglomérat calcrète-gypscrète).

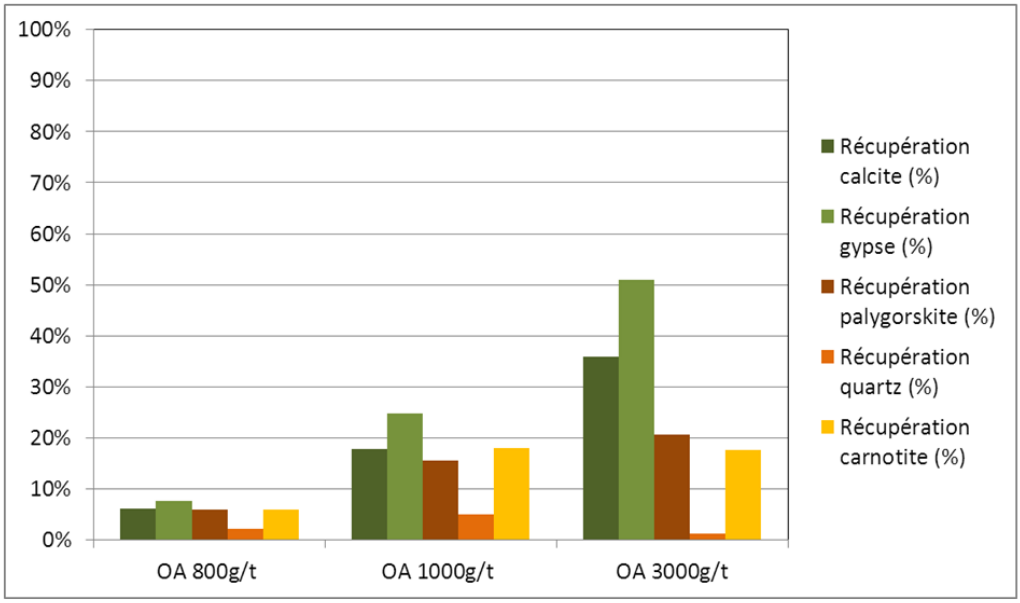


Figure 8-27 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite du conglomérat calcrète-gypscrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en oléate de sodium à pH 8.

La séparation minérale des minéraux du calcium des silicates n'est pas suffisante pour valoriser le conglomérat calcrète en utilisant 3000 g/t d'oléate de sodium. Une augmentation de la consommation en oléate pourrait être requise pour obtenir des taux de récupération similaires à ceux obtenus à l'aide de 3000 g/t d'oléate de sodium à pH 8 sur la calcrète et permettre ainsi l'élimination des minéraux calciques des silicates et de la carnotite.

L'augmentation de la proportion en calcite, en gypse et en palygorskite dans le minerai étudié montre alors une augmentation de consommation de réactif de flottation.

b. Oléate de sodium + PX4826

Dans le but d'abaisser cette consommation en oléate de sodium, les effets synergiques de réactif ont été étudiés sur le conglomérat calcrète-gypscrète à pH 8 avec un mélange d'oléate de sodium et de PX4826, ratio 2 :1. Les **Figures 8-28, 8-29 et 8-30** montrent les résultats obtenus sur les produits flottés obtenus à pH 8 à l'aide de ce mélange de réactif.

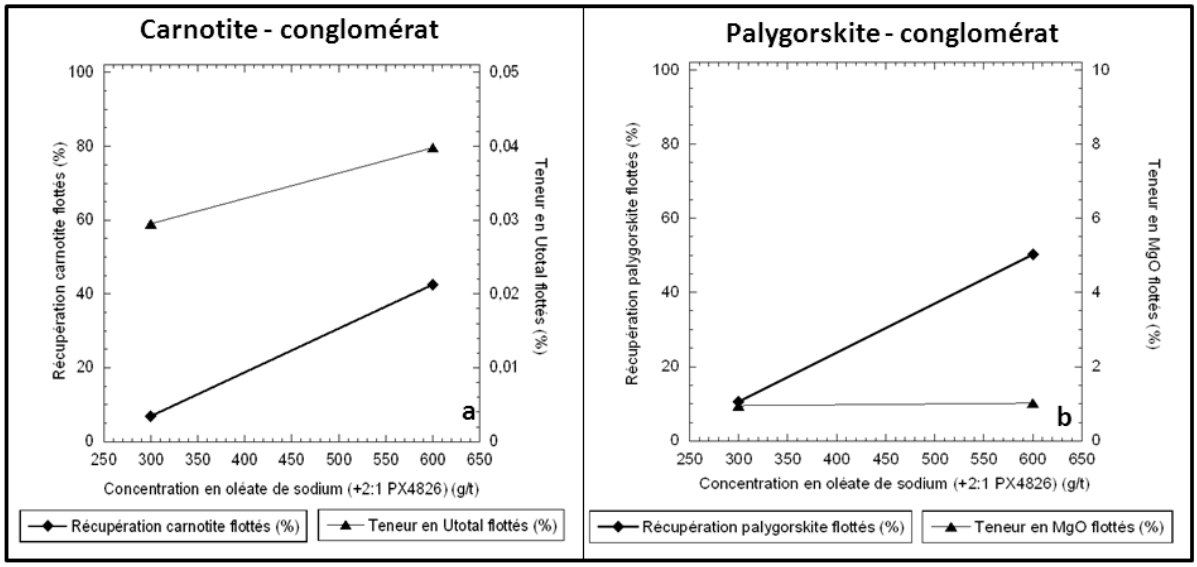


Figure 8-28 - Taux de récupération de la carnotite et teneur en UTotal (a) et taux de récupération de la palygorskite et teneur en MgO (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium, à pH 8 (conglomérat calcrète-gypscrète).

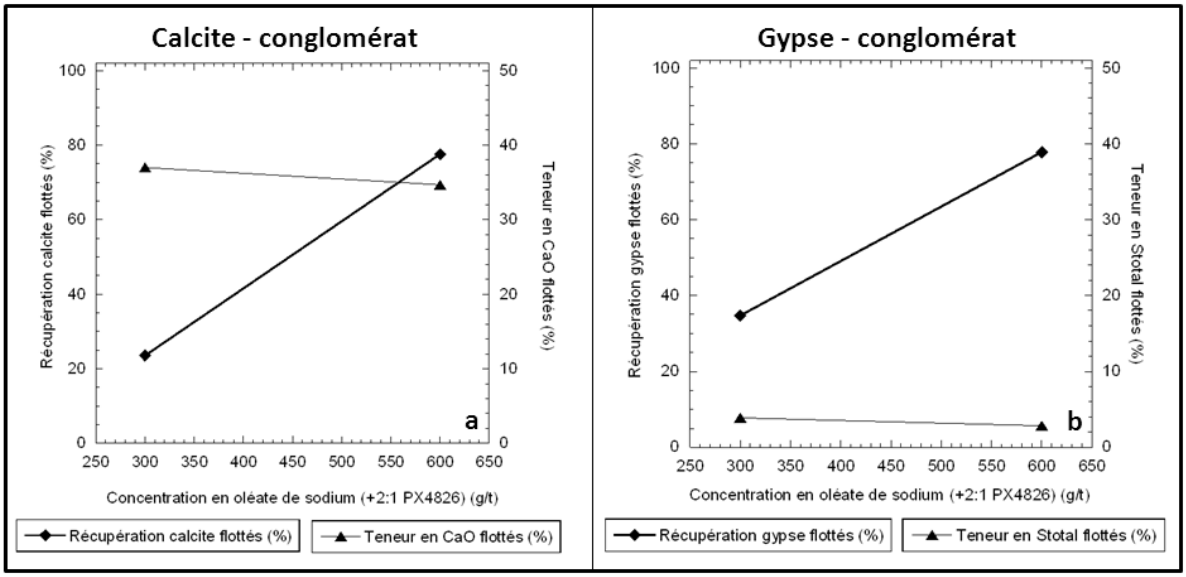


Figure 8-29 - Taux de récupération de la calcite et teneur en CaO (a) et taux de récupération du gypse et teneur en STotal (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium, à pH 8 (conglomérat calcrète-gypscrète).

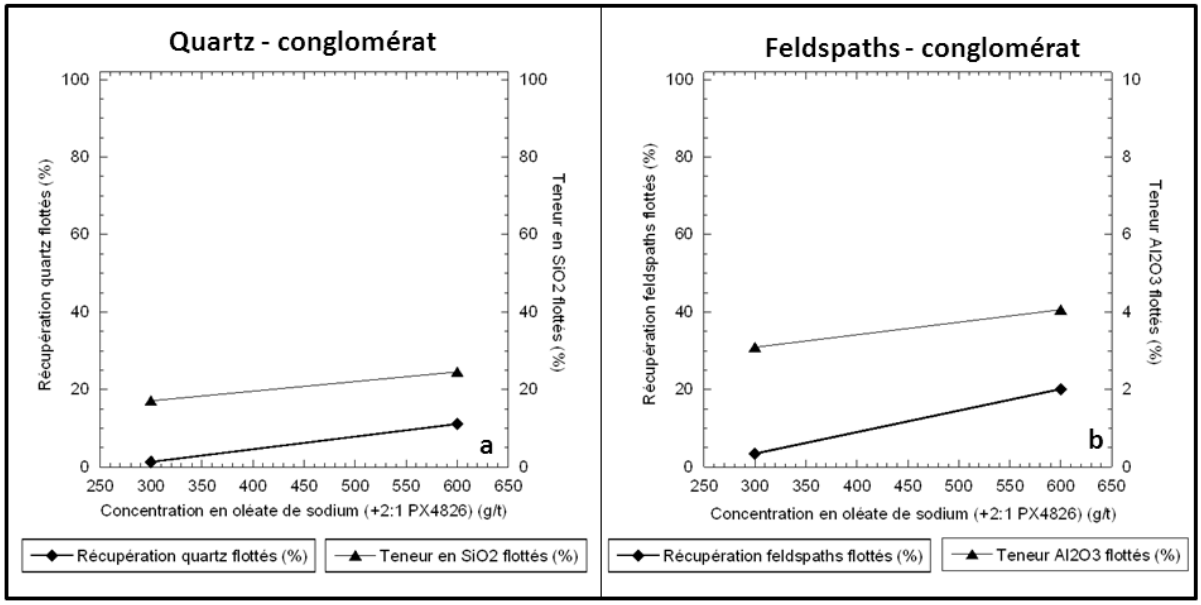


Figure 8-30 - Taux de récupération du quartz et teneur en SiO_2 (a) et taux de récupération des feldspaths et teneur en Al_2O_3 (b) dans les flottés en fonction de la concentration en oléate de sodium et PX4826, ratio 2 : 1, à pH 8 (conglomérat calcrète-gypscrète).

En regard des teneurs en uranium lors de l'utilisation de 600 g/t d'oléate de sodium et de 300 g/t de PX4826 et celles de ce même élément pour 3000 g/t d'oléate seul (cf. **Figure 8-29**), l'utilisation de mélange de réactif anionique et non ionique permet d'obtenir un taux de récupération plus important des minéraux du calcium et de la carnotite avec une teneur en uranium similaire de l'ordre de 400 ppm.

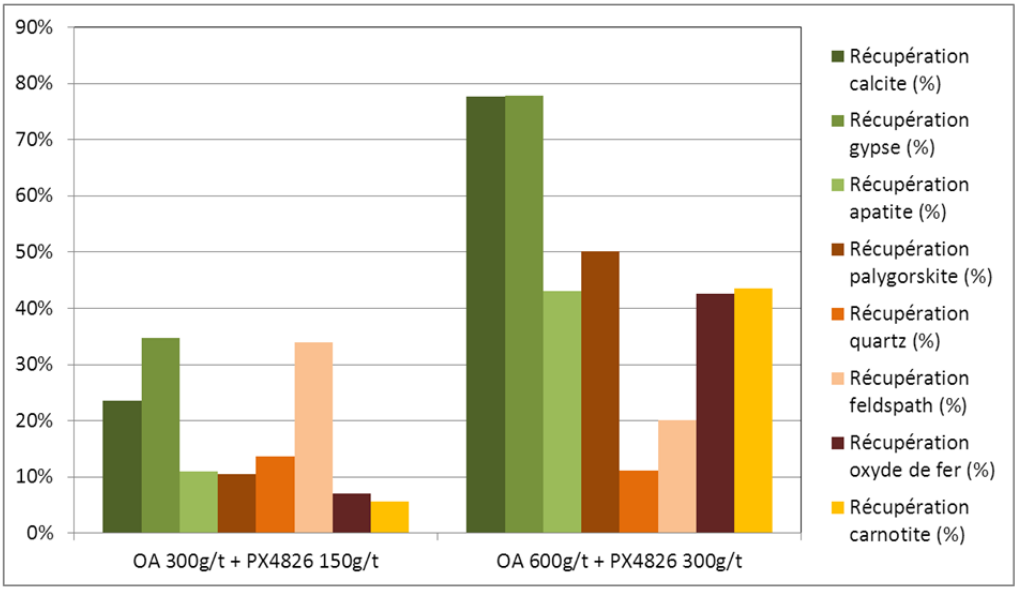


Figure 8-31 - Taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite du conglomérat calcrète-gypscrète du minerai de Trekkopje en fonction de la concentration en oléate de sodium et PX4826, ratio 2 : 1 à pH 8.

Ce mélange de réactif permet de séparer les minéraux du calcium (calcite et gypse à 80 %) des silicates dont le taux de récupération dans les flottés est compris entre 10-20 %. Le flotté comporte 45 % de l'uranium et 50 % de la palygorskite est récupérée. En sortie de ce procédé, deux types de lixiviation devront être envisagées sur les produits flottés et non flottés (cf. **Chapitre 1**).

8.2.1.3. Conclusion

Les conditions de séparation optimales entre minéraux du calcium et silicates pour la valorisation de la calcrète sont établies par l'utilisation d'oléate de sodium à 300 g/t et 150 g/t de PX4826.

Les conditions de séparation minérale établies précédemment lors de l'étude de flottation sur minéraux purs sont applicables que ce soit sur le minerai de type calcrète ou conglomérat calcrète-gypscrète. Le changement de composition minéralogique cependant admet l'augmentation de la consommation de réactif de flottation.

8.2.2. Flottation cationique, difficile séparation entre minéraux silicatés et minéraux du calcium

Les études préalables sur minéraux purs ont mis en évidence que les silicates et minéraux du calcium pourraient être séparés de la palygorskite en utilisant une amine primaire à pH 8. De plus, l'utilisation de mélange de réactif cationique et non ionique permettrait de diminuer de façon conséquente la consommation en réactif cationique par augmentation des intéractions latérales entre chaine hydrocarbonée des deux types de réactif (cf. **Chapitres 6 et 7**).

En revanche l'utilisation de mélange de monoétheramine et de réactif non ionique de type PX4826, permettrait de réaliser une séparation entre silicates - apatite et minéraux du calcium – palygorskite à pH 8. Il serait intéressant de voir si ces séparations minérales obtenues sur minéraux purs sont similaires dans le cas de la valorisation sur minerai.

8.2.1.1. Amine primaire : CATAFLOT CSO

Les **Figures 8-32 et 8-33** montrent le taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite lors de l'utilisation d'amine primaire seule ou en présence de silicate de soude déprimant des minéraux du calcium (cf. **Chapitre 2**).

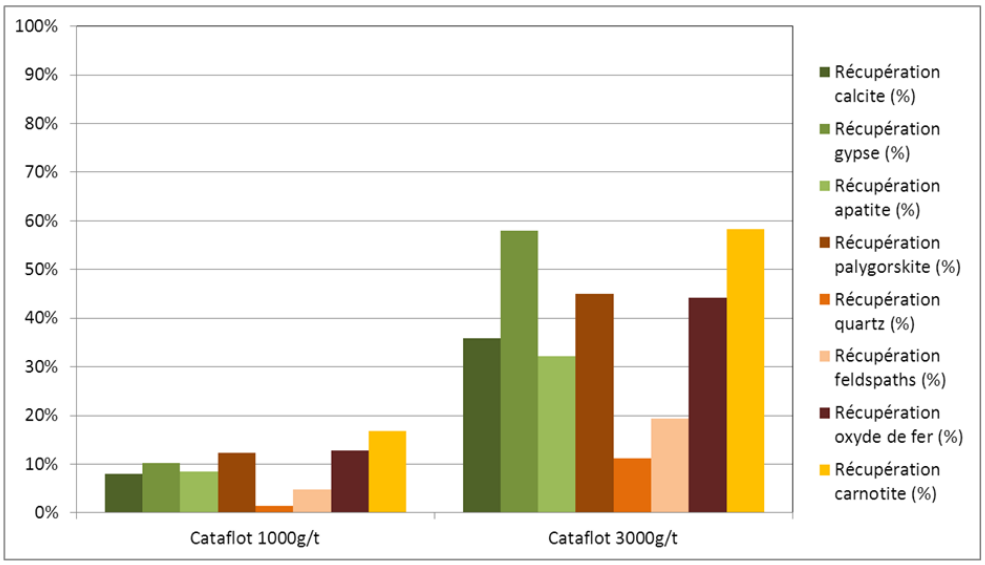


Figure 8-32 - Taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite dans le flotté en fonction de la concentration en CATAFLOT CSO à pH 8 (calcrète).

Il est visible que l'utilisation de CATAFLOT CSO à pH 8 ne permet pas de flotter les silicates mais les minéraux du calcium, la palygorskite, les oxydes de fer et la carnotite. Les résultats de flottation sont très différents de ceux obtenus sur les minéraux purs. D'une part, la présence simultanée de la palygorskite dans le minerai avec d'autres minéraux silicatés va changer l'équilibre d'adsorption de l'amine par suite de sa surface spécifique considérablement plus importante que celle des autres silicates. Une diminution sensible de la sélectivité de séparation peut alors se manifester avec l'augmentation du dosage du collecteur. D'autre part, la différence en comportement par rapport à celui des minéraux purs pourrait être expliquée par le fait de la présence dans le minerai d'une proportion conséquence de calcite (en moyenne 10 %), laquelle est semi-soluble dans un milieu aqueux (cf. **Annexe 14**). Or il est connu que les ions Ca^{2+} en solution sont des déprimants des surfaces des silicates lors de l'utilisation de collecteurs cationiques comme les amines (Hopstock et Agar, 1968 ; Fuerstenau et Palmer, 1976 ; Scott et Smith, 1993). De ce fait, les surfaces des silicates déprimées par ce cation ne peuvent adsorber les amines (cf. **Chapitre 2**). Pour pallier à ce phénomène, l'ajout d'un déprimant des surfaces des minéraux du calcium et notamment de la calcite a été étudié avec ce réactif cationique. La **Figure 8-33** reporte les taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite dans le flotté à l'aide de CATAFLOT CSO et de silicate de soude. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

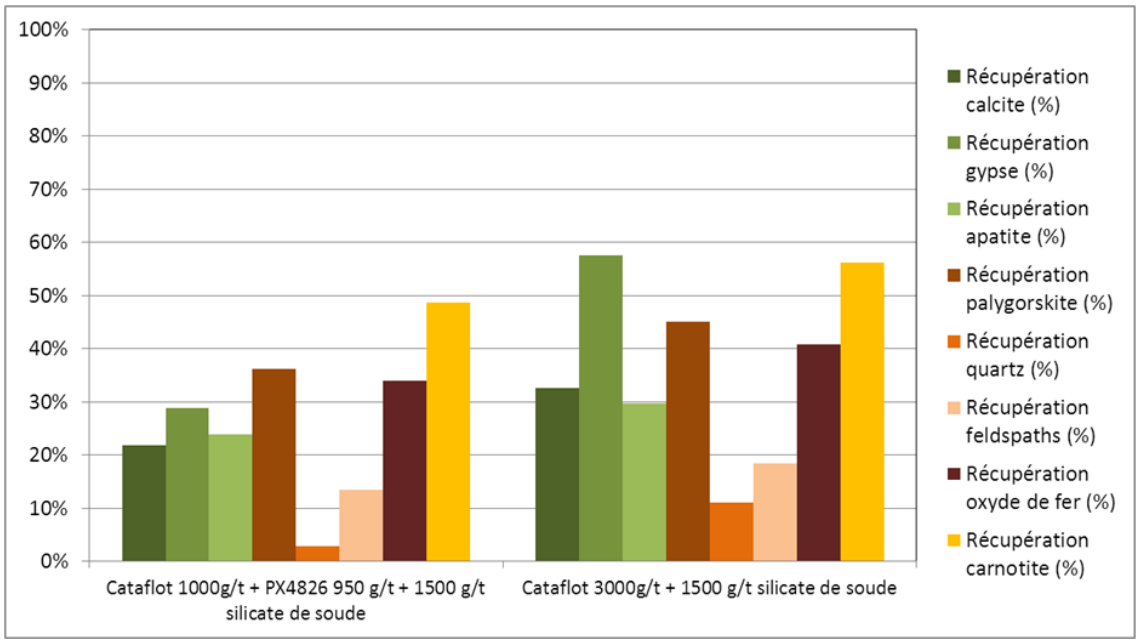


Figure 8-33 - Taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite dans le flotté en fonction de la concentration en CATAFLOT CSO et silicate de soude à pH 8 (calcrète) - effet synergique des réactif CATAFLOT CSO et PX4826.

Il est clairement visible que le silicate de soude même avec une concentration de 1500 g/t ne permet pas la dépression des minéraux du calcium. Les taux de récupération sont similaires à celles obtenues sans ajout de silicate de sodium.

En terme de teneur dans les flottés, les **Tableaux 8-7 et 8-8** reportent les teneurs de éléments constituant l'ensemble des minéraux lors de l'utilisation de 3 kg/t de CATAFLOT CSO seul et avec 1,5 kg/t de silicate de soude.

EM30 CATAFLOT CSO 3 kg/t									
Analyse chimique %									
produits	poids %	S Total %	P_2O_5 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Utotal %
Flotté	20,2	0,14	0,22	52,9	8,89	1,31	15,2	0,95	0,0144
Non flotté	79,8	0,03	0,12	71,1	8,8	0,45	7,16	0,31	0,0026
Alimentation CO1	100	0,05	0,14	67,42	8,82	0,62	8,78	0,44	0,0050

Tableau 8-7 – Teneur en élément constituant les minéraux de la calcrète de Trekkopje dans les produits flottés et non flottés et dans l'échantillon de départ (3 kg/t CATAFLOT CSO, pH 8).

EM28 CATAFLOT CSO 3 kg/t + silicate de soude 1,5 kg/t									
Analyse chimique %									
produits	poids %	S Total %	P2O5 %	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	CaO %	MgO %	Utotal %
Flotté	18,97	0,15	0,2	55,3	9,01	1,26	14,1	0,96	0,0126
Non flotté	81,03	0,03	0,11	71,3	8,65	0,44	6,98	0,28	0,0023
Alimentation CO1	100	0,05	0,13	68,26	8,72	0,60	8,33	0,41	0,0043

Tableau 8-8 – Teneur en élément constituant les minéraux de la calcrète de Trekkopje dans les produits flottés et non flottés et dans l'échantillon de départ (3 kg/t CATAFLOT CSO, pH 8).

Aucune différence n'est visible entre l'utilisation de silicate de soude pour déprimer les minéraux du calcium et son non utilisation. Cependant, l'utilisation d'amine primaire permet de réaliser une séparation des minéraux du calcium-palygorskite et carnotite des silicates. Comparé aux résultats obtenus précédemment à l'aide d'oléate de sodium et de PX4826, il est plus intéressant d'utiliser ce mélange à pH 8 que les amines primaires. En effet le taux de concentration de l'uranium est quasi le même mais le taux de récupération des minéraux du calcium est plus important et celui de l'uranium plus faible avec le mélange d'oléate et de PX4826. De ce fait, si il est choisi de n'opérer qu'un seul type de lixiviation comme la lixiviation acide sur le produit non flotté contenant 80 % de l'uranium en utilisant le mélange d'oléate de sodium et de PX4826, la perte en uranium sera de 20 %.

Dans le **Chapitre 6**, il a été mis en évidence de l'effet synergique des réactifs cationiques et non ioniques permettant l'abaissement de dix fois la consommation en réactif. D'après les taux de récupération obtenus avec un mélange de réactif similaire en présence de silicate de soude, cet effet synergique n'a pas été mis en valeur ici probablement à la suite d'une proportion très importante de la palygorskite consommant le réactif (cf. **Figure 8-33**).

A la vue des résultats obtenus sur la calcrète à l'aide de ce réactif, ce procédé de flottation n'a pas été étudié sur le conglomérat calcrète-gypscrète.

8.2.1.2. Monoétheramine : PX4815

Les **Figures 8-34 et 8-35** montrent les taux de récupération de l'ensemble des minéraux de gangue et de la carnotite dans le produit flotté de la calcrète à l'aide de mélange de PX4815 et de réactif non ionique et en présence de silicate de soude. Le **Tableau 8-9** reporte pour l'ensemble des essais effectués à l'aide de ce réactif les rendements poids du flotté et du non flotté obtenu à l'aide de ce réactif. Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de flottation mécanique MINEMET de 1L. La vitesse du rotor pendant la durée du conditionnement (10 minutes) et de la flottation (10 minutes) est fixée à 1000 tr/min.

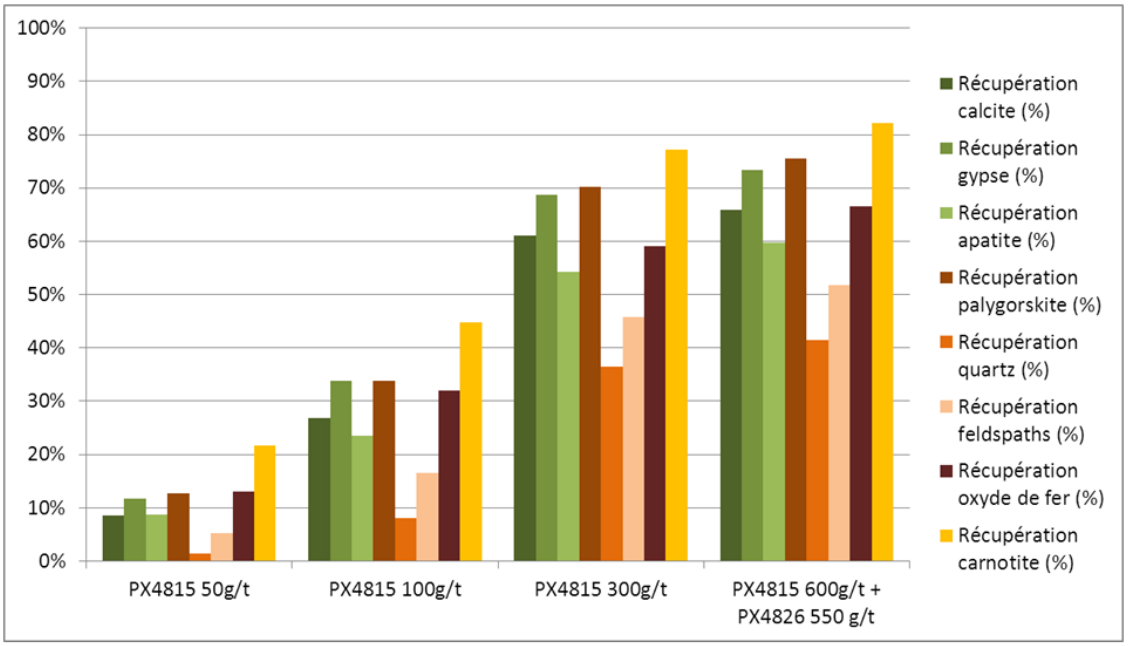


Figure 8-34 - Taux de récupération des minéraux de gangue et de la carnotite dans le flotté en fonction de la concentration en PX4815 à pH 8 (calcrète) – effet synergique des réactifs cationiques et non ionique.

	PX4815 50 g/t	PX4815 100 g/t	PX4815 300 g/t	PX4815 600 g/t + PX4826 550 g/t
Rendement poids flotté	4,95 %	16,1 %	45,84 %	51,5 %
Rendement poids non flotté	95,05 %	83,9 %	54,16 %	48,5 %

Tableau 8-9 - Rendement poids flotté et non flotté obtenus à l'aide de PX4815 à pH 8.

Il est remarqué que l'utilisation de PX4815 à 300 g/t ou un mélange de PX4815 (600 g/t) et PX4826 (550 g/t) permet d'obtenir des taux de récupération de la carnotite à 77 % et 82 % respectivement. Si la concentration de PX4815 est de 100 g /t la carnotite est récupérée à 45 %. Les rendements poids du flotté sont de 16,1 % pour une concentration de 100 g/t et de 50 % en moyenne pour une concentration de PX4815 supérieure à 300 g/t.

Le taux de récupération de la palygorskite avec 100 g/t de PX4815 est de 33 %. Celui avec 300 g /t et PX4815 et un mélange de PX4815 (600g/t) et PX4826 (550 g/t) est de 70 % et 75 %. Or, 45 % de la carnotite dans la calcrète broyée à -200 µm est associée aux amas de palygorskite en moyenne. Ceci signifie alors qu'une partie de la carnotite libre dans ce minerai est flottée.

Le **Tableau 8-10** montre la teneur en carnotite dans les flottés en fonction de la concentration en PX4815 et avec un mélange de PX4815 et PX4826.

	PX4815 100 g/t	PX4815 300 g/t	PX4815 600 g/t + PX4826 550 g/t
Teneur en carnotite flottés	200 ppm	113 ppm	116 ppm
Teneur en carnotite non flottés	47 ppm	28 ppm	26 ppm
Alimentation CO1	72 ppm	68 ppm	72 ppm

Tableau 8-10 – Teneur en carnotite dans les produits flottés et non flottés

D'après le **Tableau 8-10**, il est clair que la carnotite est concentrée de 2,85 fois en utilisant 100 g/t de PX4815 et de deux fois en moyenne en utilisant 300 g/t de PX4815 et 600 g/t de PX4815 et de 550 g/t de PX4826. Le taux de récupération des silicates (quartz et feldspaths K) est de 8 et 15 % respectivement pour 100 g/t de PX4815. Celui de la palygorskite de 33 %. Le **Tableau 8-11** montre les teneurs en minéraux de gangue du flotté et du non flotté obtenu avec 100 g/t de PX4815.

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,1	16,04	0,48	0,37	7,37	62,68	12,6	0,44	0,0201
Non flotté	83,9	8,38	0,18	0,23	2,77	60,95	27,31	0,18	0,0047
Alimentation CO1	100	9,61	0,23	0,25	3,51	61,23	24,94	0,22	0,0072

Tableau 8-11 – teneur en minéraux de gangue et en carnotite dans les produits flotté et non flotté avec 100 g/t de PX4815.

D'après le **Tableau 8-11**, dans le flotté, la carnotite est concentrée de 2,85 fois cependant, la teneur de la calcite est de 16 % et celle des silicates (quartz, feldspaths et palygorskite) de 82,65 %. Des teneurs similaires en minéraux de gangue sont obtenues dans le flotté avec 300 g /t de PX4815 et le mélange 600 g/t et 550 g/t de PX4826. Malgré le fait que la carnotite soit concentrée de 2 à 2,85 fois et que le taux de récupération de la carnotite soit de 45 % pour 100 g/t, 70 % (300 g/t PX4815) et 75 % (600 g/t PX4815 et 550 g/t PX4826), l'utilisation de monoétheramine ne permet pas d'obtenir un concentré de carnotite ne comportant pas de minéraux consommateurs de réactifs de lixiviation tels que les minéraux du calcium pour la lixiviation acide et les silicates, pour la lixiviation alcaline.

Avec PX4815 et un mélange de PX4815 et de PX4826, seulement les silicates comportent un taux de récupération plus important qu'avec le CATAFLOT CSO et les taux de récupération de l'ensemble des minéraux du calcium est plus important pour une consommation plus faible en monoétheramine à pH 8. Au **Chapitre 2**, il a été émis l'hypothèse selon laquelle les réactifs cationiques comportant une substitution d'un carbone par un oxygène dans la chaine aliphatique sont des réactifs plus actifs pour l'adsorption sur les sites de surface des minéraux. Ceci a été prouvé dans cette étude.

Comparés aux résultats de flottation sur minéraux purs, les minéraux du calcium sont flottés à l'aide de ce réactif cationique. De plus, il est remarqué que ce soit lors de l'utilisation d'amine primaire ou de monoétheramine, la palygorskite est fortement flottée. Son comportement est totalement en opposition avec les résultats obtenus en flottation des minéraux purs. Comme il en a été démontré au **Chapitre 4**, l'inclusion principale des amas de palygorskite est la calcite. De plus, les amines toutes confondues, ont un pouvoir moussant très important. La palygorskite a pu être entrainée également mécaniquement puisqu'environ 80 % des amas de palygorskite ont une taille inférieure à 40 µm. Les effets synergiques de réactif entre PX4815 et PX4826 ne sont pas mis en évidence ici.

Selon les résultats obtenus à l'aide de ce réactif cationique, ce procédé de flottation n'a pas été étudié sur le conglomérat calcrète-gypscrète.

8.2.1.3. Conclusion

Les réactifs cationiques ne permettent pas d'obtenir une séparation franche entre la palygorskite et l'ensemble des minéraux de gangue comme obtenu sur minéraux purs.

D'autres phénomènes apparaissent comme la dépression des surfaces de silicates par l'ion Ca^{2+} et la flottation de la palygorskite (changement de comportement de flottation de par la présence de calcite incluse dans les amas de palygorskite et entrainement mécanique des particules fines de cette dernière).

Il a été mis en évidence cependant une séparation non totale des minéraux du calcium-palygorskite-carnotite des silicates à l'aide de Cataflot CSO 3 kg/t à pH 8. Cependant, cette séparation demanderait un procédé de lixiviation complexe en sorti du procédé de séparation. En effet, ce concentré ne comporte que 50 % de l'uranium avec une forte teneur en minéraux calcique (minéraux demandant une lixiviation alcaline) et de palygorskite (minéral fort consommateur de réactif de lixiviation). Deux procédés de lixiviation en sorti de ce procédé de séparation devront être appliqué pour récupérer en totalité l'uranium : sur le concentré en minéraux calcique – lixiviation alcaline, sur le concentré en silicates – lixiviation acide.

8.3. RESUME DES RESULTATS

❖ **FLOTTATION DIRECTE DE LA CARNOTITE**

L'**association** de la **carnotite** avec **les amas de palygorskite dans le minerai** ne permet pas **la séparation** par flottation directe **de la carnotite** avec **les minéraux de gangue.**

Du fait, d'une erreur d'échantillonnage de la calcrète les résultats de flottation réalisés à l'aide d'AERO 6493, AERO 845 N, HOSTAPHOTO OPS 100 et Flotinor SM 15 peuvent être comparés aux autres essais réalisés à l'aide de l'oléate de sodium et de D2EHPA. Ces essais sont alors indicatifs.

Cependant, il a été mis en évidence **la possible réactivité de réactifs** permettant **sa flottation, cette flottation** n'étant pas cependant **pas sélective des minéraux de gangue :**

- AERO 6493
- D2EHPA
- AERO 845 N
- Flotinor SM15
- Oléate de sodium
- Amines

❖ **SEPARATION DES MINERAUX DE GANGUE – FLOTTATION CATIONIQUE**

Le mode de séparation observé sur minéraux purs est différent de celui observé sur minerai. **L'influence des ions Ca^{2+}** sur les surfaces **des silicates** a été mise en évidence par la **dépression** de celles-ci.

Le **Cataflot CSO 3000 g/t** permet de supprimer une grande partie **des silicates** des minéraux calciques mais **seulement 50 % de la carnotite** est récupérée dans le **flotté → séparation minérale moins intéressante qu'avec l'oléate de sodium**

PX4815 permet la **concentration** de la **carnotite** de **2 à 2,85 fois mais** la **composition minéralogique du flotté** est pratiquement **inchangée → même problème pour le procédé hydrométallurgique aval.**

❖ **SEPARATION DES MINERAUX DE GANGUE – FLOTTATION ANIONIQUE**

Obtention d'un **concentré de minéraux de calcium** contenant **16 % d'uranium** et de **faibles proportions** de **silicates (calcrète)**

- **oléate de sodium 300 g/t** et **PX4826 150 g/t**

Obtention d'un **concentré de minéraux de calcium** contenant **40 % d'uranium** et de **faibles proportions** de **silicates - moins bonne séparation (conglomérat calcrète – gypscrète)**

- **oléate de sodium 600 g/t et PX4826 300 g/t (flottation de 80 % du gypse)**

→ **MEILLEURE SEPARATION MINERALE**

❖ **MISE EN EVIDENCE DES EFFETS SYNERGIQUES DES REACTIFS**

L'ajout de **réactif non ionique** à l'**oléate de sodium** permet d'**abaisser** sa consommation de **dix fois**.

8.4. CONCLUSION

Les tendances de séparation observées lors des essais de flottation sur minéraux purs ont été confirmées dans ce **Chapitre** lors de l'utilisation de réactifs anioniques. Les changements de comportement de flottation des silicates à l'aide de collecteurs cationiques ont été expliqués par l'effet dépressif des ions Ca^{2+} sur la surface des silicates. Il a été remarqué qu'avec l'ensemble des collecteurs cationiques et anioniques, la palygorskite est flottée, celle-ci ne l'est pas lors des essais de flottation sur minéraux purs. La calcite inclusion majoritaire dans ces amas est responsable de ce changement de comportement.

La séparation majeure et pouvant être appliquée industriellement tant au niveau des taux de récupération et teneur en élément obtenus dans les flottés et non flottés que au point de vue cout industriel et de l'environnement, est celle des minéraux du calcium des silicates opérée à l'aide de l'oléate de sodium et de PX4826 à pH 8. Prêt de 80 % de la calcite de la calcrète est flottée (minéral de calcium majoritaire dans la calcrète) et 50 % du gypse également. Le flotté comporte 16 % de la carnotite, cette opération ne concentre pas de façon conséquente l'uranium. Si ce procédé de séparation est retenu, il sera possible d'opérer seulement une lixiviation acide sur le produit non flotté composé en globalité de silicates et de récupérer 84 % de l'uranium. Les 16 % de l'uranium restant dans le flotté pourront être récupérés par lixiviation alcaline.

Des résultats similaires concernant la séparation minérale ont été obtenus à l'aide de D2EHPA avec 4000 kg/t à pH 8. On peut ainsi d'éliminer 70 % de calcite et 45 % du gypse seulement avec 15 % de perte en U. Il est alors possible d'effectuer une seule lixiviation acide du produit non flotté composé essentiellement des silicates, la teneur en gypse étant faible. Cependant la consommation de ce réactif est trop élevée par rapport au régime avec le mélange d'oléate et du réactif non ionique. Il est nécessaire d'effectuer une comparaison des couts de voies de traitement :

- flottation avec oléate + PX4826. suivie de deux lixiviations ; alcaline pour le flotté et acide pour non flotté
- flottation avec oléate+PX4826. suivie d'une lixiviation acide, les pertes d'uranium sont de 16 %

Enfin, l'étude de séparation sur le conglomérat calcrète-gypscrète a montré qu'avec un mélange de 600 g/t d'oléate de sodium et 300 g/t de PX4826, il a possible de flotter 80 % de la calcite et du gypse avec une bonne séparation de ces derniers avec les silicates outre la palygorskite. La récupération de la carnotite dans le flotté s'élève à 40 %.
Ce procédé de séparation sur ce type de minerai doit être amélioré.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la valorisation des minerais à faible teneur en uranium (<100 ppm) dont le minerai de type calcrète et conglomérat calcrète-gypscrète de Trekkopje avait pour but principal de déterminer le type de séparation minérale possible afin d'optimiser le procédé de lixiviation en aval pour récupérer l'uranium. Trois propositions de séparation ont été émises en début d'étude telles que :

- La séparation des minéraux du calcium des silicates
- La séparation de la palygorskite et de la carnotite des minéraux de gangue
- La séparation de la carnotite de l'ensemble des minéraux de gangue.

Cette étude fondamentale multi-échelle a permis de déterminer que la voie de valorisation possible des deux types de minerais étudiés est la première voie de séparation évoquée ci-avant : la séparation des minéraux du calcium des silicates, l'uranium restant en globalité dans le non flotté composé essentiellement de silicates.

L'utilisation de mélange d'oléate de sodium (300 g/t) et d'un réactif non ionique, de la famille des alcools aliphatiques, (150 g/t) à pH 8 permet d'éliminer les minéraux du calcium des autres minéraux de gangue. Le produit flotté, constitué de ces minéraux calciques (teneur en minéraux calciques de 70,63 % et teneur en silicates de 29,11 %), contient 16 % de l'uranium. Le produit non flotté, constitué essentiellement de silicates (teneur en minéraux calciques est de 2,75 % contre 13,33 % dans le minerai de départ) contient 84 % de l'uranium.

L'utilisation de D2EHPA à 4000 g/t à pH 8, permet d'obtenir une séparation minérale identique. Le produit flotté, constitué des minéraux calciques (teneur en minéraux calciques : 73,09 % et teneur en silicates : 26,6 %), contient 16 % de l'uranium. Le produit non flotté, contenant les silicates (teneur en minéraux calciques : 4,42 % contre 12,49 % dans le minerai de départ) contient 84 % de l'uranium.

Cette séparation sélective entre minéraux du calcium et silicates a été obtenue grâce aux études :

- De la caractérisation minéralogique de la calcrète de Trekkopje mais surtout de la caractérisation texturale des particules minérales composant le minerai pour des broyages de -1 mm, -500 µm et -200 µm.
- De l'étude des propriétés électrocinétiques des silicates et de l'apatite. Une étude bibliographique de ces propriétés de la calcite, du gypse et de la fluorite a permis de connaître également la charge globale de surface de ces minéraux. Le pH optimal de séparation ainsi que les collecteurs les plus appropriés ont été déterminés.
- De l'étude de flottabilité des silicates et minéraux calciques (cellule mécanique de flottation de 180 mL) permettant de modéliser le comportement de flottation de ces

minéraux et d'émettre divers types de séparation minérale possible suivant le type de collecteur et de pH employé. Les effets synergiques de réactif (mélange de réactif cationique/non ionique ou anionique/non ionique) ont pu être mis en évidence.

- De la réalisation d'isotherme d'adsorption de collecteur cationique (amine primaire) et de réactif non ionique (isoalcool) à la surface de tectosilicates et de phyllosilicates permettant de mettre en évidence une coadsorption de ces deux réactifs.
- De l'étude de la surface des minéraux silicatés après contact avec ces deux types de réactif employé seuls ou en mélange par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse permettant de comprendre les effets synergiques de ces deux réactifs.
- De l'étude de flottation sur minerai en cellule de flottation mécanique de laboratoire (1L) permettant de confirmer en partie le comportement de flottation des minéraux de gangue étudié précédemment sur minéraux purs.

L'ensemble du travail effectué permet de tirer les conclusions suivantes :

1. Pour un broyage de la calcrète de -200 µm, la carnotite n'est pas libérée totalement. Elle reste associée aux amas de palygorskite à 45-50 %. Sa maille de libération s'inscrit à 70 µm (d_{90}) pour un broyage à -200 µm. La flottation sélective de la carnotite des autres minéraux de gangue est difficile. Des études se portant sur la libération de la carnotite pour des broyages inférieurs à 200 µm, tels que -150 ou -120 µm permettraient de conclure définitivement sur le choix du type de séparation minérale par flottation.

Cependant, l'étude texturale effectuée sur les minéraux de gangue ainsi que la détermination des éventuelles substitutions présentes dans les réseaux cristallins, révèlent que les propositions de séparation des minéraux de gangue entre eux, telles que la séparation de la palygorskite des autres minéraux de gangue ou la séparation des silicates, des minéraux de calcium pourraient s'avérer possible. La caractérisation effectuée sur un broyage -1 mm, -500 µm et -200 µm montre la possibilité d'effectuer la flottation sur le minerai pour un broyage de -200 µm.

Les fractions fines (-40 µm) de la calcrète du minerai de Trekkopje broyée à -200 µm comportent 85 % de l'uranium avec une grande partie de la palygorskite et de la calcite. L'ensemble des essais de flottation ont été réalisé sur le minerai calcrète broyé à -200 µm. Une perspective à ce travail serait d'effectuer une classification des particules fines à 40-50 µm et l'application de la flottation dans les conditions optimales sur les fractions grossières et fines.

2. L'étude des propriétés électrocinétiques des silicates et des minéraux calciques ainsi que l'étude de dissolution des minéraux semi-solubles tels que la calcite, le gypse et la fluorite ont permis de déterminer qu'un pH proche de la neutralité (pH 8 par exemple) en utilisant soit des collecteurs cationiques soit des collecteurs anioniques est le pH approprié pour effectuer une séparation entre les minéraux calciques et les silicates + carbonato-fluoro apatite. De

même, pour la séparation des tectosilicates et des phyllosilicates, le pH 8 est le pH le plus approprié.

3. La flottabilité des minéraux purs définie par les essais de flottation en cellule mécanique de 180 mL illustre que :

- la séparation entre silicates et minéraux du calcium et palygorskite est possible en utilisant soit une amine primaire seule (CATAFLOT CSO 5.10^{-4} M) soit un mélange de ce réactif cationique avec un réactif non ionique pour une concentration pour chacun de 5.10^{-5} M. La palygorskite ne flotte qu'à de fortes concentration en collecteur du fait de ces propriétés spécifiques (surface spécifique importante).
- La séparation entre minéraux du calcium et silicates est possible en utilisant un réactif anionique seul, l'oléate de sodium à 10^{-4} M à pH 8.
- La séparation entre minéraux du calcium et silicates-gypse peut se réaliser en utilisant divers réactifs anioniques tels que AERO 6493 (100mg/L), S-9839 (50 mg/L), D2EHPA (20 mg/L), Flotinor SM15 (10 mg/L) et AERO 845 N (100 mg/L).
- Les effets synergiques de réactif non ioniques ont été mis en évidence avec l'utilisation des amines (amines primaires et étheramines) mais également avec l'oléate de sodium, l'acide hydroxamique et le D2EHPA, abaissant pour chaque réactif la consommation de réactif ionique.

D'autres types de séparations minérales plus mineures pour la valorisation du minerai de Trekkopje comme la séparation de la carbonato-fluoro apatite de la calcite ont été mis en évidence avec l'ajout de collecteur non ionique à l'acide hydroxamique ou en utilisant du sulfosuccinamate seul. L'emploi de déprimants ne permet pas d'augmenter ce contraste de séparation. Ces séparations minérales peuvent être une ouverture à cette thèse afin de valoriser d'autres types de gisement complexes d'uranium comme des gisements de phosphate par exemple. La séparation des phyllosilicates des tectosilicates et des minéraux du calcium pourrait être aussi une séparation intéressante dans le cas de minerai contenant une forte proportion de ces minéraux – minéraux grands consommateurs de réactifs de lixiviation.

4. En combinant les résultats obtenus de l'étude des propriétés électrocinétiques des minéraux purs, de l'étude de flottabilité des minéraux purs ainsi que de la réalisation d'isothermes d'adsorption et de l'étude de surface minérale après adsorption de réactifs par spectroscopie infrarouge, la flottation différentielle des minéraux ainsi que les effets synergiques des réactifs peuvent être compris de par les explications suivantes.

Les tectosilicates ainsi que les phyllosilicates comportent une surface de charge globale négative pour un pH supérieur à 1-2 ou 2-3 respectivement. Ces minéraux flottent à l'aide de collecteur cationique pour un pH 8 mais également pour des pH plus acides ou plus basiques. Le type d'intéraction entre le collecteur cationique et les groupements négatifs de la surface de ces minéraux est de type électrostatique pour un pH 8.

La palygorskite ne flotte pas lors des essais de flottation sur minéraux purs à l'aide des collecteurs cationique pour de faibles concentrations. Elle flotte pour de plus fortes concentrations en collecteur. Sa charge globale de surface pour un pH 8 est négative et la forme majoritaire des collecteurs cationiques à ce pH est de type $R\text{-}NH_3^+$. L'intéraction entre le collecteur cationique et les groupements négatifs à sa surface est de type électrostatique. Ce sont les propriétés propres de la palygorskite comme sa grande surface spécifique et également sa configuration cristallographique qui sont à l'origine de ce comportement de flottation.

L'ensemble des silicates ne flottent pas avec les collecteurs anioniques sauf avec l'acide phosphonique à grande concentration surtout pour la biotite. Ce minéral est un phyllosilicate pouvant inclure du fer en substitution dans son réseau cristallin. C'est cette substitution qui est à l'origine de l'adsorption de ce réactif à la surface de ce minéral.

En général, les collecteurs anioniques ne permettent pas l'hydrophobation de la surface des silicates.

Les minéraux du calcium flottent à l'aide de collecteurs anioniques mais également cationiques à pH 8.

La charge globale de surface de la carbonato fluoro -apatite à pH 8 est négative est permet l'adsorption de façon électrostatique de collecteurs cationiques sur les sites chargés négativement tels que HCO_3^- et CO_3^{2-}.

La charge globale de surface de la calcite, du gypse et de la fluorite est positive pour un pH 8. Cependant, leur surface peut contenir des groupements chargés négativement à leur surface tels que CO_3^{2-} pour la calcite, F^- pour la fluorite et SO_4^{2-} pour le gypse. L'adsorption des réactifs cationiques sur la surface de ces minéraux est de type électrostatique entre la tête polaire ionique des amines chargées positivement et les sites négatifs à la surface de ces minéraux. L'adsorption de l'oléate de sodium sur la surface des minéraux calcique à pH 8 est de type chemisorption entre les cations positifs de type Ca^{2+} trouvant dans la double couche électrique des particules minérales et les groupes carboxyliques négatifs de l'oléate de sodium (forme majoritaire de ce réactif).

Le sulfosuccinamate (AERO 845 N), les esters phosphoriques (Flotinor SM 15) et l'acide phosphonique (HOSTAPHOT OPS 100) ont leur forme majoritaire de type ionique pour un pH 8. Il est alors supposé que le mode d'adsorption est de type chemisorption. Les collecteurs chélatants tels que l'acide hydroxamique (AERO 6493 ou S-9839) et di-2-éthylhexylphosphoric acide (D2EHPA) sont des réactifs non solubles en milieu aqueux. Leur forme majoritaire à pH 8 est la forme neutre pour les acides hydroxamiques et la forme anionique pour le D2EHPA. Le mode d'adsorption de ces deux réactifs à pH 8 sur les sites des minéraux du calcium est la chélation impliquant deux ou plusieurs groupes de fonctions du réactif dans l'adsorption.

L'abaissement de la consommation en réactif ionique avec l'ajout de réactif non ionique constaté lors des essais de flottation effectués sur minéraux purs ont mis en évidence un effet synergique de réactifs. Les isothermes d'adsorption de l'hexadécylamine chlorure et du dodécanol seul et en mélange avec un ratio HDA : DOD = 2 : 1 et 1 : 1 ont mis en évidence deux phénomènes importants.

- Le premier phénomène est l'adsorption du dodécanol seul sur la surface de l'ensemble des silicates étudiés.
- Le deuxième phénomène constaté est la coadsorption de ces deux réactifs sur la surface de ces minéraux.

Avec l'ajout de réactif non ionique à un réactif cationique tel que les amines, une couche d'adsorption plus compacte de réactif se forme sur la surface du minéral du fait des intéractions latérales entre les chaines hydrocarbonées des réactifs cationique et non ionique pour une concentration moindre en réactif ionique (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse). Ceci a été mis en évidence sur la surface des phyllosilicates excepté pour la palygorskite. Ce minéral, du fait de sa surface spécifique élevée demande une concentration forte en réactif pour permettre l'hydrophobation de sa surface.

Concernant l'adsorption d'HDA et de DOD sur la surface des tectosilicates tels que le quartz, l'albite, le microcline, un décalage des positions des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de CH_3 et CH_2 de la chaîne aliphatique des surfactants est remarqué pour des concentrations supérieures à la concentration en ces réactifs permettant d'obtenir la monocouche (7.10^{-6} M, 2.10^{-5} M et $1{,}5.\ 10^{-5}$ M). Ces décalages des positions des vibrations d'élongation des groupements CH_2 s'approchant des vibrations d'élongation de CH_2 de l'amine à l'état de cristal hydrate, dans ces conditions de concentration, peuvent être expliqués par la précipitation de l'amine à la surface des tectosilicates.

Un déplacement de la position des vibrations d'élongation de CH_2 des chaines aliphatiques de HDA et de DOD en spectroscopie infrarouge réflexion diffuse a été pour la première fois observée sur la muscovite et sur la biotite pour un taux de recouvrement $\theta = 1$. Il n'y a alors pas de précipitation de ces réactifs sur la surface de la biotite et de la muscovite.

5. Les comportements de flottation des minéraux de gangue ont été confirmés en partie lors des essais en cellule de flottation de laboratoire. De plus, l'étude de caractérisation a permis de comprendre le comportement de certains minéraux tels que la carnotite mais surtout celui des amas de palygorskite.

De par le caractère non libre de la carnotite, associée à 45 % en moyenne aux amas de palygorskite pour un broyage de -200 µm, la flottation directe de la carnotite semble difficile. Cependant, lors des essais de flottation à l'aide de collecteurs anioniques tels que l'acide hydroxamique, AERO 6493, le sulfosuccinamate, AERO 845 N, l'acide esterphosphorique, FLOTINOR SM 15 et l'oléate de sodium, il est supposé que ces réactifs permettent

d'hydrophober la surface de la carnotite sous forme libre et donc permettre sa flottation. Une caractérisation plus approfondie des produits de flottation obtenus à l'aide de ces réactifs est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

La séparation de la palygorskite et de la carnotite des autres minéraux de gangue à l'aide de réactif cationique n'est pas vérifiée lors des essais de flottation sur la calcrète et sur le conglomérat calcrète-gypscrète. Les changements de comportement de flottation des silicates à l'aide de collecteurs cationiques ont été expliqués par l'effet dépressif des ions Ca^{2+} sur la surface des silicates. Il a été remarqué qu'avec l'ensemble des collecteurs cationiques et anioniques, la palygorskite est flottée, celle-ci ne l'est pas lors des essais de flottation sur minéraux purs. La calcite, inclusion majoritaire dans ces amas, est responsable de ce changement de comportement. De plus, la surface spécifique élevée de la palygorskite a nécessité un dosage anormalement élevé des amines (jusqu'au 1500 g/t) pour obtenir une flottation en mode normal. Cependant pour les dosages élevés, ces amines ont un pouvoir moussant très important ayant pour effet d'augmenter l'entrainement mécanique des fines particules de palygorskite.

La séparation des silicates des minéraux du calcium est confirmée à pH 8 à l'aide de 300 g/t d'oléate de sodium et de 150 g/t de réactif non ionique PX4826 pour la calcrète. Dans ce cas, 16 % de l'uranium se trouve dans le produit flotté composé essentiellement de minéraux calciques et 84 % de l'uranium dans le produit non flotté composé essentiellement de silicates. Dans ce cas, l'application d'une lixiviation acide sulfurique peut être envisagée sur le produit silicaté, uranifère représentant 85,2 % en masse. Les 16 % d'uranium avec 14,8 % du volume total du produit flotté pourraient être récupérés par une lixiviation alcaline.

Des résultats similaires concernant la séparation minérale ont été obtenus à l'aide de D2EHPA avec 4 kg/t à pH 8. Cependant la consommation de ce réactif étant trop élevée, une évaluation économique de la faisabilité de cette approche est nécessaire.

Enfin, l'étude de séparation sur le conglomérat calcrète-gypscrète a montré qu'avec un mélange de 600 g/t d'oléate de sodium et 300 g/t de PX4826, il a été possible de flotter 80 % de la calcite et du gypse avec une bonne séparation de ces derniers avec les silicates outre la palygorskite. Ce procédé de séparation sur ce type de minerai doit être amélioré.

Les effets de l'ajout de réactif non ionique aux collecteurs anioniques mis sur les minéraux purs sont également mis en évidence ici.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

A

Abhilash, S., Sigh, K.D., Mehta, V., Kumar, B.D., Pandey, V.M., 2009, Dissolution of uranium from silicate-apatite ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Hydrometallurgy, 95, 70-75.

Al-Barrak, K., Rowell, D.L., 2006, The solubility of gypsum in calcareous soils, Geoderma, 136, 830-837.

Ali, M.A., Dzombak, D.A., 1996, Interaction of copper, organic acids and sulfate in goethite suspension, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 24, 5045-5053.

Al-Jarrah, R. H., Al-Karaghouli, A. R., Al-Assaf S. A., Shamon, N. H., 1981, *Solvent extraction of uranium and some other metal ions with 2-N-butyl-2-ethyl octanohydroxamic acid* , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43, 11, 2971–2973.

Al-Thyabat, S., 2009, Empirical evaluation of the role of sodium silicate on the separation of silica from Jordanian siliceous phosphate, Separation and Purification Technology, 67, 289-294.

Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, R.K., 1954, The solubility of amorphous silica in water, Journal of Chemical Chemistry, 58, 453-455.

Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., 2005a, Zeta potential of unexpanded and expanded perlite samples in various electrolyte media, Microporous and Mesoporous Materials, 84, 1–3, 192-200.

Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., 2005b, Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions, Microporous and Mesoporous Materials, 83, 1–3, 1, 51-59.

Alkan, M., Tekin G., Namli, H., 2005, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, Microporous and Mesoporous Material, 84, 75-83.

Alonso-Zarsa, A.M., 2003, Paleoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record, Earth Science Reviews, 60, 261-298.

Alonso, U., Missana, T., Geckeis, H., Garcia-Gutiérriez, M., Turrero, M.J., Möri, R., Schäfer, Th., Patelli, A., Rigato, V., 2006, Role of inorganic colloids generated in a high-level deep geological repository in the migration of radionuclides: open questions. Journal of Iberian Geology, 32, 1, 79-94.

Amankonah, J.O., Somasundaran, P., 1985, Effect of Dissolved Mineral Species on the Electrokinetic Behavior of Calcite and Apatite, Colloids Surfaces, 15, 335-353.

Amankonah, J.O., Somasundaran, P., Ananthapadmabhan, K.P., 1985, Effects of dissolved mineral species on the dissolution / precipitation characteristics of calcite and apatite, Colloids and Surfaces, 15, 295-307.

Amankonah, O.J., 1985, DEng ScI Thesis, ColumbiaUniversity, New York.

Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P., 1985, Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation, Colloids and Surfaces, 13, 151-167.

Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P., 1988, Acid-soap formation in aqueous oleate solution, Journal of Colloids Interface Science, 122.

Andersen, J.B., El-Mofty, S.E., Somasundaran, S., 1991, Using electrophoresis for determining the mechanism of amine, sulfate and oleate adsorption in calcite, Colloids and Surfaces, 55, 365-368.

Antti, B.M., Forssberg, E., 1989 a,b, Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy, Minerals Engineering, 2, (2), 217-227.

Aplan, F.F., Fuerstenau, D.W., 1962, Principles of non-metallic mineral-flotation, in: D.W. Fuerstenau (Ed.), Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, AIME, New York, pp. 170-214.

Arakel, A.V., McConchie, D., 1982, Classification and genesis of calcrete and gypsite lithofacies in paleodrainage systems of inland Australia and their relationship to carnotite mineralization, Journal of Sedimentary Petrology, 52, 1149-1170.

Arakel, A.V., Jacobson, G., Salehi, M., Hill, C.M., 1989, Silicification of calcrete in paleodrainage basins of the Australian arid zone, Australian Journal of Earth Sciences, 36, 73-89.

Arbiter, N., 1969, Benefication of ores by froth flotation using sulfosuccinamates, United States Patent Office, 3,449,693.

Arvidson, R.S., Ertan, I.V., Amonette, J.E., Luttge, A., 2003, Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem?, Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 1623-1634.

Attia, Y.A., 1977, Synthesis of PAMG chelating polymers for the selective flocculation of copper minerals, International Journal of Mineral Processing, 4, 3, 191–208.

Avvaru, B., Roy, S.B., Ladola, Y., Chowdhury, S., Hareendran, K.N., Pandit, A.B., 2008, Sono-chemical leaching of uranium, Chemical Engineering and Processing, 47, 2107-2113.

B

Bailey, S.W., 1984, Classification and structures of the micas, reviews in Mineralogy and Geochemistry, 13, 1-12.

Bailey, S.W., 1988, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas), Mineralogical Society of America, « Reviews in Mineralogy », 19.

Balachandran, S.B., Simkovitch, G., Aplan, F.F., 1987. The influence of points defects on the floatability of cassiterite, I. Properties of synthetic and natural cassiterites. International Journal of Mineral Processing, 21, 3–4, 157–171.

Barbery, G., Huyet, G. and Gateau, C., 1979, Liberation analysis by means of image analysers: theory and applications, *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress,* Warsaw, pp.568-599.

Barbery, G., Leroux, D., 1986, Prediction of particle composition distribution after fragmentation of heterogeneous materials: influence of texture, *Process Mineralogy III*, Québec, pp.415-427.

Barton, P.B., 1958, Synthesis and properties of carnotite and its alkali analogues, *U.S. Geological Survey*, Washington, pp. 799-817.

Baumer, A., Caruba, R., 1983, Chloroapatite de synthèse : substitution et inclusions de Mn, Ce, U et Th en traces, Canadian Mineralogist, 21, 567-573.

Bell, L. C., Posner A. M., Quirck J. P., 1973, The point of zero charge of hydroxyapatite and fluoroapatite in aqueous solutions, Journal of Colloids and Interface Science, Vol. 42, pp. 250-261.

Bellamy, L.J., 1975, The infrared Spectra of Complex Molecules, Wiley, New York.

Belle, J.-P., 1979, Etude de quelques propriétés thermodynamiques et structurales des chaines aliphatiques des milieux modèles de membranes à l'aide d'une méthode de simulation, pHD thesis, Université de Bordeaux, France, 1979

Bilinski, H., Ingri, N., 1967, A determination of the formation constant of $SiO(OH)_3$, Acta Chem. Scand., 21, 2503-2510.

Biswak, R.K., Mondal, M.G.K., 2002, Kinetics of VO_2^+ extraction by D2EHPA, Hydrometallurgy, 69, 117-133.

Biswak, R.K., Habib, M.A., Mondal, M.G.K., 2004, Kinetics of stripping of VO-D2EHPA complex from toluene phase by aqueous sulphate-acetate solution, Comparison of Lewis and Hahn cells, Hydrometallurgy, 73, 257-267.

Biswak, R.K., Habib, M.A., Mondal, M.G.K., 2005, Kinetics and mechanism of stripping of Mn(II)-D2EHPA complex by sulfuric acid solution, Hydrometallurgy, 80, 186-195.

Bodas, M.G., 1996, Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand, Hydrometallurgy, 40, 37-49.

Bogdanov, O.S., Yeropkin, Y.I., Koltunova, T.E., Khobotova, N.P., Shtchukina, N.E., 1973, Hydroxamic acids as collectors in flotation of wolframite, cassiterite and pyrochlore, Proceedings X International Mineral Processing Congress, IMM, London, UK, 533.

Böhmer, M.R., Koopal, L.K., 1992a, Adsorption of ionic surfactants on constant charge surfaces, Analysis based on a self-consistent field lattice theory, Langmuir, 8, 1594-1602.

Böhmer, M.R., Koopal, L.K., 1992b, Adsorption of ionic surfactants on variable charge surfaces. 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer, Langmuir, 8, 2649-2659.

Böhmer, M.R., Koopal, L.K., 1992c, Adsorption of ionic surfactants on variable charge surfaces. 2. Molecular architecture and structure of the adsorbed layer, Langmuir, 8, 2660-2665.

Borneman-Starynkevitch, I.D., 1964, Method of calculation mineral formulas, Moscou: Nauka, pp.224, (in Russian).

Bottero, J.Y., Bruant, M., Cases, J.M., Canet, D., Fiessinger, F., 1988, Adsorption of non-ionic polyacrylamide on sodium montmorillonite. Relation between adsorption, zeta potential,

turbidity, enthalpy of adsorption data and ^{13}C NMR in aqueous solution, Journal of Colloid Interface Science, 124, 515-527.

Bowell, R.J., Barnes, A., Grogan, J., Dey, M., 2009, Geochemical controls on uranium precipitation in calcrete paleochannel deposits of Namibia, *Paper presented at the 24th International Applied Geochemistry Symposium, Fredericton Canada*, pp. 1-4.

Bowell, R.J., Grogan, J., Hutton-Ashkenny, M., Brough, C., Penman, K., Sapsford, D.J., 2011, Geometallurgy of uranium deposits, Minerals Engineering, 1-9.

Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2006, Modeling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite, Radiochimica Acta, 94, 619-625.

Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009, Sorption modeling on illite, Part II: actinide sorption and linear free energy relationships, Geochimica Cosmochimica Acta, 73, 1004-1013.

Bradley, W.F., 1940, The structural scheme of attapulgite, American mineralogist, 25, 405-410.

Brindley, G.W., 1959, X-ray and electron diffraction data for sepiolite, American Mineralogist, 44, 495-500.

Brindley, G.W., Brown, G., 1980, Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society Monograph n°5, Mineralogical Society, London, pp.485.

Brown, G.H., Doane, J.W., Neff, V.D., Ohio, K., 1971, A review of the structure and physical properties of liquid crystals, CRC Press Publisher, Cleveland.

Buckenham, M.H., Rogers, J., 1954, Flotation of quartz and feldspar by dodecylamine, Transactions of Institute of Mining and Metallurgy, 64, 11-30.Buttner, B.M., Grote, J., Vogt, V., Bahr, A., 1991, Flotation and flocculation of ultrafine-grained apatite ores, In: Proceedings of XVIIth International Mineral Processing Congress, Bergakademie, Freiberg, 1, 71-82.

Buglyó, P., Pótåri, N., 2005, Study of the interaction between oxovanadium (IV) and hydroxamic acids, Polyhedron, 24, 837-845.

Bulatovic, S., Wyslouzil, D.M., 1999, Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores, Mineral Engineering, 12, 12, 1407-1417.

Bulut, G., Atak, S., Tuncer, E., 2008, Celestite-gypsum separation by flotation, Canadian Metallurgical Quartely, 47, 8, 2, 119-126.

Butler, J.N., 1964, Ionic Equilibrium – A mathematical approach, Addison-Wesley, Palo Alto, 250-284.

C

Calas, R., Pascal, P., Wyart, J., 1969, Handbook of mineral chemistry, Tome VIII, Masson Ed., pp.460.

Caner, L., 2011, Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification, Habilitation à diriger des recherches, Université de Poitier – UFR Sciences fondamentales et appliquées, spécialité : Sciences de la Terre, de l'Univers, de l'Espace Terre solide et enveloppe superficielle.

Carlisle, D., 1983, Concentration of uranium and vanadium in calcretes and gypcretes, Geological Society, London, Special Publication, 11, 185-195.

Casellato, U., Vigato, P.A., Tamburini, S., Graziani, R., Vidali, S., 1984, Actinide and Lanthanide complexes with Bidentate ligands. Crystal structure of methanol bis(N-Phenylbenzoylhydroxamato) dioxouranium (VI), Inorganica Chimica Acta, 81, 47.

Cases, J. M., 1967, Les phénomènes physicochimiques à l'interface – Application au procédé de la flottation, pHD thesis, Nancy

Cases, J.M., Mutaftschiev, B., 1968, Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamines à l'interface solide-liquide, Surfaces Sciences, 9, 57-72.

Cases, J.M., 1970, On the normal interaction between adsorbed species and adsorbing surface, 123-127.

Cases, J.M., 1979, Tensio-active adsorption at the solid-liquid interface. Thermodynamics and influence of adsorbent heterogeneity, Bulletin de Minéralogie, 102, 5–6, 684–707.

Cases, J.M., François, M., 1982, Etude des propriétés de l'eau au voisinage des interfaces, Agronomie, 2, 931-938.

Cases, J.M., Levit, P., Poirier, J.E., Van Damme, H., 1986, Adsorption of ionic and nonionic surfactants on Minerals Solids from Aqueous Solutions, Advanced in Mineral Processing, P. Somasundaran Editor SME/Littleton, 171-188.

Cases, J.M., Doerler, N., François, M., 1988, Influence of different types of fine grinding on structural and superficial properties of minerals. II. A phyllosilicate, biotite, in: E. Forssberg (Ed.) XVIth International Mineral Processing Congress, Elsevier Science, Amsterdam, 1477-1487.

Cases, J-M., Jacquier P., Smani S. M., Poirier J.E., Bottero J-Y, 1989, Propriétés électrocinétiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, Industrie Minérale – Mines et Carrières-Les Techniques, pp. 122-133.

Cases, J.M., Villieras, F., 1992, Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption on heterogeneous surface, Langmuir, 8, 1251-1264.

Cases, J.M., Mielczarski, J., Mielczarska, E., Michot, L.J., Villiéras, F., Thomas, F., 2002, Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces, Geochemistry, 334, 675-688.

Chapman, D., 1913, A contribution to the theory of electrocapillarity, Philosophical Magazine, 25, 475-481.

Chavda, S., Bahadur, P., 2011, Micellization of a cationic Gemini surfactant in aqueous solutions with different alkanols and alkanediols as additives: Effect of nonpolar chain and position of hydroxyl groups, Journal of molecular liquids, 161, 72-77.

Chen, G.L., Tao, D., Ren, H., Ji, F.F., Qiao, J.K., 2005, An investigation of niobite flotation with octyl diphosphonic acid as collector, International Journal of Mineral Processing, 76, 111-122.

Cheng, C.Y., 2000, Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, Hydrometallurgy, 56, 369-386.

Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Mazner, R.A., Mooris, D.E., 2001, Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry, Journal of Colloid Interface Science, 233, 38-49.

Choi, H.S., 1963, Canadian Metallurgical Quartely, 1,405.Claesson, P.M., Herder, P.C., Rutland, M.W., Waltermo, A., Anhede, B., 1992, Amine functionalized surfactant – pH effects on adsorption and interactions, Progress in Colloid and Polymer Science, 88, 64-73.

Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R., 1989, Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals, Chemical Geology, 78, 269-282.

Chowdhury, R., 2012, Hydroxamate reagents structural analysis by x-ray diffraction, In : XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) Proceedings, New Dehli, India, 24-28 September 2012, 952-957.

Coetzee, L.L., Theron, S.J., 2007, Mineralogical Characterization and Uranium Deportment of seven samples (M1 to M7) from the Trekkopje Uranium Deposit in Namibia, Mineralogical report No: MIN 0407/057, SGS Lakefield report.

Collins, D., N., Kirtup, J., L., Davey, M., H., Arthur, C., 1968, Flottation of cassiterite : Development of a flotation process, Transaction – Institution of Mining and Metallurgy, Section C., Mineral processing & Extraction Metallurgy, 77, 1-13.

Crawford, R., Ralston, J., 1988, The influence of particle size and contact angle in mineral flotation, International Journal of Mineral Processing, 23, 1–2, 1–24.

Crétaz, F., Dacheux, N., Poinssot, C., Descostes, M., 2013, Study of solubility and dissolution kinetics of uranium phosphates and vanadates, In : Proceedings in AREVA Ph.D. Student Day, 1st July 2013, Paris, 87-90.

Cuney, M., Valsardieu, C., 2000, Regards sur l'uranium, Les concentrations naturelles d'uranium, Edition ESKA, Tome 3, pp. 121-122.

Cunningham, A., 2008, The geology and mineralogy of uranium deposits in Namibia: A brief overview, *Roan News*, pp. 5-6.

D

Dagalier, G., Charoy, B., 1991, Pb/Ba mineralization in the Triassic arkoses of the Haute Moulouya (Morocco) related to differential silicification episodes in pediments: a model, Journal of African Earth Sciences (and the Middle East), 12, 1–2, 253-265.

Dai, Q., Laskowski, I.S., 1991, The Krafft point of dodecylammonium chloride : pH effect, Langmuir, 7, 1361-1364.

Dai, Z., Fornasiero, D., Ralston, J., 2000, Particle–bubble collision models – a review, Advances in Colloid and Interface Science, 85, 2–3, 231–256.

Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Keshavarz Alamdari, E., Sadrnezhaad, S.K., Halali, M., 2005, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, Hydrometallurgy, 77, 227-238.

Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Etemadi, S., Keshavarz Alamdari, E., Sadrnezhaad, S.K., 2007, Water adsorption in the organic phase for D2EHPA-kerosene/water and aqueous Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} sulphate systems, Hydrometallurgy, 88, 92-97.

Das, B., Naik, P.K., 2003, Electrokinetics and flotation studies of hematite using di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid, The journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 397-401.

Das, M.R., Borah, J.M., Kunz, W., Ninham, B.W., Mahiuddin,S., 2010, Ion specificity of the zeta potential of α-alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α-alumina-water interface, Journal of Colloid and Interface Science, 344, 482-491.

Davis, J.A., James, R.O., Leckie, J.O., 1978, Surface ionization and complexation at the solid oxide-water interface. I. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes, Journal of Colloid Interfaces Sciences, 63, 480-499.

Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, Journal of Colloid Interface Sciences, 67, 90-107.

Day, A., Hartjens, H., 1974, Mineral flotation with sulfosuccinamate and depressant, United States Patent Office, 3,830,366.

De Bruyn, P.L., 1955, Flotation of Quartz by Cationic Collectors, Transactions, AIME, 202, 299.

Demir, C., Abramov, A.A., Çelik, M.S., 2001, Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts, Minerals Engineering, 14, 7, 733-740.

Demir, C., Bentli, I., Gülgönül, I., Çelik, M.S., 2003, Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar, Technical Note, Minerals Engineering, 16, 551-554.

Deng, Y., Kirk Nordstrom, D., Blaine Mc Cleskey, R., 2011, Fluorite geochemistry of thermal waters in Yellowstone National Park: I. Aqueous fluoride speciation, Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 16, 4476-4489.

DiFeo, A., Rao, S.R., Finch, J.A., 2004, Interpretation of high base consumption in the flotation of gypsum-containing ores, Minerals Engineering, 17, 557-559.

Ding, D.X., Fu, H.Y., Ye, Y.J., Hu, N., Li, G.Y., Song, J.B., Wang, Y.D., 2013, A fractal kinetic model for heap leaching of uranium ore with fractal dimension of varied particle size distribution, Hydrometallurgy, 136, 85-92.

Dobias, B., Spurny, J., 1960, Surface Active Substances, In: Proceedings of the 3rd Int. Congr., Surface Active Substances, Köln, vol. 4, pp. 396-403.

Doerler, N., 1981, Influence du broyage sur les propriétés massiques et superficielles du Quartz et la Biotite. Conséquences sur l'adsorption des tensio-actifs, PhD thesis, Université de Nancy I, Nancy.

Doren, A., Vargas, D., Goldfarb, J., 1975, Nonionic surfactants as flotation of collectors, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 84, 37-C37.

Doren, P.E., Baker, J.F., Long, C.R., Cartwright, T.C., 1989, Estimating parameters of growth curves in bulls, Journal of Animal Science, 67, 1432-1445.

Douglas, H.W., Walker, R.A., 1950, The electrokinetic behaviour of Iceland spar against aqueous electrolyte solution, Transaction, Faraday Society, 46, 559-568.

Duan, J., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003, Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore, International Journal of Mineral Processing, 72, 1–4, 227–237.

Duval, Y., Mielczarski, J.A., Pokrovsky, O.S., Mielczarski, E., Ehrhardt, J.J., 2002, Evidence of the existence of three types of species at the quartz: Aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling, The Journal of physical chemistry. B, 106, 11, 2937-2945.

Dymek, R. F. 1983, Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from highgrade gneisses, West Greenland. Am. Mineral. 68, 880–899.

Dzombak, D.A, Morel, F.M.M. 1990, Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York, pp. 393.

E

Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., 1995, Géologie des types de gites minéraux du Canada, Ottawa, Commission géologique du Canada, pp. 706.

Eigeles, M.A., Volva, M.L., 1964, On the mechanism of activating and depressant action in soap flotation, VII International Mineral Processing Congress, Gordon and Breach, New York, 269-277.

Ejtemaei, M., Irannajad, M., Gharabaghi, M., 2012, Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector, International Journal of Mineral Processing, 114-117, 40-47.

El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F., 2005, Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite, International Journal of Mineral Processing, 76, 101-110.

El-Salmawy, M.S., Nakahiro, Y., Wakamatsu, T., 1993, The role of alkaline earth cations in flotation separation of quartz from feldspar, Minerals Engineering, 6, 12, 1231-1243.

Ericksson, J.C., Larsson, R.L., 1981, Method of heparinizing a charged surface of a medical article intended for blood contact, US Patent, US 4265927 A.

Evrard, L., Cuyper, J., 1975, Flotation of copper oxide ores with alkylhydroxamates, Proceedings of the XI international Mineral Processing Congress, IAMPM, Cagliari, Italy.

F

Fandrich R.G, Schneider C.L and Gay S.L, 1998, Two stereological correction methods: allocation method and kernel transformation method, Minerals Engineering 11, pp. 707-715.

Filippov, L.O., Shokhin, V.N., Yenbaeva, L.I., Ignatkina, V.A., 1993. Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B. Tsvetnye Metally 1, 60–64.

Filippov, L.O, Houot, R., 1997, Synergistic effects of a nonionic reagent with heteropolar collectors on the nonsulfide ores flotation, In: Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, 3, 427-436.

Filippov, L.O., Samyguin, V.D., Ignatkina, V.A., 2002. Reacting conditions of selective flotation and flocculation with low-polarity nonionic additives. Tsvetnye Metally 1, 23–32.

Filippov, L.O., Filippova, I.V., 2006. Synergistic effects in mix collector systems for non sulfide mineral flotation. In: Onal, G., et al., (Eds.), Proceedings of the XXIIIrd International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey, 3–8 September 2006, pp. 631–634.

Filippov, L.O., Filippova, I.V., Severov, V.V., 2010a, New technology for producing hematite concentrate from wastes generated in the processing of iron quartzites, Metallurgist, 54, 5–6, 268–272.

Filippov, L.O., Filippova, I.V., Severov, V.V., 2010b. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: the role of Fe-bearing silicates, Minerals Engineering, 23, 91–98.

Filippov, L.O., 2011. Flotation Process for Recovering Feldspar from Feldspar Ore, European Patent Application No. EP 2343131A1, Bulletin 201/28.

Filippov, L. O., Severov, V.V., Filippova, I.V., 2013, Mechanism of starch adsorption on Fe-Mg-Al-bearing amphiboles, International Journal of Mineral Processing, 123, 120-128.

Forrest, C., Hughes, M.A., 1978, The separation of Zn from Cu by D2EHPA – an equilibrium study, Hydrometallurgy, 3, 327-342.

Free, M.L., Wang, W., Ryu, D.Y., 2004, The Application of Equations to Predict Corrosion Inhibition in Aqueous Media Based Upon Surfactant Properties and Solution Ionic Strength, NACE, Corrosion 2003 paper 03625.

Fripiat, J., Cases, J.M., François, M., Letellier, M., 1982, Thermodynamic and microdynamic behaviour of water in clay suspensions and gels, Journal of Colloid Interface Science, 89, 378-400.

Fu, B., Sun, X., Qian, W., Shen, Y., Chen, R., Hannig, M., 2005, Evidence of chemical bounding to hydroxyapatite by phosphoric acid esters, Biomaterials, 26, 5104-5110.

Fuchs-Godec, R., 2006, The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammonium salts on carbon steel surface in 2 M H_2SO_4, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, 280, 130-139.

Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Gutierrez, G., 1967, Selective flotation of iron oxide, Transaction. American Institute of Mining Engineers, 238, 200.

Fuerstenau, D.W., 1970, Interfacial processing mineral/water systems, in: XXIInd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Butterworth, London, 135-164.

Fuerstenau, M.C., Harper, R.W., Miller, J.D., 1970, Hydroxamate vs. Fatty Acid Flotation of Iron Oxide, Transaction. American Institute of Mining Engineers, AIME, 247, 69-73.

Fuerstenau, M. C., Palmer, B.R., 1976, Anionic Flotation of Oxides and Silicates, in Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, ed. Fuerstenau, M.C., 148-196.

Fuerstenau, D.W., Raghavan, S., 1980, The Crystal Chemistry, Surface Properties and Flotation Behavior of Silicate Minerals, Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Congress, Sao Paulo, Nacional Publicacoes e Publicidade S/C Ltda, vol. II, pp. 368-415.

Fuerstenau, D.W., 1980. Fine particle flotation. In: Fine Particle Processing, Proceedings International Symposium, 1, 669–705.

Fuerstenau, D.V., Fuerstenau, M.C., 1982, Principles of flotation, R.P. King (Ed.), The Oxide and Silicate Minerals, Johannesburg—South Africa, pp. 109–157.

Fuerstenau, D.W., Pradip, L.A.K., Raghavan, S., 1982, An alternate reagents scheme for the flotation of Mountain Pass rare-earth ore, Proceedings of the XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, Canada, IV.

Fuerstenau, D.W., Pradip, Herrera-Urbina, R., 1992, The surface chemistry of bastnaesite, barite and calcite in aqueous carbonate solutions, Colloids Surfaces, 68-95.

Fuerstenau, D.W., Pradip, 2005, Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, Advances in Colloid and Interface Science, 114-115, 9-26.

Fuji, M., Takei, T., Watanabe, T., Chikazawa, M., 1999, Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols, Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 154, 13-24.

G

Gàlan, E., 1996, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, Clay Minerals, 31, 443-453.

Gaudin, A.M., Schuhmann, R., Schlechten, Jr., A.W., 1942, Flotation kinetics II. The effect of size on the behaviour of galena particles, Journal of Physical Chemistry, 46, 902–910.

Gaudin, A.M., Fuerstenau, D.W., 1955, On quartz flotation on cationic collectors, Trans. AIME, 202, 258-263.

Gericke, A., Huhnerfuss, H., 1993, In situ investigation of saturated long-chain fatty acids at the air/water interface by external infrared reflection-adsorption spectroscopy, Journal of Physical Chemistry, 97, 12899-12908.

Gile, L.H., Peterson, F.F. & Grossman, R.B., 1966, Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. *Soil Science 100*, 347–360.

Gillespie, B.E., Smith, M.J., Wyatt, P.A., 1969, Surface tension measurements in solvent sulphuric acid, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theorical, 0, 304-306.

Giesekke, E.W., Harris, P.J., 1984, Use of polyethoxylene compounds in flotation of fluoride with fatty acids, In: Jones, M.J., Oblatt, R. (Eds.), Reagents in the Minerals Industry, Institution of Mining and Metallurgy, pp. 227-232.

Giesekke, E.W., 1985, Florida phosphate rock, In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, SME, pp.1-18. (Section 21)

Golden, D.C.*, Dixon, J.B., 1990, Low-temperature alteration of palygorskite to smectite, Clays and Clay Minerals, 38-4, 401-408.

Gorlovkii, S.I., Yeropkin, Y.I., Kursakova, G.M., Koval, E.M., Strelsin, V.G., Khobotova, N.P., Shtchukina, E.E, 1968, Improvement in concentration technology of some rare metal ores based on taking advantage of complexing alkyl hydroxamic acids peculiarities of action,

Proceedings of the VIII International Mineral Processing Congress, Institut Mekhanobr, Leningrad, URSS, 1, 398, (Russian text) paper D3 (English text).

Goudie, A.S., 1983, Calcrete. In: Goudie, A.S. & Pye, K. (Eds) Chemical Sediments and Geomorphology. *London: Academic Press*, pp. 93–131.

Goujon, J.-M., Cases, J. –M, Mutaftschiev, B., 1976, On the adsorption of N-dodecylammonium chloride on the surface of synthetic calcite, Journal of Colloid Interface Sciences, 56, 587-595.

Gouy, D., 1910, Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte, Journal of Physics, (Paris), 9, 4, 457-467.

Graciani, M.M., Rodriguez, A., Martin, V.I., Moyȧ, M.L., 2010, Micellization and micellar growth of alkanediol-α,ω-bis(dimethyldodecylammonium bromide) surfactants in the presence of medium-chain linear alcohols, Journal of colloid and Interface Science 342, 2, 382-391.

Gülgönül, I., 2004, Mechanism of monovalent and bivalent ions on the separation of sodium feldspar from potassium feldspar by cationic flotation. PhD thesis, ITU. Istanbul-Turkey.

Gulgonul, I., Karagüzel, C., Çelik, M.S., 2008, Surface vs. bulk analyses of various feldspars and their significance to flotation, International Journal of Mineral Processing, 6, 1-4, 68-74.

H

Hambleton-Jones, B.B, 1976, The geology and geochemistry of some epigenetic uranium deposits near the Swakop River, South West Africa, unpublished D. Sci. thesis, Univ. Pretoria, 306 p.

Hanna, H.S., Somasundaran, P., 1976, Flotation of salt type minerals; In: Flotation – AM Gaudin Memorial volume, M.C. Fuerstenau Ed., pp. 197-272.

Hanumantha Rao, K., Cases, J.M., Barres, O., Forssberg, K.S.E., 1995, Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors, Minerals and Metallurgical Processing, 7, 127-132.

Hanumantha Rao, K., Forssberg, K.S.E., 1997, Mixed collector systems in flotation, International Journal of Mineral Processing, 51, 67-79.

Handley, R.W., 1949, Recovery of carnotite from its ores, US Patent 2,570,119.

Haque, K.E., Lalibete, J.J., 1987, Batch and counter current acid leaching of uranium ore, Hydrometallurgy, 17, 228-229.

Hayes, P., 2003, Process Principles in Minerals and Materials Production, third ed. Hayes Publishing, pp. 227-250.

Helbig, C., Baldauf, H., Mahnke, J., Stolkelhuber, K.W., Schulze, H.J., 1998, Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures, International Journal of Mineral Processing, 53, 135-144.

Helmholtz, H., 1879, Studien über elektrische Grenzenschichten, Annalen der Physik und Chemie, 7, 337-382.

Henry, D. C., 1931, The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis, *Proceedings of the royal society A: mathematical, physical & engineering sciences,* 133, 106-129.

Herrera-Urbina, R., Fuerstenau, D.W., 1994, The effect of Pb (II) species, pH and dissolved carbonate on the zeta potential at the quartz/aqueous solution interface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 98, 25-33.

Hicyilmaz, C., Ozbayoglu, G., 1992, The effects of amine and electrolytes on the zeta-potential of scheelite from Uludag, Turkey, Mineral Engineering, 5, 8, 945-951.

Hicyilmaz, C., Atalay, U., Ozbayoglu, G., 1993, Selective flotation of scheelite using amines, Mineral Engineering, 6, 3, 313-320.

Himsley, A., 1980, Production of Yellow Cake by Ion-Exchanges processes employing sulfate elution, In: Proceedings of an advisory Group Meeting, Paris, 5-8 June 1979, Production of Yellow cake and uranium fluorides, International Atomic Energy, Vienna, 51-61.

Hoover, R.M., Malhotra, D., 1976, Emulsion flotation of molybdenite, Flotation, 1, 485–505.

Hope, G.A., Woods, R., Parker, G.K., Buckley, A.N., McLean, J., 2010, A vibrational spectroscopy and XPS investigation of the interaction of hydroxamate reagents on copper oxide minerals, Minerals Engineering, 23, 11-13, 952-959.

Hopstock, D.M., Agar, C.E., 1968, The effects of cations on the amine flotation of quartz, Transaction, 241, 466-470.

Hosseini, S.H., Forssberg, E., 2007, Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector, Minerals Engineering, 20, 6, 621-624.

Hou, B., Fabris, A.J., Keeling, J.L., Fairclough, M.C., 2007, Ceinozoic palaeochannel-hosted uranium and current exploration methods, South Australia, MESA Journal, 46, 34-39.

Hu, Y.H.., Xu, Z., 2003, Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation, International Journal of Mineral Processing, 72, 87-94.

Huang, C.P., 1981, The surface acidity of hydrous solids, in: M.A. Anderson, A.J. Rubin (Eds.), Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interface, Ann Arbor Science, Michigan.

Huang, Z., Yan, Z., Gu, T., 1989, Mixed adsorption of cationic and anionic surfactants from aqueous solution on silica gel, Colloid Surfaces, 36, 353-358.

Huang, L., Maltech, C., Somasundaran, P., 1996, Adsorption behaviour of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface, Journal of Colloid Interface Science, 177, 222-228.

Huckel, E., 1924, Die Kataphorese der Kugel, Physic, Z25, 204.

Hughes, J.M., Cameron, M., Crowley, K.D, 1989, Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites, 1989, American Mineralogist, 74, 7-8, 870-876.

I

IAEA, 1990, Manual on laboratory Testing for Uranium Ore Processing, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1-127.

Ingri, N., 1959, Equilibrium studies of polyanions, IV. Silicate ions in NaCl medium. Acta. Chem. Scand., 13, 758-775.

J

Jacobson, G., Arakel, A.V., 1988, The central Australian groundwater discharge zone: evolution of associated calcrete and gypscrète deposits, Australian Journal of Earth Sciences, 35, 549-565.

Johannsen, A., 1931, A descriptive petrography of the igneous rocks, Chicago University Press, 1, pp. 267.

Jones, M. P., et Horton, R., 1978, Recent developments in the stereological assessment of composite (middling) particles by linear measurements, Proceedings 11th Commonwealth Mining and Metallurgy Congress, London, pp.113-122.

Jones, B. F., Galan, E., 1988, Sepiolite and palygorskite, in: Hydrous Phyllosilicates, S.W. Bailey, editor, reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 19, pp. 631-674.

Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013, A review of benefication of rare earth element bearing minerals, Minerals Engineering, 41, 97-114.

Jutras, P., Utting, J., McLeod, J., 2007, Link between long-lasting evaporitic basins and the development of thick and massive phreatic calcrete hardpans in the Mississippian Windsor and Percé groups of eastern Canada, Sedimentary Geology, 201, 75-92.

K

Kaemmerer, M., Revel, J.C., 1991, Calcium carbonate accumulation in deep strata and calcrete in Quaternary alluvial formations of Morocco, Geoderma, 48, 43-57.

Karagüzel, C., Can, M.F., Sönmez, E., Çelik, M.S., 2005, Effect of electrolyte on surface free energy components of feldspar minerals using thin-layer wicking method, Journal of Colloid and Interface Science, 285, 1, 192-200,

Karagüzel, C., 2010, Selective separation of fine albite from feldspathic slime containing colored minerals (Fe-Min) by batch scale dissolved air flotation (DAF), Minerals Engineering, 23, 17-24.

Karjalahti, K., 1972, Factors affecting the conditioning of an apatite ore for agglomeration flotation, Transactions of The Institution of Mining and Metallurgy, 81, C119-C226.

Khadkikar, A.S., Mehr, S.S., Malik, J.N., Chamyal, L.S., 1998, Calcretes in semi-arid alluvial systems: formative pathways and sinks, Sedimentary Geology 116, 251-260.

Khadkikar, A.S., Chamyal, L.S., Ramesh, R., 2000, The character and genesis of calcrete in late Quaternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 162, 239-261.

Khalaf, F.I., 2007, Occurrence and genesis of calcrete and dolocrete in the northeast Arabian Peninsula, 2007, Sedimentary Geology 199, 129-139.

Khosla, N.K., Bhagat, R.P., Gandhi, K.S., Biswas, A.K., 1984, Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems, Colloids and Surface, 8, 321-336.

Kissa, E., 1994, Fluorinated surfactants, Marcel Dekker, Inc. NY.

Klimpel, R.R., 1984, Some practical approaches to analyzing liberation from a binary system, Process Mineralogy III, Application in Metallurgy, Coal, Concrete, Smelting and Exploration, pp.65-81.

Kohler, M., Curtis, G.P., Kent, D.B., Davis, J.A., 1996, Experimental investigation and modeling of uranium (VI) transport under variable chemical conditions, Water Resources Research, 32, 35-39.

Komagata, S., 1933, Researches Electrotech. Lab. Tokyo, n° 348, 5.

Korichi, S., Bensmaili, A., 2009, Sorption of uranium (VI) on homoionic smectite experimental study and surface complexation model, Journal of Hazardous Materials, 169, 780-793.

Kornilovich, B., Pshinko, G., Spasenova, L., Kovalchuk, L., 2000, Influence of humic substances on the sorption interactions between lanthanide and actinide ions and clay minerals, Adsorption Science & Technology, 18, 873-880.

Kowal-Fouchard, A., Drot, R., Simoni, E., Ehrhardt, J.J., 2004, Use of spectroscopic techniques for uranium (VI)/montmorillonite interaction modeling, Environmental Science & Technology, 38, 1399-1407.

Křepelová, A., Sachs, S., Nernhard, G., 2006, Uranium (VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid, Radiochimica Acta, 94, 825-833.

L

Labotka, T.C., 1983, Analysis of the compositional variations of biotite in politic hornfelses from northeastern Minnesota, American Mineralogist, 68, 900-914.

Lai, R.W.M., Fuerstenau, D.W., 1968, Liquid–liquid extraction of ultrafine particles, Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME, 241, 4, 549–556.

Langerström, G., 1959, Equilibrium studies of polyanions, III. Silicate ions in NaClO4 medium, Acta Chem. Scand., 13, 722-736.

Laskowski, J.S., 1989, The colloid chemistry and flotation properties of primary amines, In: K.V.S. Sastry and M.C. Fuerstenau (eds), Challenges in Mineral processing, SME, Littleton, CO, pp. 15-34.

Laskowski, J.S., 1999, Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface, Journal of Colloid Interface Science, 211, 178.

Latimer, W., M., 1952, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 319-320.

Leja, J., 1982, Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York.

Lin, J., Raghavan, S., Fuerstenau, D.W., 1981, The adsorption of Fluoride Ions by Hydroxyapatite from Aqueous Solution, Colloids Surfaces, 3, 357-370.

Litz, J.E., Coleman, R.B., 1980, A review of United States Yellow Cake precipitation practice, In: Proceedings of an advisory Group Meeting, Paris, 5-8 June 1979, Production of Yellow cake and uranium fluorides, International Atomic Energy, Vienna, 101-117.

Lottering, M.J., Lorenzen, L., Phala, N.S., Smit, J.T., Schalkwyt, G.A.C., 2008, Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores, Minerals Engineering, 21, 16-22.

Lovell, V.M., 1976, Froth characteristics in phosphate flotation, In: Fuerstenau, M.C. (Ed.), Flotation: Gaudin Memorial Volume, vol. 1, pp. 597-621.

Lu, S., Zhou, Q., Xu, H., Zou, J., Duan, Q., 1997, Surfactant-synergy in fatty acid flotation, In: Proceedings of XX^{th} International Mineral Processing Congress, Aachen, vol.3, pp. 593-604.

Lu, Y., Drelich, J., Miller, J.D., 1998, Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy, Journal of Colloid and Interface Science, 15, 462-476.

Lu, Y., Liu, N., Wang, X., Miller, J.D., 1999, Improved phosphate flotation with nonionic polymers, In: Zhang, P., El-Shall, H., Wiegel, R. (Eds.), Benefication of Phosphates: Advances in Research and Practice, pp. 3-19.

Lunt, D., Boshoff, P., Boylett, M. and El-Ansary, Z., 2007, Uranium extraction: the key process drivers, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 419-426.

Luzzati, V., Mustacchi, H., Skoulios, A., Husson, F., 1960, La structure des colloïdes d'association. 1. Les phases liquides cristallines des systèmes amphiphiles – eau, Acta Crystallographica, 13, 660-669.

Lyons, J.S., Furlong, D.N., Healy, T.W., 1981, The electrical double-layer properties of the mica (muscovite)-aqueous electrolyte interface, Australian Journal of Chemistry, 34, 1177-1187.

M

Machette, M.N., 1985, Calcic soils of the south-western United States. *Geological Society of America Special Paper 203*, pp. 1–21.

Macnaughton, S.J., Tan, L., Day, R.J., 2000, Modeling the leaching behavior of an uranium ore, International Symposium on the process Metallurgy of Uranium, Canada, MetSoc.

Maggio, F., Romano, V., Cefalù, R. 1966, A study of the nature and stability of the system uranyl-benzohydroxamic acid in acid medium, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 28, 9, 1979-1984.

Maizels, J.K., 1987, Plio-Pleistocene raised channel systems of the western Sharqiya 'Wahiba), Oman, In: Frostick, L.E., Reid, I. (Eds.), Desert Sediments; Ancient and Modern, Geological Society Special Publications, vol. 35, pp. 31-50.

Malcolm, R.L., Nettleton, W.D., McCracken, R.J., 1969, Pedogenic formation of Montmorillonite from a 2:1-2:2 intergrade clay mineral, Clays and Clay Minerals, 16, 405-414.

Mangalhães Baltar, C.A., Benvido da Luz, A., Mangalhães Baltar, L., Honório de Oliveira, C., Bezerra, F.J., 2009. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. Applied Clay Science 42, 597–600.

Mann, A.W., Deutcher, R.L., 1978, Genesis principles for the precipitation of carnotite in calcrete drainages in Western Australia, Economic Geology, 73, 1724-1737.

Mann, A.W., Horwitz, R.C., 1979, Groundwater calcrete deposits in Australia: some observations from Western Australia, Geological Society of Australia, 26, 293-303.

Marinakis, K.I., Shergold, H.L., 1985, Influence of sodium silicate addition on the adsorption of oleic acid by fluorite, calcite and barite, International Journal of Mineral Processing, 14, 177-193.

Marinakis, K.I., Shergold, H.L., 1985, The mechanism of fatty acid and adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite, International Journal of Mineral Processing, 14, 3, 161-176.

Marinakis, K.I., Kelsall, G.H., 1987, The surface chemical properties of scheelite (CaWO4) II. Collector adsorption and recovery of fine scheelite particles at the iso-octane/water interface, Colloids and Surfaces, 26, 243-255.

May, I., Taylor, R.J., Deniss, I.S., Brown, G., Wallwork, A.L., Hill, N.J., Rawson, J.M., Less, R., 1998, Neptumium (IV) and Uranium (VI) complexation by hydroxamic acids, Journal of Alloys and Compounds, 275-277, 769-772.

McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D., 1995, The influence of hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite, Clays and clay minerals, 43, 586-598.

Méring, J., 1949, L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée, Acta Crystallographica, 2, 371-377.

Merritt, R.C., 1971, The Extractive Metallurgy of Uranium, Colorado School of Mines, Under Contract with the United States Atomic Energy Commission, 60-86.

Mielczarski, J.-J., Mielczarski, E., Cases, J. –M., 1998, Molecular recognition effect in monolayer formation of oleate on fluorite, Langmuir, 14, 1739-1747.

Miller, J.D., Hiskey, J.B., 1972, Electrokinetics behavior of fluorite as influenced by surface carbonation, Journal of Colloids Interfaces Sciences, 41, 567-573.

Miller J.D., Misra, M., 1984, The hydrophobic character of semi-soluble salt minerals with oleate as collector, Mintek 50, International conference on recent Advances in Mineral Sciences and technology, Johannesburg, South Africa, 259-267.

Miller, J.D., Jang, W-H, Kellar, J. J., 1995, Comments on "Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies", 1995, Langmuir, 11, 8, 3272-3274.

Miller, J.D., Wang, X., Li, M., 2002, Selective flotation of phosphate minerals with hydroxamate collectors, United States Patent, US 6,341,697.

Miller, J.D., Fa, K., Calara, J.V., Paruchuri, V.K., 2004, The surface charge of fluorite in the absence of surface carbonation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 238, 1–3, pp. 91-97.

Mishra, S.K., 1979, The electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of dodecylamine chloride, International Journal of Mineral Processing, 6, 2, 119-132.

Mishra, S.K., 1982, Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate, International Journal of Mineral Processing, 9, 59-73.

Montes, S.S., 1993, La flottation inverse des minerais de fer à gangue silicate – Mécanismes et effet de l'amidon de maïs, Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences, Nancy, France.

Montes, S., Montes Atenas, G., Valero, E., 2007, How fine particles on hematite mineral ultimately define the mineral surface charge and the overall floatability behaviour, The journal of The Southern African Institut of Mining and Metallurgy, 107, 689-695.

Moore, D.M., Reynolds, R. C., 1989, X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, New York.

Moran, A., V., Daviess, F., 2007, Preliminary assessment Trekkopje Uranium Project Swapkopmund, and Karibib Districts, Erongo Region, Namibia, Uramin Inc., NI 43-101 Technical report.

Morais, C.A., Ciminelli, V.S.T., 2004, Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, Hydrometallurgy, 73, 237-244.

Motomura, K., Iwanaga, S.I., Yamanaka, M., Aratono, M., Matuura, R., 1982, Thermodynamic studies on adsorption at interfaces: V. Adsorption from micellar solution, Journal of Colloid and Interface Science, 86, 1, 151-157.

Moulin, P., Roques, H., 2003, Zeta potential measurement of calcium carbonate, Journal of Colloid and Interface Science, 261, 115-126.

Moussavi-Harami, R., Mahboudi, A., Nadjafi, M., Brenner, R.L., Mortazavi, M., 2009, Mechanism of calcrete formation in the Lower Cretaceous (Neocomian) fluvial deposits, northeastern Iran based on petrographic, geochemical data, Cretaceous Research, 30, 1146-4456.

Myers, D., 2006, Surfactant Science and Technology, Wiley-Interscience, A John-Wiley & Sons, inc., Hoboken, New Jersey.

N

Nash, D.J., Smith, R.F., 1998, Multiple calcrete profiles in the Tabernas Basin, Southeast Spain; their origins and geomorphic implications, Earth Surface Processes and Landforms, 23, 1009-1029.

Nash, D.J., Smith, R.F., 2003, Properties and development of channel calcretes in a mountain catchment, Tabernas Basin, Southeast Spain, Geomorphology, 50, 227-250.

Nash, D. J., Mc Laren, S. J., 2007, Geochemical Sediments and Landscapes, Blackwell Publishing, pp. 10-11.

Neaman, A., Singer, A., 1999, Flocculation of homoionic sodium palygorskite, palygorskite-montmorillonite mixtures and palygorskite containing soil clays, soil sciences, 164, 914-921.

Neaman, A., Singer, A., 2000, Kinetics of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clays in dilute salt solution, Clays and Clay Minerals, 48, 6, 708-712.

Neaman, A., Singer, A., 2004, The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils: a review, Geoderma 123, 297-303.

Nguyen, A.V., 2007. Flotation. I. D. Wilson, M. Cooke and C. Poole (Ed.), Encyclopedia of separation science, Elsevier, Oxford, UK, 1, 1-27

Ni, X., Parrent, M., Cao, M., Huang, L., Bouajila, A., Liu, Q., 2012, Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores, Mineral Engineering, 36-38, 111-118.

Nishimura, S., Tateyama, H., Tsunematsu, K., Jinnai, K., 1992, Zeta potential measurement of muscovite mica plane basal plane-aqueous solution interface by means of plane –aqueous solution interface technique, Journal of Colloid and Interface Science, 152, 2, 359-367.

Nosrati, A., Addai-Mensah, W., Skinner, W., 2009, pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions, Chemical Engineering Journal, 152, 406-414.

Nosrati, A., Addai-mensah, W., Skinner, W., 2011, Rheology of aging aqueous muscovite clay dispersion, Chemical Engineering Science, 2, 119-127.

Nosrati, A., Addai-mensah, W., Skinner, W., 2012, Muscovite clay mineral particle interactions in aqueous media, Powder Technology, 219, 228-238.

Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2012, Gelation of aqueous clay mineral dispersions leaching at low pH: Effect of mineral/pulp composition and temperature, Powder Technology, 223, 98-104.

Novich, B.E., Ring, T.A., 1985, A Predictive Model for the Alkylamine - Quartz Flotation System, Langmuir, 1, 701-708.

O

O'Brien, R. W. & White, L. R., 1978, Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, Journal of the chemical Society, Faraday Transaction II, 74, 1607.

O'Keefe, M., Hyde, B.G., 1985, Cation Ordering and Electron Transfer Structure and Bonding, Structure Bonding, 61, 77.

Özdemir, O., Çinar, M., Sabah, E., Arslan, F., Çelik, M.S., 2007, Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite, Journal of Hazardous Materials, 625-632.

Owuzu, G., 1998, Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, Hydrometallurgy, 47, 205-215.

P

Parker, R., Ring, S.G., 2001, Aspects of the Physical Chemistry of Starch, Journal of Cereal Science, 34, 1-17.

Parks, G.A., 1965, Isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems, Chemical Review, 65, 2, 177–198.

Pereira, D.D., Ferreira Rocha, S.D., Mansur, M.B., 2007, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), Separation and Purification Technology, 53, 89-96.

Perrin, J., 1904, Mécanismes de l'électrisation de contact et solutions colloïdales, Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie, 2, 601-651.

Perrin, D.D., 1965, Dissociation constants of organics bases in aqueous solution, London Butterworths.

Perrone, J., Fourest, B., Giffaut, E., 2002, Surface Characterization of Synthetic and Mineral Carbonate Fluoroapatites, Journal of Colloid and Interface Science, 249, 441-452.

Peterson, H.D., Fuerstenau, M.C., Richard, R.S., Miller, J.D., 1965, Chelating agents – a key to chrysocolla flotation by formation of insoluble surface chelates, Institute of Mining Engineers, 232, 388.

Petosa, A.R., Öhl, C., Rajput, F., Tufenkji, N., 2013, Mobility of nanosized cerium dioxide and polymeric capsules in quartz and loamy sands satured with model and natural groundwaters, Water Research, 47, 15, 5889-5900.

Petrovitch, V. 1975, Phenolaldimines as froth flotation reagents, US Patent 3,928,185,

Petrovitch, V., 1976, Oxidizing method in froth flotation of minerals, US Patent 3,951,786.

Petrovitch, V., 1978, Froth Flotation method for recovering of minerals, US Patent 4,098,686

Pimentel, N.L., Wright, V.P., Azevedo, T.M., 1996, Distinguishing early groundwater alteration effects from pedogenesis in ancient alluvial basins: examples from the Palaeogene of Portugal, Sedimentary Geology, 105, 1-10.

Pinto, C.A.F., Yarar, B., Araujo, A.C., 1991, Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors, Prerint 91-80, SME Annual Meeting, Denver, Colorado, February 25-28.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. Parkhurst, D.L., 1978, The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2, American Journal of Science, 278, 179-216.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., Thomas, F., 1999a, Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface: I. A surface speciation model of magnesite, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 863-880.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., Thomas, F., 1999b, Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, 3133-3143.

Pokrovsky, O. S., Mielczarski J. A., Barres O., and Schott J., 2000, Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. Langmuir, 16, 6, 2677–2688.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2001, Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited, American Journal of Science, 301, 597-626.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002, Surface chemistry and dissolution mechanism of divalent metal carbonates, Environmental Science & Technology, 36, 426-432.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., 2005, Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO2, Chemical Geology, 217, 239-255.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A., 2009, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutrel pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins, Chemical Geology, 265, 20-32.

Polat, H., Polat, M., Chander, S., 1999, Kinetics of oil dispersion in the absence and presence of block copolymers, AIChE, 45, 9, 1866-1874.

Pol'kin, S.I., 1987, Processing of ores and placer of rare and nobles metals, Moscow, Nedra, 428-431.

Pownceby, M.I., Johnson, C., 2014, Geometallurgy of Australian uranium deposits, Ore Geology Reviews, 56, 25-44.

Pradip, Fuerstenau, D.W., 1983, The adsorption of hydroxamate on semi-soluble minerals. Part I: adsorption on barite, calcite and bastnaesite, Colloids and surfaces, 8, 103-119.

Pradip, Fuerstenau, D.W., 1985, The adsorption of hydroxamate on semi-soluble minerals. Part II: effect of temperature on adsorption, Colloids and surfaces, 15, 137-146.

Prédali, J.J., Cases, J.M., 1973, Thermodynamics of the adsorption of collectors, In Proceedings 10th I.C.M.P., London, 473-491.

Preston, J.S., du Preez, A.C, Cole, P.M., Fox, M.H., 1996, The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product, Part 3, The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide, Hydrometallurgy, 42, 131-149.

Pugh, R.J., Rutland, M.W., Manev, E., Claesson, P.M., 1996, Dodecylamine collector – pH effect on mica flotation and correlation with thin aqueous foam film and surface force measurements, International Journal of Mineral Processing, 245-262.

Purvis, K., Wright, V.P., 1991, Calcrete related to phreatophytic vegetation from the Middle Triassic Otter Sandstone of south west England, Sedimento, 38, 539-551.

Pyke, B.L., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003, Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions, Journal of Colloid and Interface Science, 265, 1, 141–151.

R

Ralston, J., Dukhin, S.S., 1999, The interaction between particles and bubbles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, 1–2, 3–14.

Rao, B.V.P., 1968, PhD D Thesis, Pennsylvania State University, University Park.

Rao, K.H., Antti, B.M., Forssberg, K.S.E., 1991, Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors, Mineral and Metal Processing, 7, 127-132.

Rao, K.H., Forsberg, K.S.E., 1993, Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz, Proceedings of the XVIIIth International Mineral Processing Congress, 23–28 May (1993), Sydney—Australia, 837–844.

Rao, K.H., Cases, J.M., Barres, O., Forssberg, K.S.E., 1995, Flotation, electrokinetic and FT-IR studies of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-biotite system. In: Mehrotra, S.P., Shekhar, R. (Eds.), Mineral Processing: Recent Advances and Future Trends. Allied Publ. Ltd., New Delhi, pp.29-44.

Rao, K.H., Cases, J.M., Barres, O. & Forssberg, K.S.E., 1996, Flotation, electrokinetic and FT-IR studies of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-biotite system, in Mineral Processing : Recent Advances and Future Trends, eds. S. P. Mehrotra and R. Sekhar, Allied Publishers, India, 29-44.

Rao, G.V., 1997, Spherical agglomeration of scheelite fines with amphoteric collector Metals, Materials and Processes, 9, 1, 57–63.

Rao, K.H, Forssberg, K.S.E., 1997, Mixed collector systems in flotation, International Journal of Mineral Processing, 51, 67-79.

Rao, T.P., Metilda, P., Gladis, J.M., 2006, Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination – an overview, Talanta, 68, 1047-1064.

Rath, R.K., Subramanian, S., 1997, Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica, Minerals Engineering, 10, 12, 1405-1420.

Redden, G.D., Jinhe, L., Leckie, J., 1998, Adsorption of U(VI) and citric acid on goethite, gibbsite and kaolinite, Comparing results for binary and ternary systems, In: Jenne, E.A. (Ed.), Adsorption of Metals by Geomedia, Variables, Mechanisms and Model Applications, Academic Press, San Diego, pp. 291.

Ren, J., Lu, S., Song, S., Niu, J., 1997, A new collector for rare earth mineral flotation, Minerals Engineering, 10, 12, 1395-1404.

Ren, H., Ji, F., F., Chen, G.L., Tao, D., Qiao, J.K., 2004, An investigation of fersmite flotation, International Journal of Mineral Processing, 74, 271-279.

Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., 1984, Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part-I & II, Elsevier, Amsterdam (1984).

Rosen, M.J., Hua, X.Y., 1982, Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants, Journal of Colloid and Interface Science, 86, 1, 164-172.

Rosen, M.J., Ed., 1984, Structure/Performance Relationships, in Surfactants, ACS, Washington, DC.

S

Sabah, E., Turan, M., Çelik, M.S., 2002, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, Water Research, 36, 3957-3964.

Sachs, S., Bernhard, G., 2008, Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate, Chemosphere, 72, 1441-1447.

Salmawy, M.S., 1997, Solution chemistry of anionic/nonionic surfactants and its role in the flotation separation of quartz from feldspar, In: Proceedings of the XXth International Mineral Processing Congress, Aachen, 3, pp. 617-625.

Sandvik, K.L., Solbakken, A., 1968, The adsorption of long-chained amines on quartz, Society of Mining Engineers, AIME, Transactions, 241, 418-420.

Scales, P.J., Healy, T.W., Evans, D.F., 1988, The zeta potential of muscovite mica: counterion complexation by a macrocyclic ligand, Journal of Colloid and Interface Sciences, 124, 391-395.

Scales, P.J., Grieser, F., Healy, T.W., 1990, Electrokinetics of the muscovite mica-aqueous solution interface, Langmuir, 6, 582-589.

Scamehorn, J.F., Schechter, R.S., Wade, W.H., 1982, Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions: I: Isomerically pure anionic surfactants. Journal of Colloid and Interface Science 85, 2, 463–478.

Schmeide, K., Bernhard, G., 2010, Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid, Applied Geochemistry, 25, 1238-1247.

Scott, J. L., Smith, R.W., 1993, Calcium effects in amine flotation of quartz and magnetite, Minerals Engineering, 6, 12, 1245-1255.

Sekulić, Ž., Canić, N., Bartulović, Z., Daković, A., 2004, Application of different collectors in the flotation concentration of feldspar, mica and quartz sand, Minerals Engineering, 17, 77-80.

Serna, C., Van Socyoc, G.E., 1979, Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), Proceeding of International Clay Conference, Oxford, 197-206.

Serratosa, J.M., 1979, surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), Proceeding of International Clay Conference, Oxford, 99-109.

Shakir, K., Aziz, M., Beheir, S.G., 1992, Studies on uranium recoveries from a uranium-bearing phosphatic sandstone by a combined heap leaching-liquid-gel extraction process, 1-heap leaching, Hydrometallurgy, 31, 29-40.

Shimoiizaka, J., Nakatsuka, K., Katayanagi, T., 1976, Separation of feldspar from quartz by a new flotation process, In: Weiss, A. (Ed.) Wald Mining and Metals Technology, Vol. 1, Port City press, Inc. Baltimore, Md., pp. 541-544.

Shuali, U., Bram, L., Steinberg, M., Yariv, S., 1989, Infrared study of the thermal treatment of sepiolite and palygorskite saturated with organic acids, Thermochimica Acta, 47, 15-22.

Shubov, L.Ya., Ivankov, S.I., Shcheglova, N. K., 1990, Flotation reagents in Mineral Concentration Processes, Nedra Moscow, 1, [in Russian].

Singer, A., Norrish, K., 1974, Pedogenic palygorskite occurrence in Australia, American Mineralogist, 59, 509-517.

Singh, H., Mishra, S.L., Vijayalakshmi, R., 2004, Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate, Hydrometallurgy, 73, 63-70.

Singh, M., Garg, M., 2005, Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition, 19, 25-29.

Sis, H., Chander, S., 2003, Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, Minerals Engineering, 16, 577-585.

Smani, S.M., Cases, J.M., Blazy, P., 1975, Benefication of Sedimentary Moroccan phosphate ore, Trans SME/AIME, 258, 168-258.

Smith, R.W., 1963, Coadsorption of dodecylamine ion and molecule on quartz, Transaction SME/AIME, 226, 427-433.

Smith, R.M., Martell, A.E., 1974-1989, Critical Stability Constants, vol. 1-6, Plenum Press, New York.

Smith, R. W., Akhtar, S., 1976, Cationic flotation of oxides and silicates, Flotation, 1, 87.

Smith R.W., Scott, J.L., 1990, Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz, Mineral processing and extractive metallurgy review, 7, 2, 81-94.

Smoluchowski, M., 1921, Handbuch der Elektrizitat und des magentismus, Leipzig, barth, 2, 366.

Sodaye, H., Nisan, S., Poletiko, C., Prabhakar, S., Tewari, P.K., 2009, Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants, desalination, 235, 9-32.

Sole, K.C., Feather, A.M., Cole, P.M., 2005, Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments, Hydrometallurgy, 78, 52-78.

Somasundaran, P., Healy, Th.W., Fuerstenau, D.W., 1964, Surfactant adsorption at the solid-liquid interface – dependence of mechanism on chain length, journal of Physical Chemistry, 68, 3562-3566.

Somasundaran, P., Agar, G.E., 1967, The zero point of charge of calcite, Journal of Colloid and Interface science, 24, 433-440.

Somasundaran, P., Agar, G.E., 1968, Zeta potential of apatite in aqueous solution and its change during equilibration, Journal of Colloids interface sciences, 27, 4, 659-666.

Somasundaran, P., 1969, Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions, Journal of Colloid Interface Science, 37, 557-565.

Somasundaran, P., Ananthapadmanabhan, K.P., 1979, Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, ed., Plenum Press, New York.

Somasundaran, P., Wang, Y.H., 1984, Surface Chemical and Adsorption Properties of Apatite, in D.N., Mishra (Ed.), Adsorption and Surface Chemistry of Hydroxyapatite, Plenum, New York, NY, 129-149.

Somasundaran, P., Nagaraj, D.R., 1984, Chemistry and applications of chelating agents in flotation and flocculation, reagent in the chemical industry, 209-219.

Somasundaran, P, Ofori Amankonah, J., Ananthapadmabahn, K.P., 1985, Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems, Colloids and Surfaces, 15, 309-333.

Somasundaran, P., Xiao, L., Vasudevan, T.V., 1991, Separation of salt-type minerals by flotation using structurally modified collectors, In: Proceedings of the XVIIth International Mineral Processing Congress, Bergakademie, Freiberg, 2, 379-391.

Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J.L., Lara-Valenzuela, C., 2000, Floc flotation of galena and sphalerite fines, Minerals Engineering, 14, 1, 87–98.

Soto, H., Iwasaki, I., 1986, Selective flotation of phosphates from dolomite using cationic collectors. Part II. Effect of particle size, abrasion and pH. Part II. Effect of particle size, abrasion and pH, International Journal of Mineral Processing, 16, 1-2, 17-27.

Sposito, G., 1984, The Surface Chemistry of Soils, Oxford University Press.

Sreenivas, T., Rajan, K.C., 2013, Studies on the separation of dissolved uranium from alkaline carbonate leach slurries by resin-in-pulp process, Separation and Purification Technology, 112, 54-60.

Stern, O., 1924, Zur theorie der elektrischen Doppelschicht, Z. Elektrochem, 30, 508-516.

Sternlieb, M.P., Pasteris, J.D., Williams, B.R., Krol, K.A., Yoder, C.H., 2010, The structure and solubility of carbonated hydroxyl and chloro lead apatites, Polyhedron, 29, 2364-2372.

Stumm, W., Morgan, J.J., 1970, Aquatic chemistry: An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, Wileu Interscience, New York, N.Y., 395-396.

Subrahmanyam, T.V., Forssberg, K.S.E., 1990, Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation – a review, International Journal of Mineral Processing, 30, 3–4, 265–286.

Suri, S.K., Randhawa, 1989, Studies on the micellar behavior of binary surfactant systems: sodium oleate + alcohol oxyethylates, Journal of Surface Science and Technology, 5, 4, 355-363.

Sutherland, K.L., 1948, Physical chemistry of flotation XI, Kinetics of the flotation process, Journal of Physical and Colloid Chemistry, 52, 394–425.

T

Tabuteau, A., Yang, H.X., Thevenin, T., Pages, M., 1985, Cristallochimie et étude par résonance Mössbauer de 237Np des phases $A_2(AnO_2)_2V_2O_3$ (A = K, Rb, T1 : An = U,Np) de structure carnotite, Materials Research Bulletin, 20, 6, 595-600.

Taggart, A., Arbiter, N., 1944, The chemistry of collection of non metallic minerals bye amine type collectors, AIME. Tech. Pub. No.1685, Classe B, no 157.

Takahashi, Y., Yoshitaka, M., Ambe, S., Makide, Y., Ambe, F., 1999, Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique, Geochimica Cosmochimica Acta, 63, 815-836.

Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S., 1990, Structures of subfractions of corn amylose, Carbohydrate Research, 199, 207-214.

Tan, H., Addai-mensah, J., Skinner, W., 2009, Leaching and rheological behavior of chlorite with fluorite in sulphuric acid, Chemeca, Perth, Australia.

Tandon, S.K., Narayan, D., 1981, Calcrete conglomerate, case-hardened conglomerate and cornstone ; a comparative account of pedogenic and non-pedogenic carbonates from the continental Siwalik Group, Punjab, India, Sedimento, 28, 353-367.

Thomas, F., Prélot B., Villiéras, F., Cases, J.M., 2002, Electrochemical properties of solids at the aqueous-solid interface and heterogeneity of surface, Geosciences, 334, 633-648.

Thompson, D.W. and Pownall P.G., 1988, Surface electrical properties of calcite, Journal of Colloids and Interface Science, 131, 1, 74-82.

Thompson, H.A., Parks, G.A., Brown Jr., G.E., 1998, Structure and composition of uranium (VI) complexes at the kaolinite-water interface, In: Jenne, E.A. (Ed.), Adsorption of metals by Geomedia, Variables, mechanisms and Model Applications, Academic Press, San Diego, pp. 349-370.

Ticknor, K.V., 1994, Uranium sorption on geological materials, Radiochimica Acta, 229-236.

Trahar, W.J., Waren, L.J., 1976, The floatability of very fine particles – a review, International Journal of Mineral Processing, 3, 2, 103-131.

Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P., Smith, S.C., 1996, Surface charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite, Geochimica Cosmochimica Acta, 60, 3399-3414.

V

Van Capellen, P., Charlet, L., Stumm, W., Wersin, P., 1993, A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 3505-3518.

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Chernyshova, I.V., Pradip, Forssberg, K.S.E., 2002a, Mechanisms of Amine-Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods, Journal of Colloid and Interface Science, 256, 59-72.

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Forssberg, K.S.E., 2002b, Adsorption of N-Tallow 1,3 propanediamine-Dioleate Collector on Albite and Quartz Minerals and Selective Flotation of Albite from greek Stefania Feldspar ore, Journal of Colloid and Interface Science, 248, 1, 19-29.

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Chernyshova, I.V., 2002c, Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering. Aspects, 214, 127-142.

Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., 2007, Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system, Journal of Colloid and Interface Science, 306, 2, 195-204.

Vidyadhar, A., Kumari, N., Bahgat, R.P., 2012, Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation, Minerals Engineering, 26, 102-104.

Viera, A. M., Peres, A.E.C., 2007, The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz, Mineral Engineering, 20, 1008-1013.

Villamil, R.F.V., Corio, P., Agostinho, J., Rubim, J.C., 2003, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, journal of Electroanalytical Chemistry, 472, 2, 112-119.

Villegas-Jiménez, A., Mucci, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2009, Defining reactive sites on hydrated mineral surfaces: Rhombohedral carbonate minerals, Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 4326-4345.

Volkov, A.G., Paula, S., Deamer, D.W., 1997, Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers, Bioelectrochemistry, Bioenergetics, 42, 153-160.

W

Waigh, T.A., Gidley, M.J., Komanshek, U., Donald, A. M., 2000, The phase transformations in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach, Carbohydrate Research, 328, 165-176.

Wang, X., Nguyen, A.V., Miller, J.D., 2006, Selective attachment and spreading of hydroxamic acid-alcohol collector mixtures in phosphate flotation, International Journal of Mineral Processing, 78, 122-130.

Wang, Y.H., 1975, Zeta-Potential Studies on Hydroxyapatite, M.S. Thesis, Columbia University, New York, NY.

Wang, X., Nguyen, A., V., Miller, J.D., 2005, Selective attachment and spreading of hydroxamic acid-alcohol collector mixtures in phosphate flotation, International Journal of Mineral Processing, 78, 122-130.

Wang, Y.H, Yu, F.S., 2007, Effects of Metallic Ions on the flotation of spodumen and beryl, Journal of China University of Mining & Technology, 17, 1, 35-39.

Warren, L.J., 1992, Shear flocculation, Developments in Minerals Processing, 12, 309–329.

World Nuclear Association, 2013, http://www.world-nuclear.org

Wright, V.P. & Tucker, M.E. (Eds), 1991, *Calcretes*. International Association of Sedimentologists Reprint Series Vol. 2. Oxford: Blackwell Scientific.

X

Xu, Q., Vasedan, T.V., Somasundaran, P., 1991, Adsorption of anionic-nonionic and cationic-nonionic surfactant mixtures on kaolinite, Journal of Colloid Interface Science, 142, 528-534.

Xu, L., Wu, H., Dong, F., Wang, L., Wang, Z., Xiao, J., 2013, Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica, Minerals Engineering, 41, 41-45.

Y

Yang, S., 1995, Epuration de minéraux silicatés – Talcs de la société Talc de Luzenac, Mécanisme de la flottation différentielle Chlorite-Dolomite-Quartz, pHD Thesis Geosciences-Matières Premières, Nancy.

Yehia, A., Miller, J.D., Ateya, B.T., 1993, Analysis of the adsorption behavior of oleate on some synthetic apatites, Mineral Engineering, 6, 1, 79.

Yoon, R.H., Luttrell, G.H., 1989, The effect of bubble size on fine particle flotation, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5, 101–122.

Yoon, R.H., Ravishankar, S.A., 1994, Application of extended DLVO theory. 3. Effect of Octanol on the long-range hydrophobic forces between Dodecylamine-coated mica surfaces, journal of Colloid and Interface Sciences, 166, 1, 215-224.

Yoon, R.H., Ravishankar, S.A., 1996, A long range hydrophobic forces between mica surfaces in dodecylammonium chloride solutions in the presence of dodécanol, Journal of colloid and Interface Science, 179, 2, 391-402.

Youlton, B.J., Kinnaird, J.A., 2013, Gangue-reagent interactions during acid leaching of uranium, Minerals Engineering, Article in Press.

Z

Zaidan, O.F., Greathouse, J.A., Pabalan, R.T., 2003, Monte Carlo and molecular dynamics simulation of uranyl adsorption on montmorillonite clay, Clays and clay Minerals, 51, 372-381.

Zhang, Y., Wang, Y., Li, S., 2012, Flotation separation of calcareous minerals using didodecyldimethylammonium chloride as a collector, International Journal of Mining Science and Technology, 22, 285-288.

Zhao, Y., Xing, W., Xu, N., 2005, Fook-Sin Wong, Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes, Separation and Purification Technology, 42, 2, 117-121.

Zheng, X., Smith, R., W., 1997, Dolomite depressants in the flotation of apatite and cellophane from dolomite, Mineral Engineering, 10, 5, 537-54.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1 – REPARTITION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS DU MINERAI DE TREKKOPJE, CALCRETE ET CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE 381
ANNEXE 2 – DIFFRACTOGRAMMES X DU MINERAI DE TREKKOPJE, CALCRETE, ECHANTILLONS CO1-1MM, CO1-500µM, CO1-200µM 387
ANNEXE 3 – DIFFRACTOGRAMMES X DES MINERAUX PURS 393
ANNEXE 4 – BANDES DE VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES MINERAUX PURS 401
ANNEXE 5 - SPECTRES INFRAROUGE (DRIFT) DES MINERAUX PURS 407
ANNEXE 6 – ANALYSES ICP-MS ET ICP-AES DES MINERAUX PURS 415
ANNEXE 7 – GRANULOMETRIE DES MINERAUX PURS (-100+20 µM) 419
ANNEXE 8 – BANDES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES DES REACTIFS ORGANIQUES 427
ANNEXE 9 - SPECTRES INFRAROUGE DES REACTIFS ORGANIQUES 431
ANNEXE 10 - PHOTOGRAPHIES MEB – CARACTERISATION – CARNOTITE -1 MM, - 500 µM ET - 200 µM 435
ANNEXE 11 - PHOTOGRAPHIES MEB – CARACTERISATION – TEXTURE AMAS PALYGORSKITE - 200 µM 461
ANNEXE 12 – CALCULS TAUX DE RECOUVREMENT DE HDA ET DOD SUR LES SILICATES 467
ANNEXE 13 – SPECTRES INFRAROUGE CONTACT HDA ET DOD SILICATES. 479
ANNEXE 14 – TAUX DE RECUPERATION DES MINERAUX ESSAIS DE FLOTTATION SUR MINERAI 487
ANNEXE 15 – PHOTOGRAPHIE MEB ECHANTILLON CO1-200 µM FLOTTE 12 ET FLOTTE 24 507

ANNEXE 1 – REPARTITION GRANULOMETRIQUE DES ECHANTILLONS DU MINERAI DE TREKKOPJE, CALCRETE ET CONGLOMERAT CALCRETE-GYPSCRETE

Répartition granulométrique des particules fines de l'échantillon de minerai de Trekkopje, calcrète, CO1-1mm.

DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

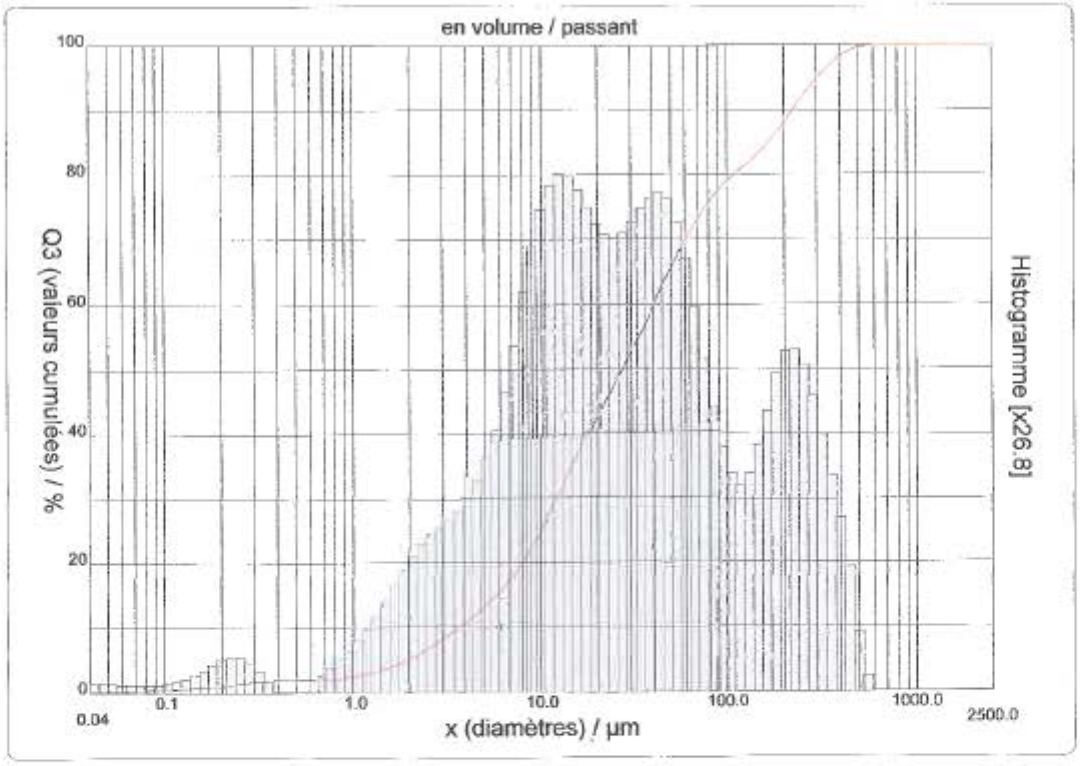
CILAS 1190 Liquide

AREVA

Gamme : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes

Ref échantillon	: TCK CO1-1mm
IMPUTATION	: DTRD 126
PROJET	: Flottation
Commentaires	:
Liquide	: Water (eau)
Agent dispersant	: None
Opérateur	: A. Duverger
Société	: AREVA NC SEPA
Lieu	: BESSINES/GARTEMPES
Date : 18/02/2011	Heure : 10:03:37
Index mesure	: 1626
Database name	: Granulog

Ultrasons	: 60 s
Obscuration	: 16 / 1.04 %
Diamètre à 10%	: 3.70 µm
Diamètre à 50%	: 27.00 µm
Diamètre à 90%	: 225.22 µm
Diamètre moyen	: 71.06 µm
Fraunhofer	
Densité/Facteur	----------
Surface spécifique	----------
Dilution automatique	: Non / Non
Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Nom SOP	: Minerai < 1mm



N° série : 3811 | Ref : 2,r234,m209.88A0000/6.00/1626/m90,5,10,10,1Fh,20,10,10,BhQ-,0,0,0,0/880,0,15,g10,0,16,10,1,10,P7200,27,80,P29,0/V 9,26/635

Distribution granulométrique de l'échantillon de minerai de Trekkopje, calcrète, CO1-500µm.

DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

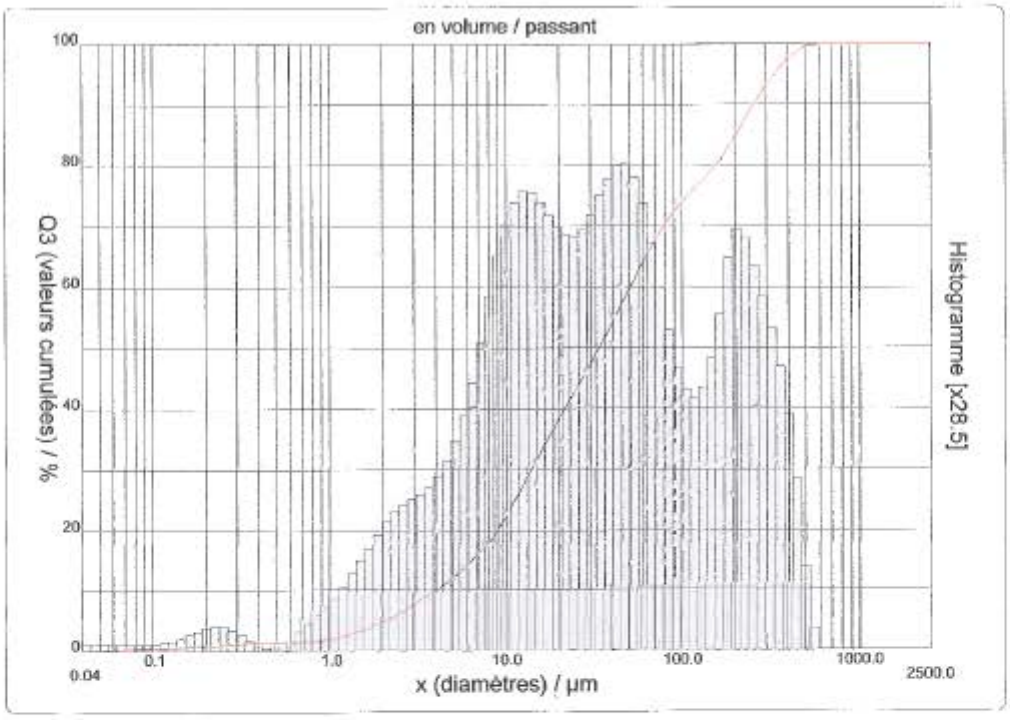
CILAS 1190 Liquide

AREVA

Gamme : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes

Ref échantillon	: TCK CO1-500µm
IMPUTATION	: DTRD 126
PROJET	: Flottation
Commentaires	:
Liquide	: Water (eau)
Agent dispersant	: None
Opérateur	: A. Duverger
Société	: AREVA NC SEPA
Lieu	: BESSINES/GARTEMPES
Date : 18/02/2011	Heure : 13:07:54
Index mesure	: 1629
Database name	: Granulog

Ultrasons	: 60 s
Obscuration	: 12 / 0.74 %
Diamètre à 10%	: 4.08 µm
Diamètre à 50%	: 33.68 µm
Diamètre à 90%	: 254.62 µm
Diamètre moyen	: 83.70 µm
Fraunhofer	
Densité/Facteur	---------
Surface spécifique	---------
Dilution automatique	: Non / Non
Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Nom SOP	: Minerai < 1mm



N° série : 3611 | Ref : 2,r234,m209,88A0000/0,60/1629lm90,9,10,10,1Fh,20,10,10,0hlQ-,0,0,0,0/600,0,15,g10,0,15,10,1,10,P7200,27,00,P29,0/V 9,26/635

Distribution granulométrique de l'échantillon de minerai de Trekkopje, calcrète, CO1-200µm.

DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE

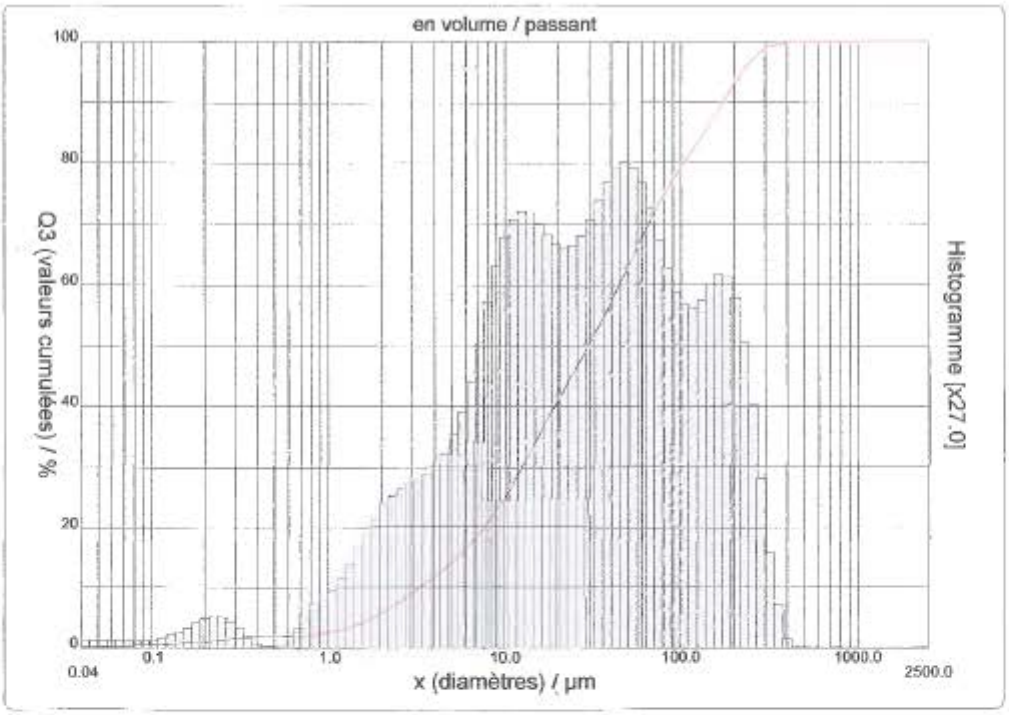
CILAS 1190 Liquide

AREVA

Gamme : 0.04 µm - 2500.00 µm / 100 Classes

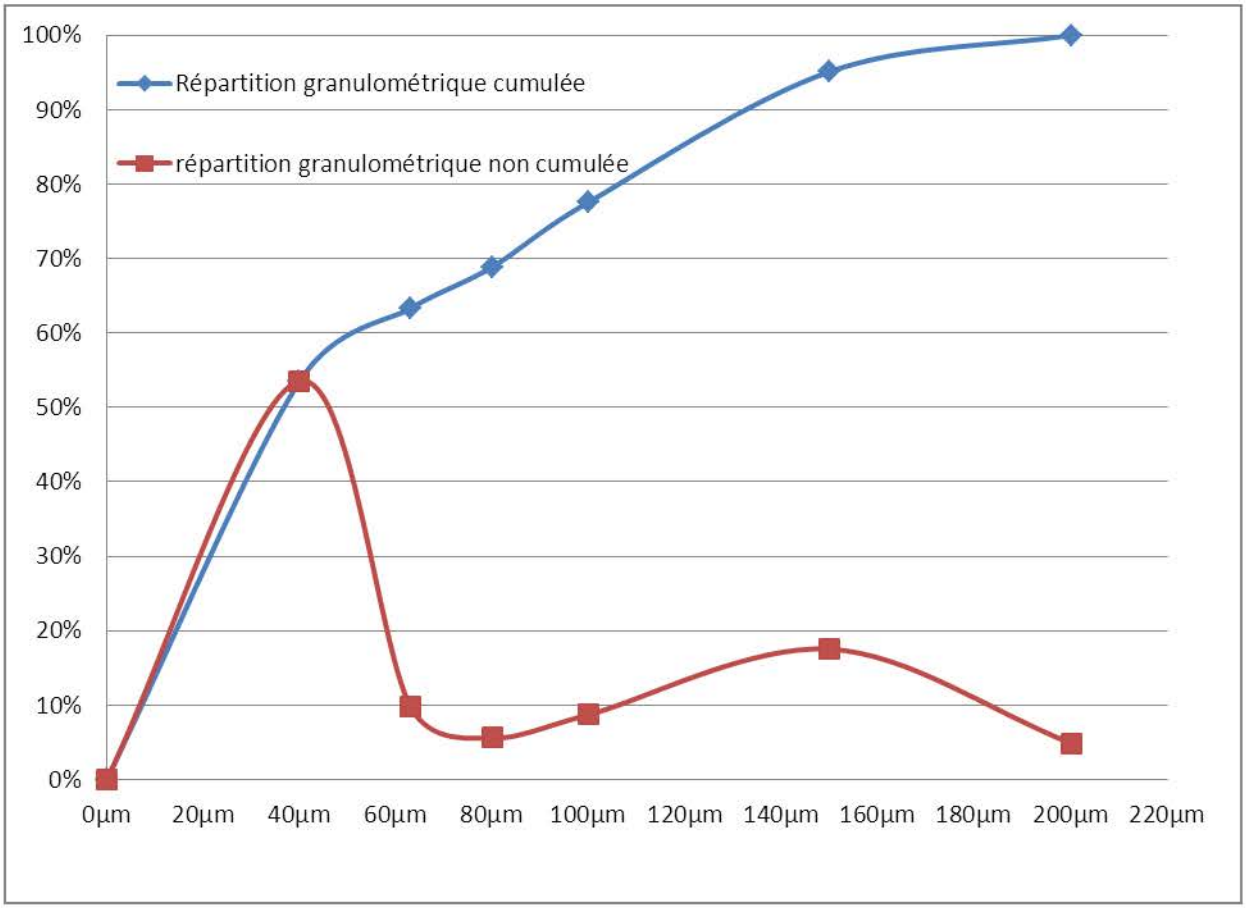
Ref échantillon	: TCK CO1-200µm
IMPUTATION	: DTRD 126
PROJET	: Flottation
Commentaires	:
Liquide	: Water (eau)
Agent dispersant	: None
Opérateur	: A. Duverger
Société	: AREVA NC SEPA
Lieu	: BESSINES/GARTEMPES
Date : 18/02/2011	Heure : 13:20:46
Index mesure	: 1631
Database name	: Granulog

Ultrasons	: 60 s
Obscuration	: 16 / 0.80 %
Diamètre à 10%	: 3.35 µm
Diamètre à 50%	: 29.88 µm
Diamètre à 90%	: 173.48 µm
Diamètre moyen Fraunhofer	: 60.36 µm
Densité/Facteur	----------
Surface spécifique	----------
Dilution automatique	: Non / Non
Mesure/Rinç.	: 45s/45s/4
Nom SOP	: Minerai < 1mm



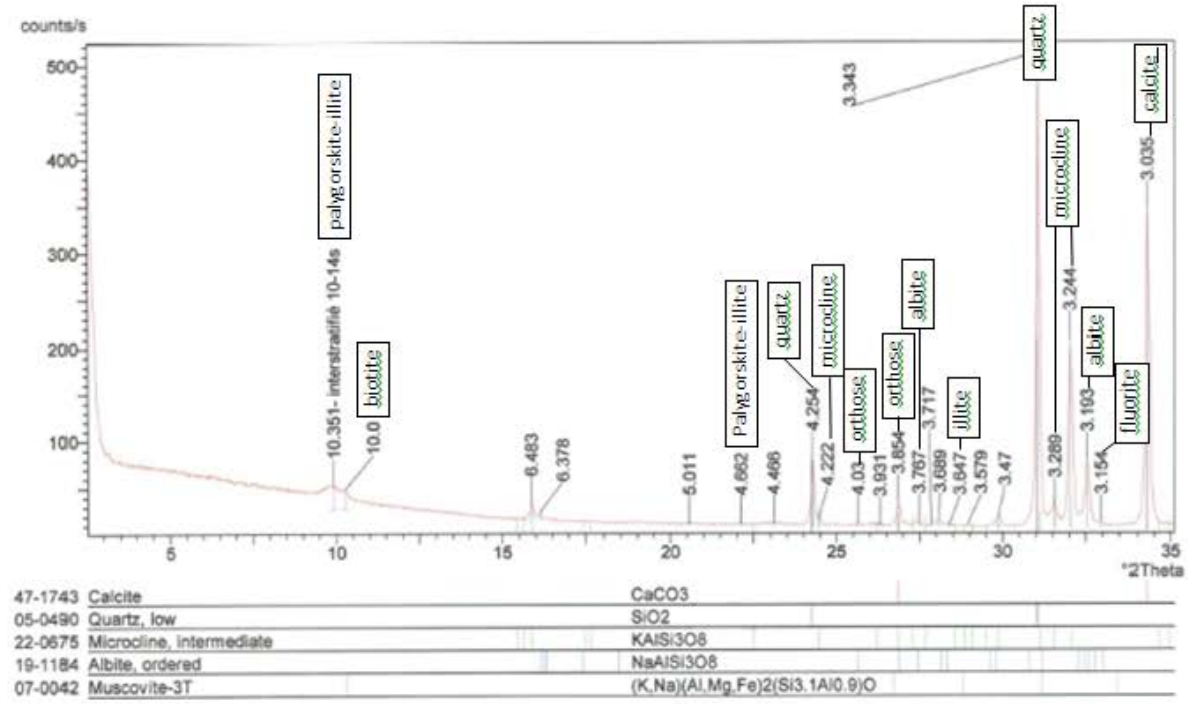
N° série : 3511 | Ref : 2,r234,m209,68A0000/6,00/1631/m90,9,10,10,1Fh,20,10,10,Bb/Q-,0,0,0,0/600,0,15,g10,0,16,10,1,10,P7200,27,80,P29,0/V 9,26/635

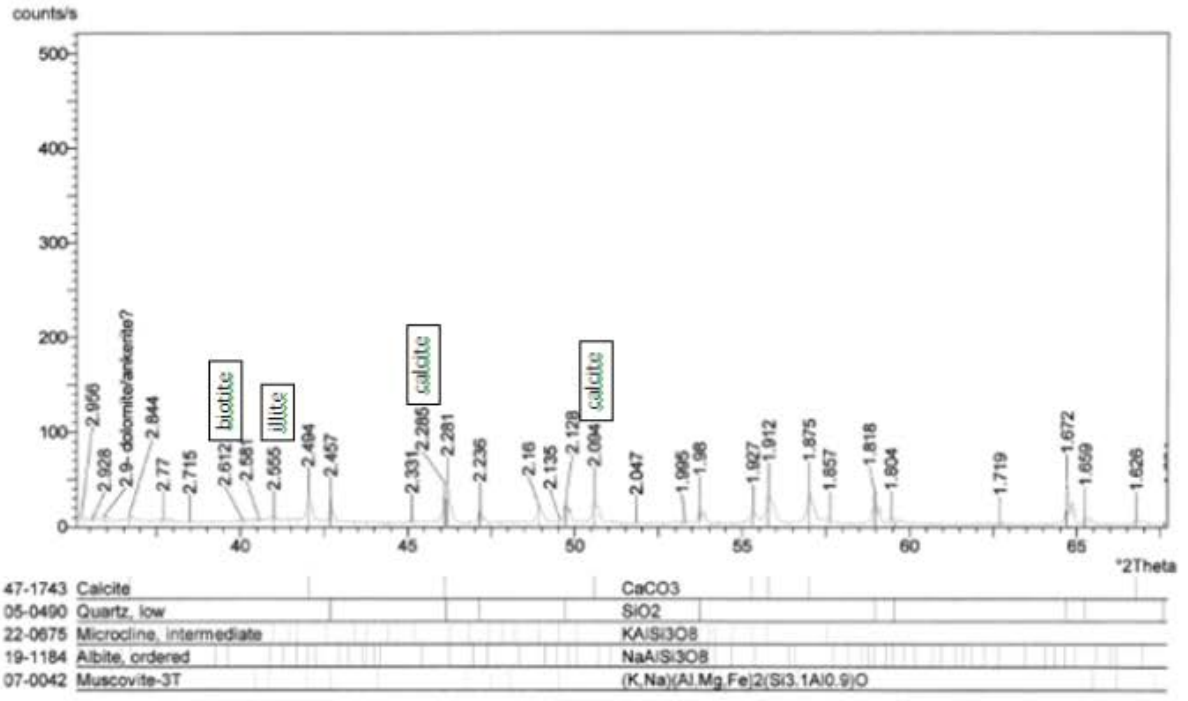
Distribution granulométrique de l'échantillon de minerai de Trekkopje, conglomérat calcrète-gypscrète, CG1-200µm.



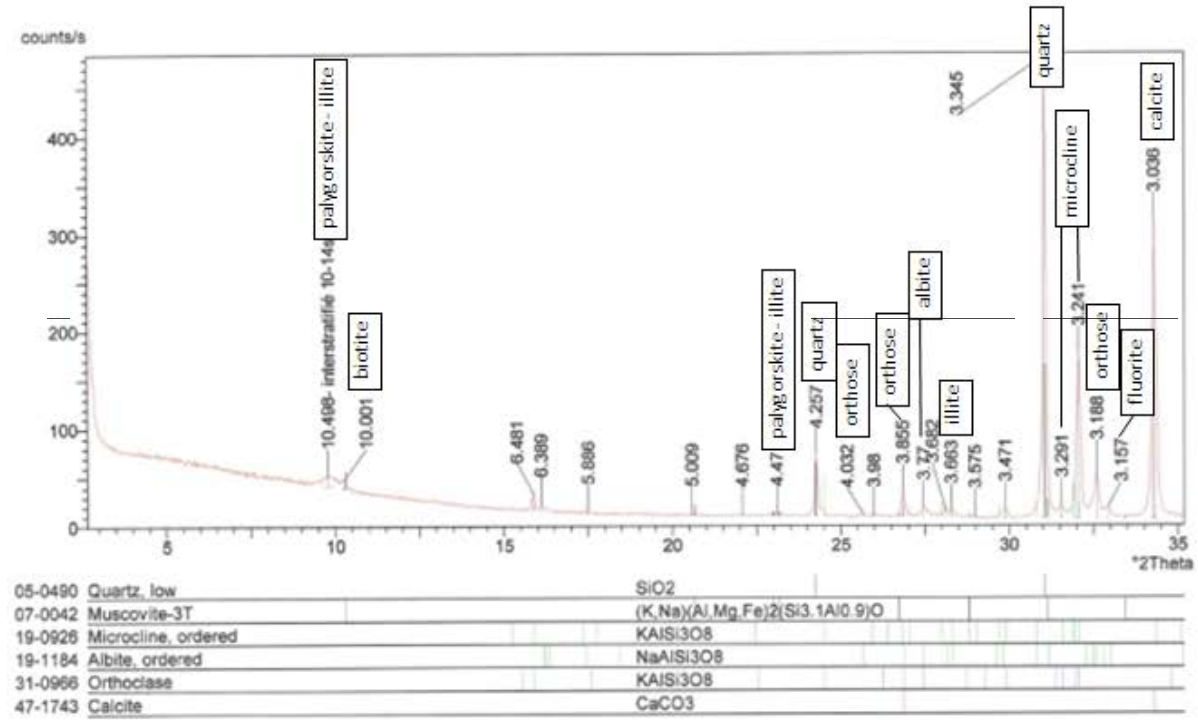
ANNEXE 2 – DIFFRACTOGRAMMES X DU MINERAI DE TREKKOPJE, CALCRETE, ECHANTILLONS CO1-1MM, CO1-500µM, CO1-200µM

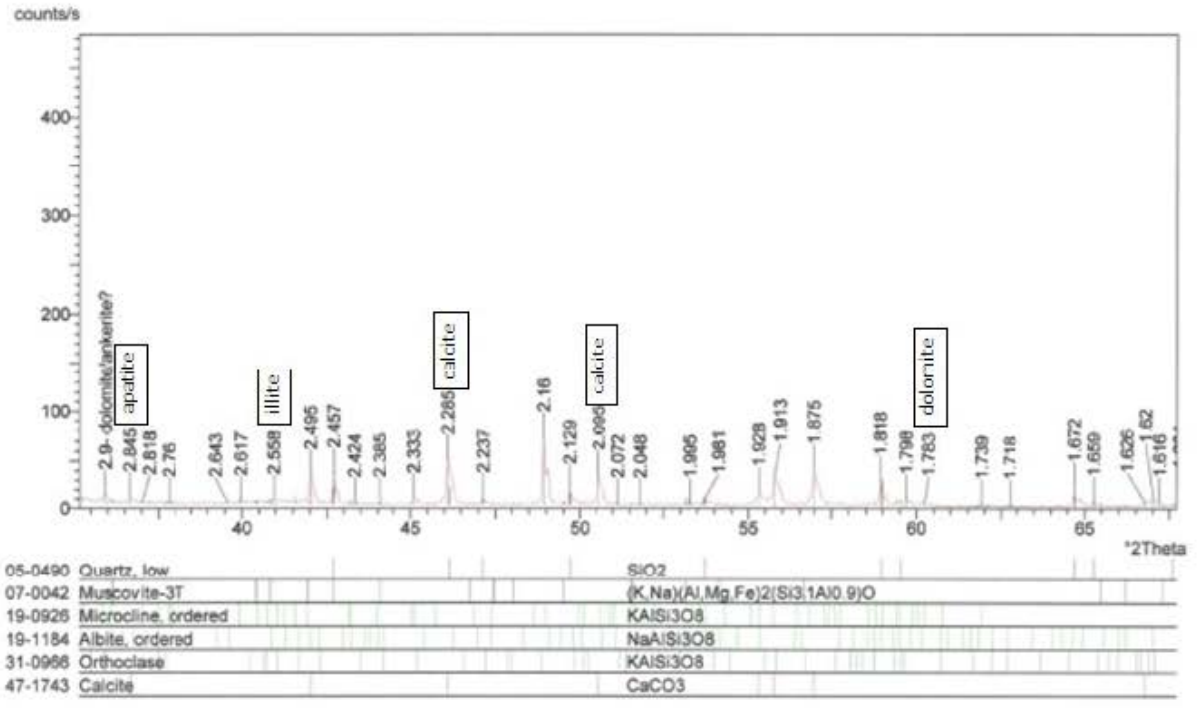
Diffractogrammes du minerai de Trekkopje, faciès calcrete, CO1-1mm



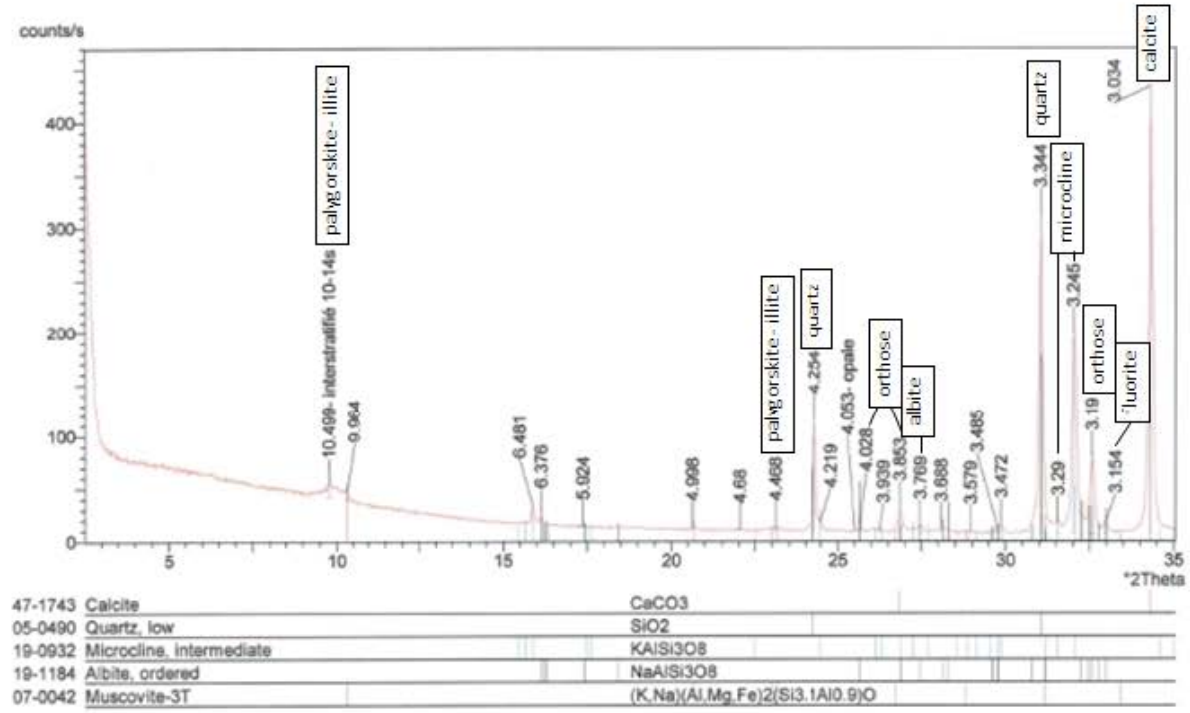


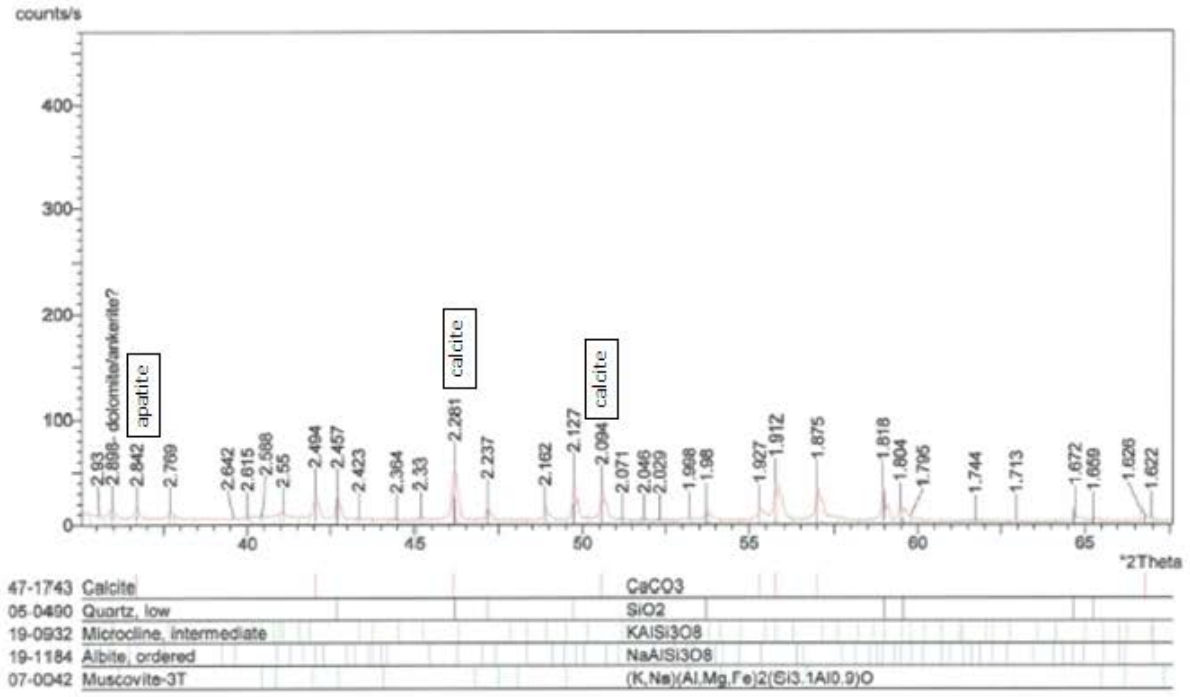
Diffractogrammes du minerai de Trekkopje, faciès calcrete, CO1-500µm





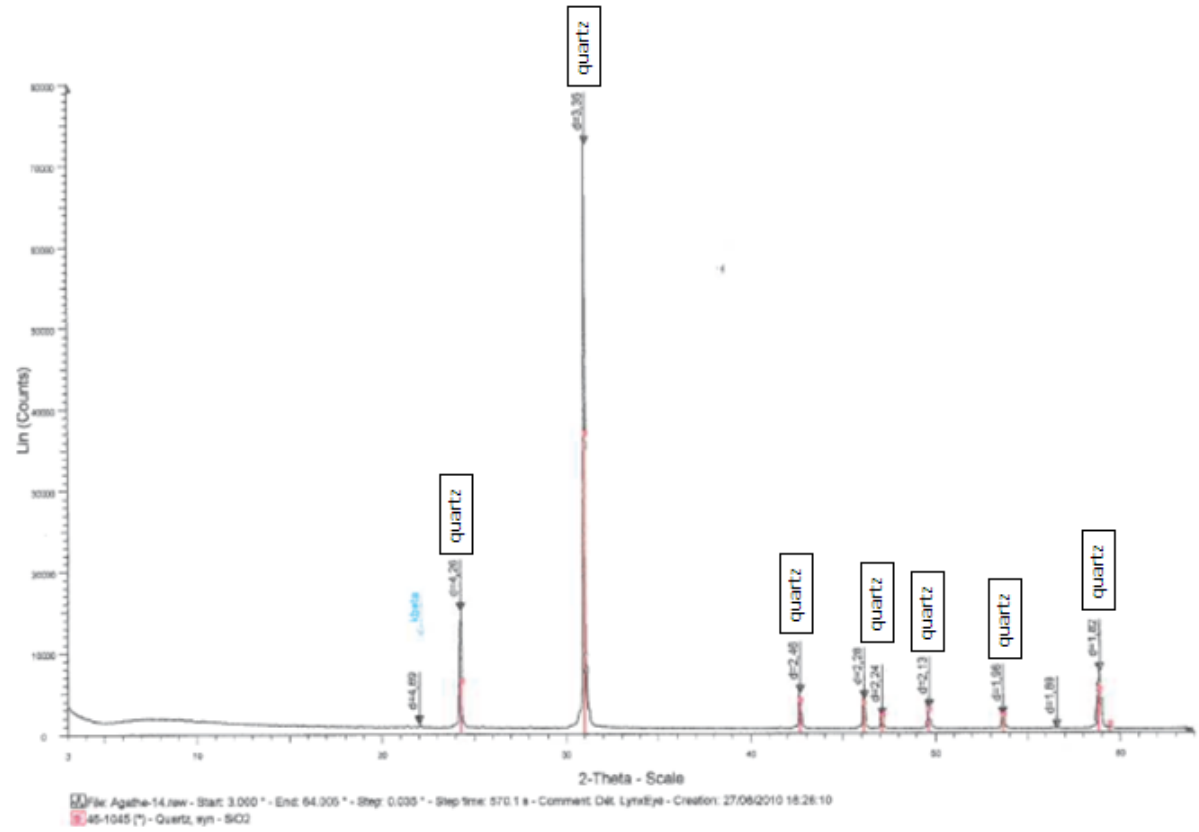
Diffractogrammes du minerai de Trekkopje, faciès calcrete, CO1-200µm



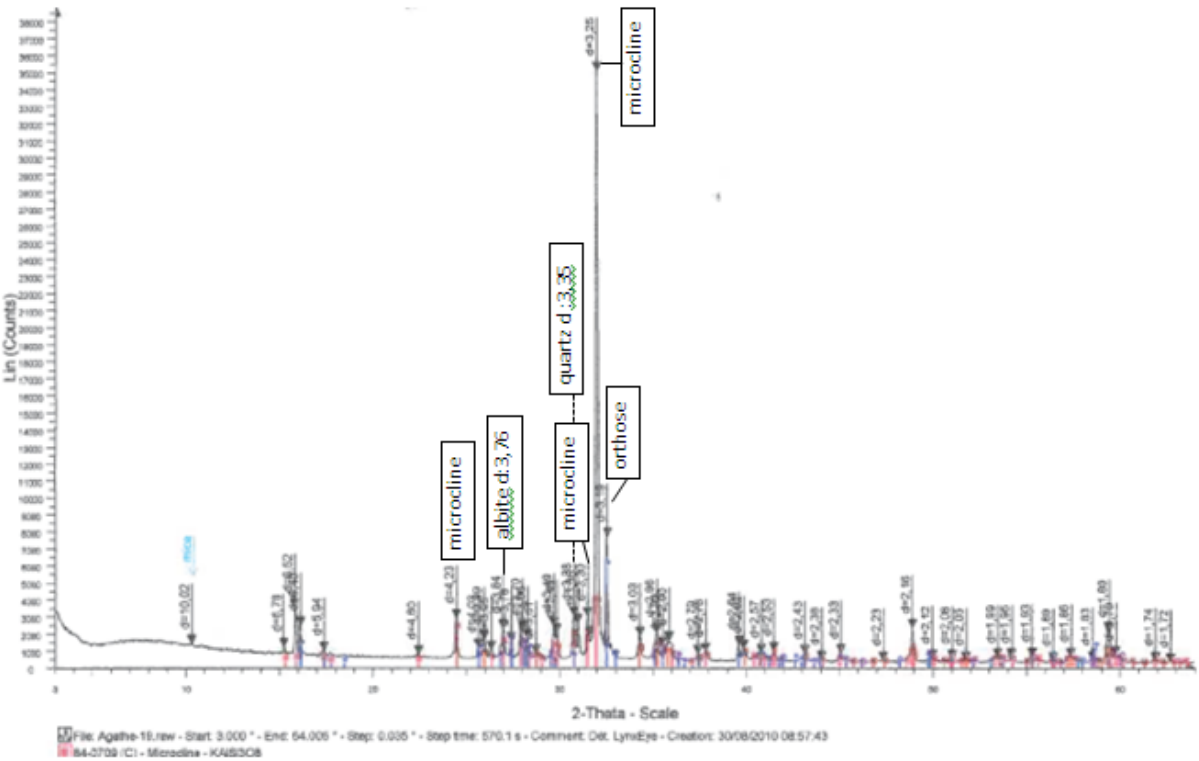


ANNEXE 3 – DIFFRACTOGRAMMES X DES MINERAUX PURS

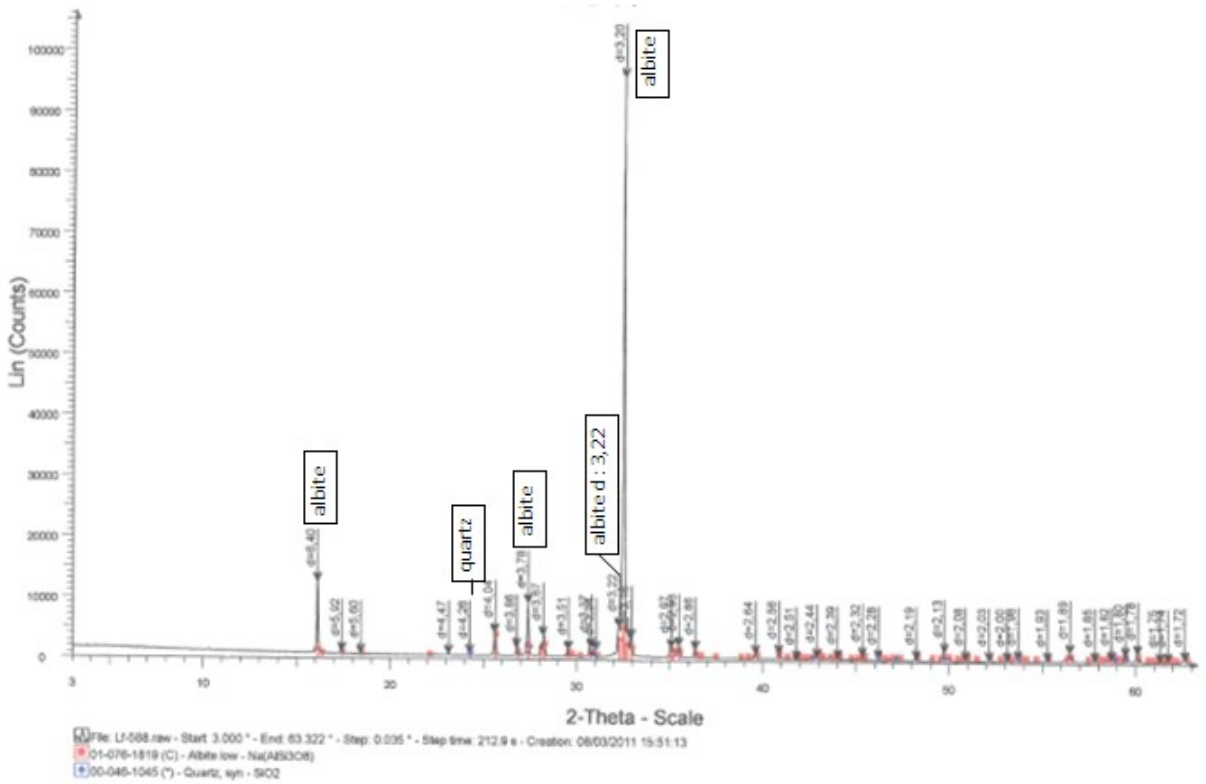
Diffractogramme X du quartz



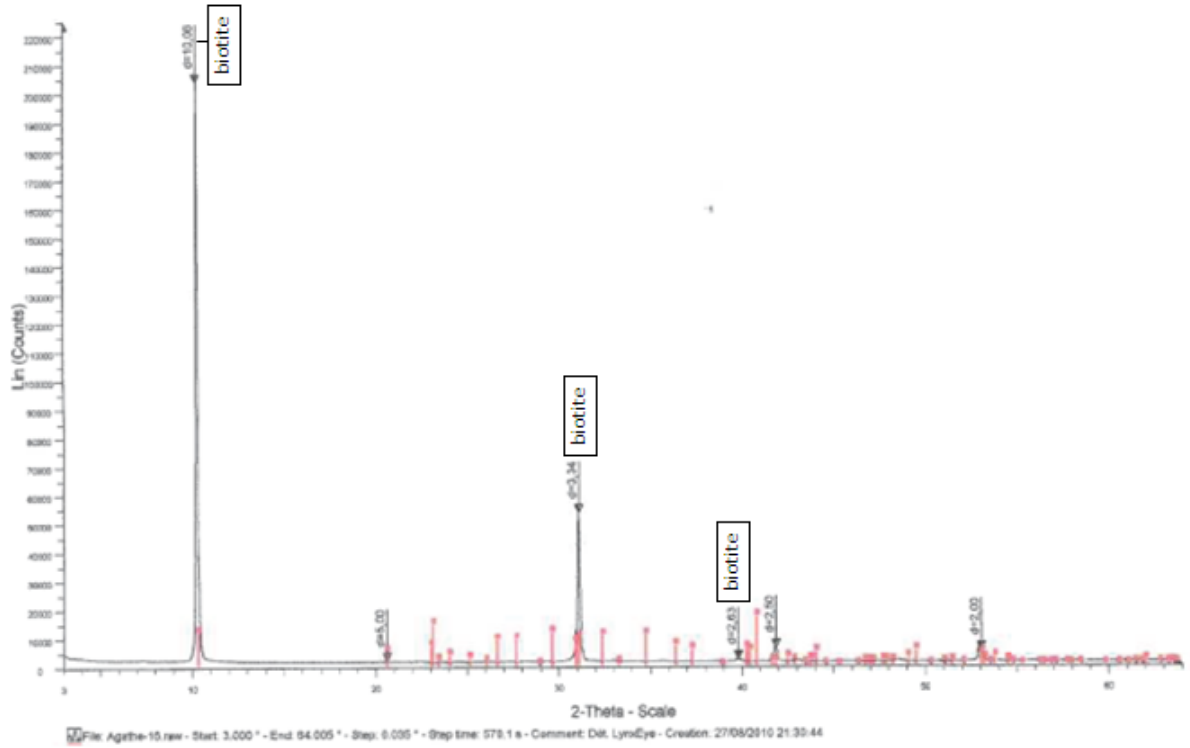
Diffractogramme X du feldspath K (microcline-orthose)



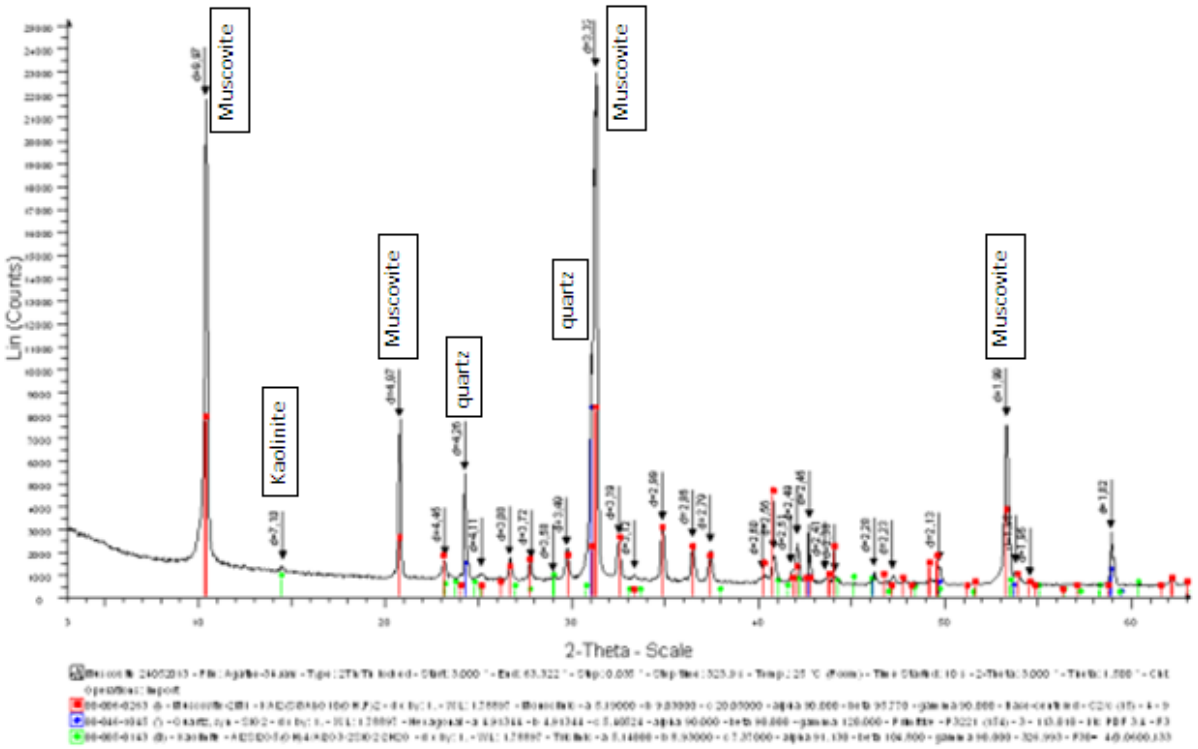
Diffractogramme X de l'albite



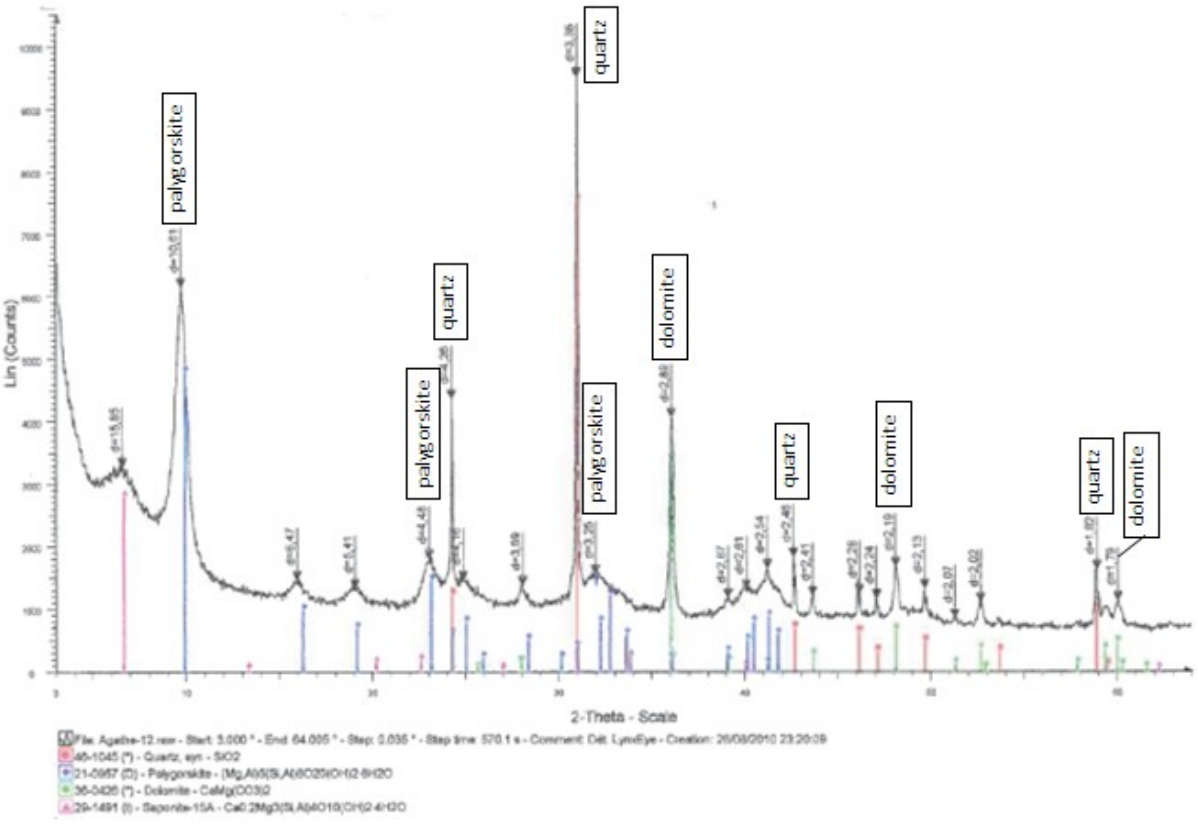
Diffractogramme X de la biotite



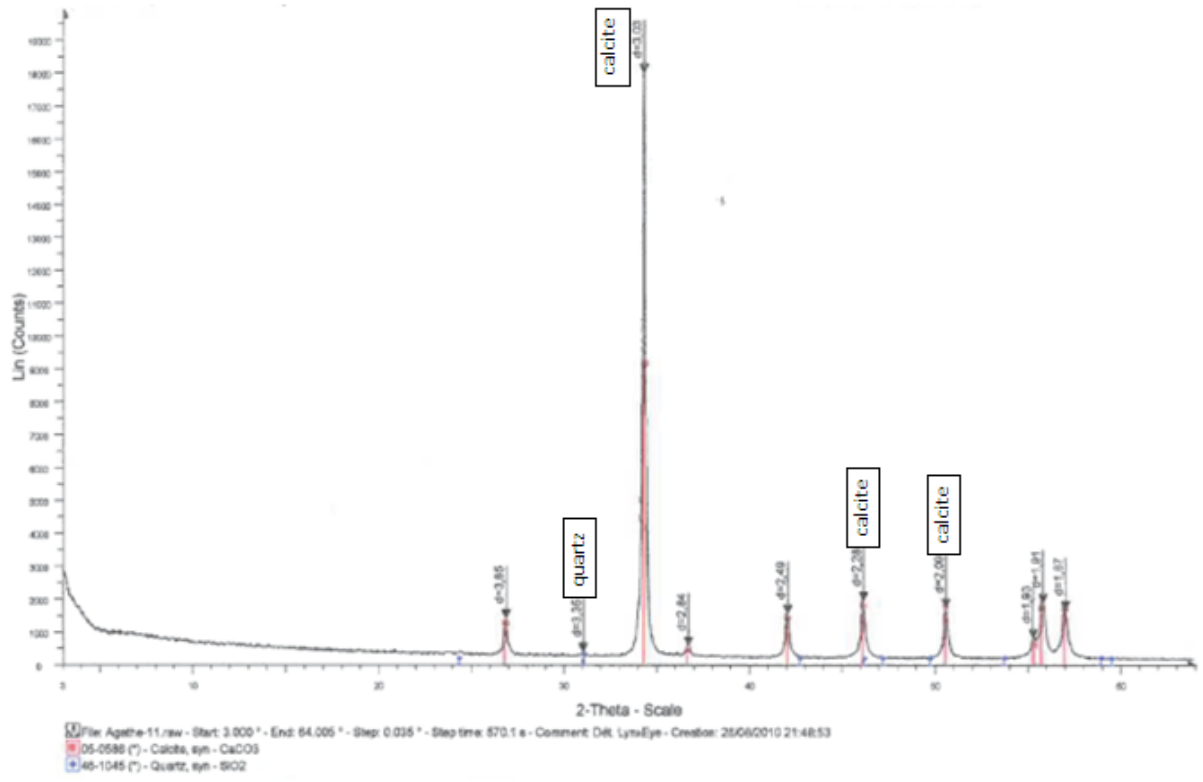
Diffractogramme X de la muscovite



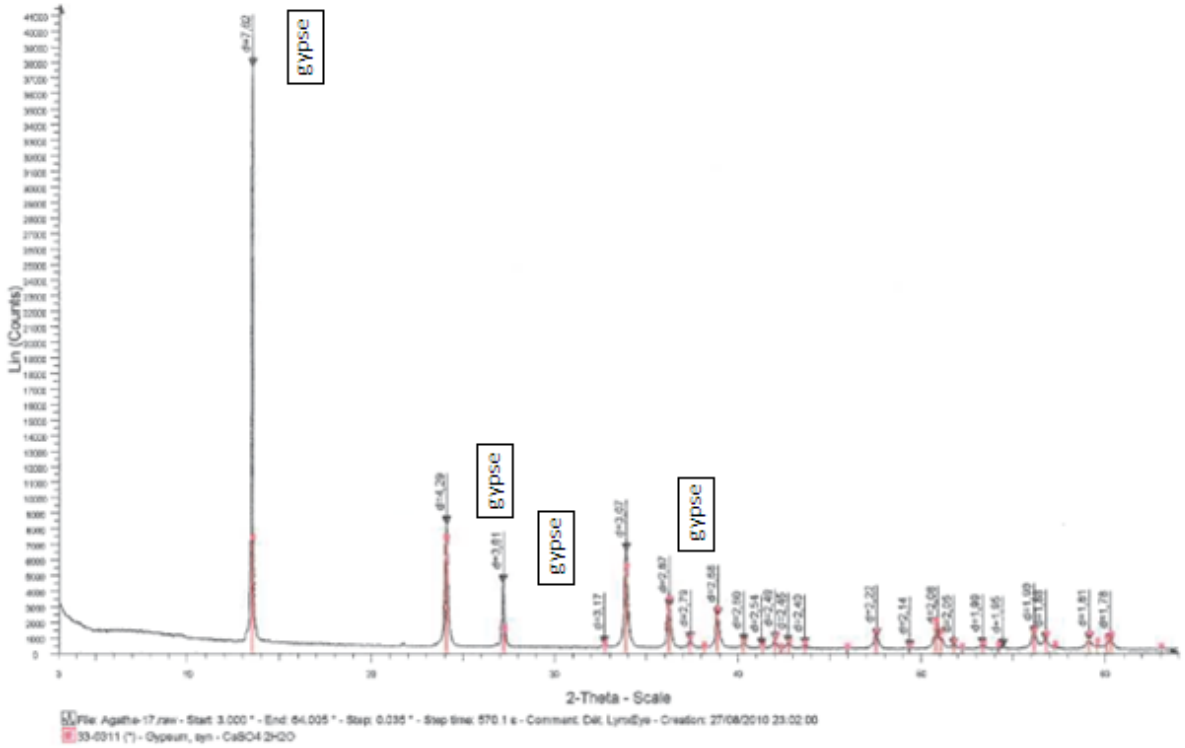
Diffractogramme X de la palygorskite



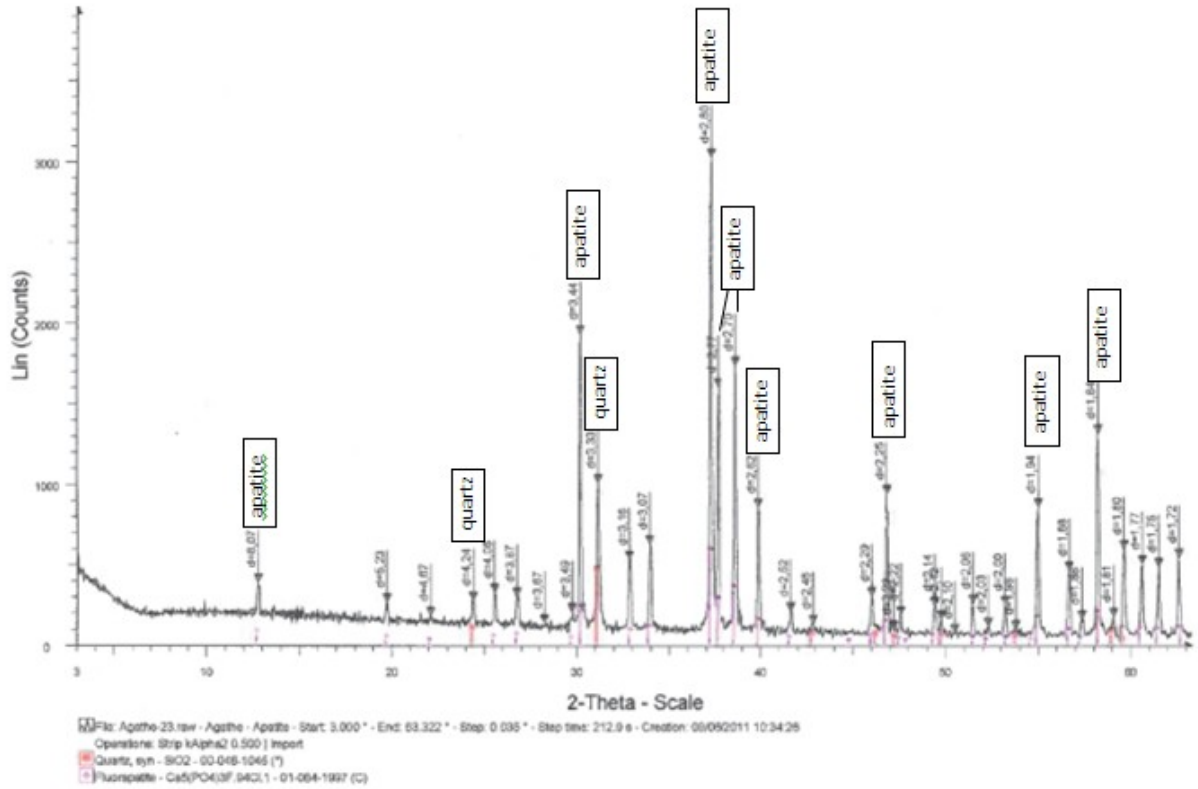
Diffractogramme X de la calcite



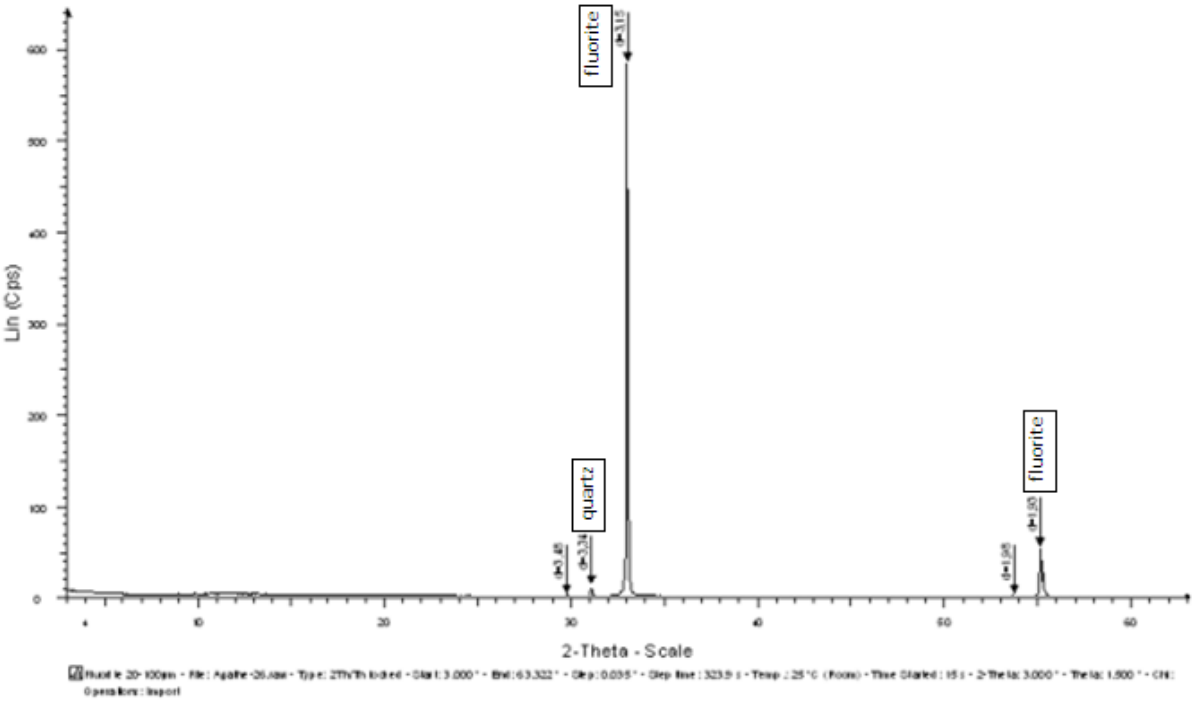
Diffractogramme X du gypse



Diffractogramme X de la carbonato-fluoro apatite



Diffractogramme X de la fluorite



ANNEXE 4 – BANDES DE VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES MINERAUX PURS

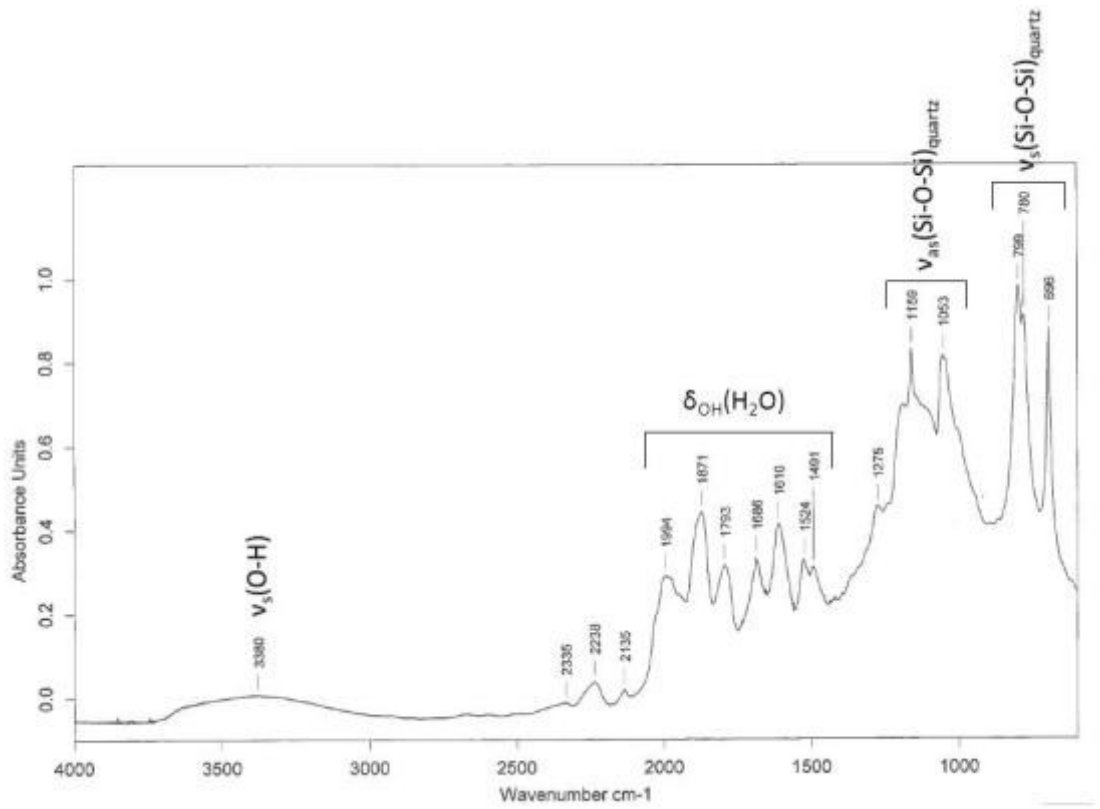
minéral	vibration/déformation groupe moléculaire	bandes	dénomination	références
quartz	Si-O-Si vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1159 ; 1053	(vas Si-O-Si)	Van des Marel et Farmer p 365
	Si-O-Si vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : **798-778**; 696	vs Si-O-Si	
	O-Si-O vibration de flexion	400-550 cm-1 : 519	ϒO-Si-O	
	O-H vibration d'élongation	3500 cm-1	vsO-H	
	déformation OH	2000-1500 cm-1	δOH(H2O)	
Bandes caractéristiques du quartz		1159 ; 1082 ; 1053; **798-778** ; 696 ; 519		
biotite	(Fe2+, Al)--O-H vibration d'élongation	**3590** cm-1 : 3597	ν((Fe^{2+}, Al)--O-H)	Van des Marel p 57
	(Fe2+, Mg)--O-H vibration d'élongation	3650 cm-1 : 3645	ν((Fe^{2+}, Mg)--O-H)	
	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1059 (s.) ; 982(s.) (large)	vas(Si-O-Al)	
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 682; 708 (s.) (large)	vs(Si-O-Al)	
	Si-O-(Mg, Al) vibration d'élongation symétrique	800 (épaulement)	vs(Si-O-(Mg,Al))	
Bandes caractéristiques de la biotite		3665 ; 3650; **3590**; 3548; 1162; 1108; 1059; **1000**; 967; 800; 751; 719; 676; 646; 612; 520; 486; 478; **462**; 449; 427		
orthose	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1125; 1042; 1005	vas(Si-O-Al)	Van der Marel
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 773; 649	vs(Si-O-Al)	
Bandes caractéristique de l'orthose		1158; 1042; 1005; 773; 649		
albite	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1150; 1096; 1036; 995	vas(Si-O-Al)	Van derMarel
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 786; 760; 744; 650	vs(Si-O-Al)	
bandes caractéristiques de l'albite		**1150; 1096; 1036; 995**; 786; 760; 744; 650 ; **594**		
microcline	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1140; 1092; 1053; 1012	vas(Si-O-Al)	Van derMarel
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 770; 730; 648; 609	vs(Si-O-Al)	
bandes caractéristiques du microcline		1140; 1092; 1053; 1012 ; 770; 730; 648; 609		
muscovite	Al--O-H vibration d'élongation	**3624** cm-1	ν(Al—O-H)	Van der Marel p117
	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1162; 1117; 1068; **1023; 988**	vas(Si-O-Al)	
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 531	vs(Si-O-Al)	
bandes caractéristiques de la muscovite		**3624;** 1162; 1117; 1068; **1023;** 988; **531; 477**		

minéral	vibration/déformation groupe moléculaire	bandes	dénomination	références
séricite	Al--O-H vibration d'élongation	**3624** cm-1	ν(Al--O-H)	Van der Marel p117
	Si-O-Al vibration d'élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1162; 1117; 1068; **1023; 988**	νas(Si-O-Al)	
	Si-O-Al vibration d'élongation symétrique	550-850 cm-1 : 531	νs(Si-O-Al)	
bandes caractéristiques de la séricite		**3624;** 1162; 1117; 1068; **1023;** 988; 932; **531; 477**		
palygorskite	O-H vibration d'élongation (H_2O liquide)	3455; 1645	$\nu(O-H)_l$	Van der Marel p33
	O-H vibration d'élongation(H_2O vapeur)	3756; 1595	$\nu(O-H)_v$	Van der Marel p33
	H_2O étroitement lié à la surface du minéral en monocouche	3200-3250		Van der Marel p33
	H_2O très étroitement lié à la surface du minéral en monocouche	1650-1685		Van der Marel p33
	Si-O-(Al,Mg,Fe) vibration élongation antisymétrique	950-1200 cm-1 : 1190; 1120; 1090; 1037; 987; 910	νs(Si-O-(Al,Mg,Fe))	Van der Marel p188
	Si-O-(Al,Mg,Fe) vibration élongation symétrique	450-850 cm-1 : 648; 513; 482	νs(Si-O-(Al,Mg,Fe))	Van der Marel p188
bandes caractéristiques de la palygorskite		3620; 3540; 3265;1190; 1120; 1090; 1037; 984;910; 648; 513; 482		
calcite	C-O vibrations d'élongation	1430;	ν3gEg(C-O)	FARMER p233
		1407;	ν3uEu(C-O)	FARMER p233
		872;	ν2uA2u(C-O)	FARMER p233
		712;	ν4uEu(C-O) ou ν4gEg(C-O)	FARMER p233
	δOH (H_2O) déformation -OH	3589: 3215;3177;1587	δOH (H_2O)	
bandes caractéristique de la calcite		1430; 875-848; 710-715		
gypse	S-O vibration d'élongation site de symétrie C2	1000;	ν1 (S-O)	FARMER p427
		1131 (Au); 1119; 1142	ν3 (S-O)	
		602 (Au) ; 674	ν4 (S-O)	
	H_2O vibration d'élongation	3546-3407	νH_2O	
	H_2O déformation	1686-1620	δH_2O	
bandes caractéristiques du gypse		3555; 1000; 1142-1131; 1119; 674-602; 1690		

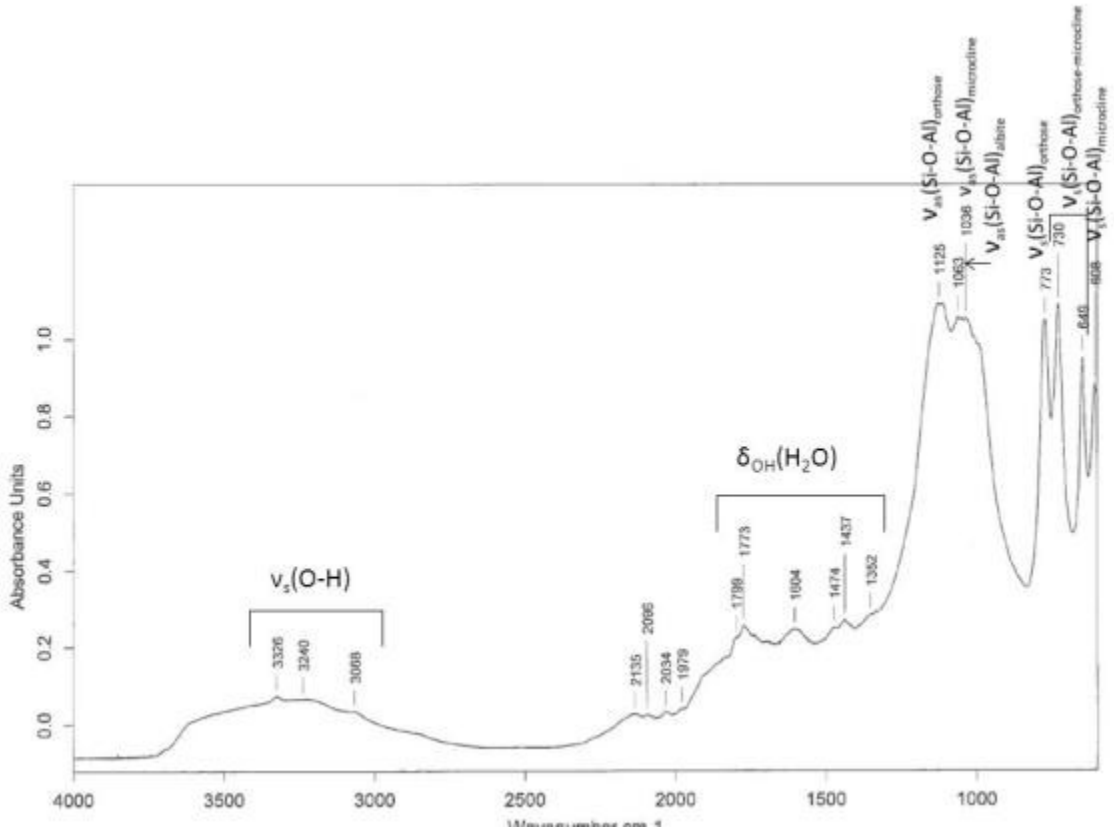
minéral	vibration/déformation groupe moléculaire	bandes	dénomination	références
fluorite	pas de bande spécifique du fait de la configuration du réseau cristallin			
Carbonato-fluoroapatite	P-O vibration d'élongation	1090;	$v3PO_4$	FARMER p396
		1021;	$v3PO_4$	Antonakos, A. et al., 2007,FTIR studies of synthetic and natural apatites
		960;	$v1PO_4$	
		930-655;	$v1PO_4$	
	C-O vibration d'élongation	1409-1558;	$v3CO_3$	
		864-893	$v2CO_3$	
		668-847	$v4CO_3$	
	O-H vibration d'élongation	3555;	vH_2O	
bandes caractéristique de la carbonato-fluoro apatite		3555; 1409-1558; 1021; 1090; 960; 930-655; 864-893; 668;847		

ANNEXE 5 - SPECTRES INFRAROUGE (DRIFT) DES MINERAUX PURS

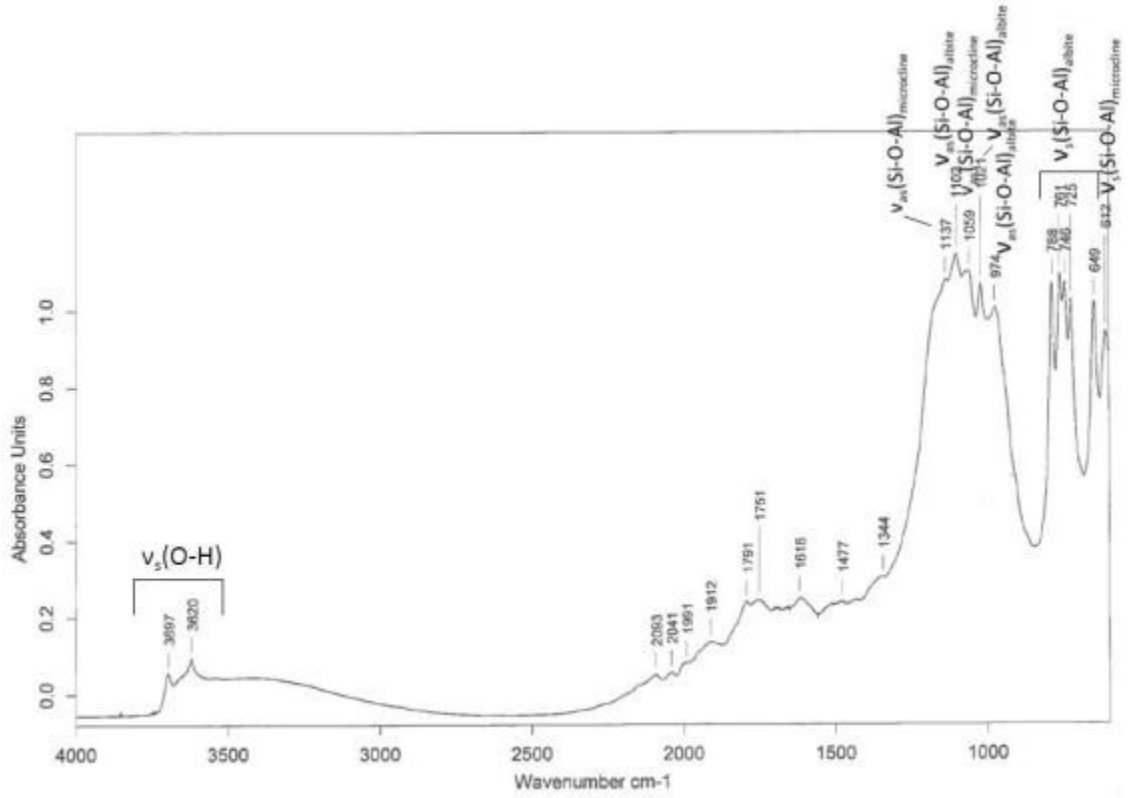
Spectre DRIFT du quartz



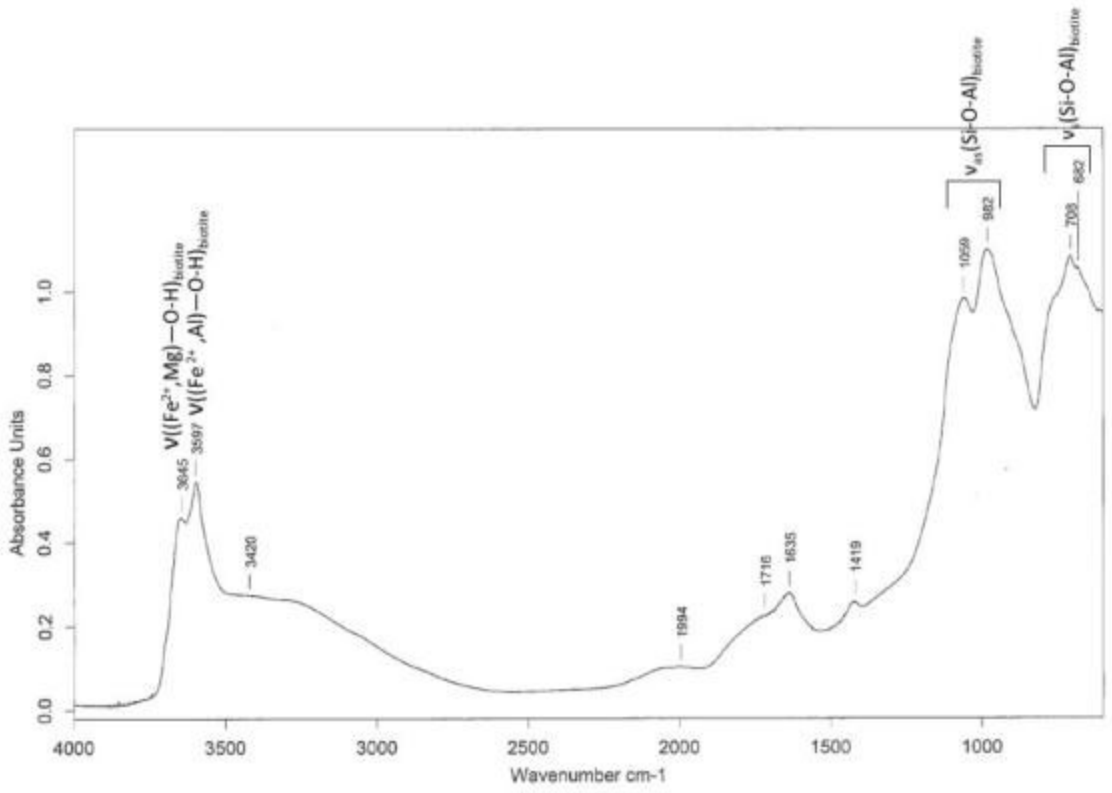
Spectre DRIFT du feldspath K (microcline-orthose)



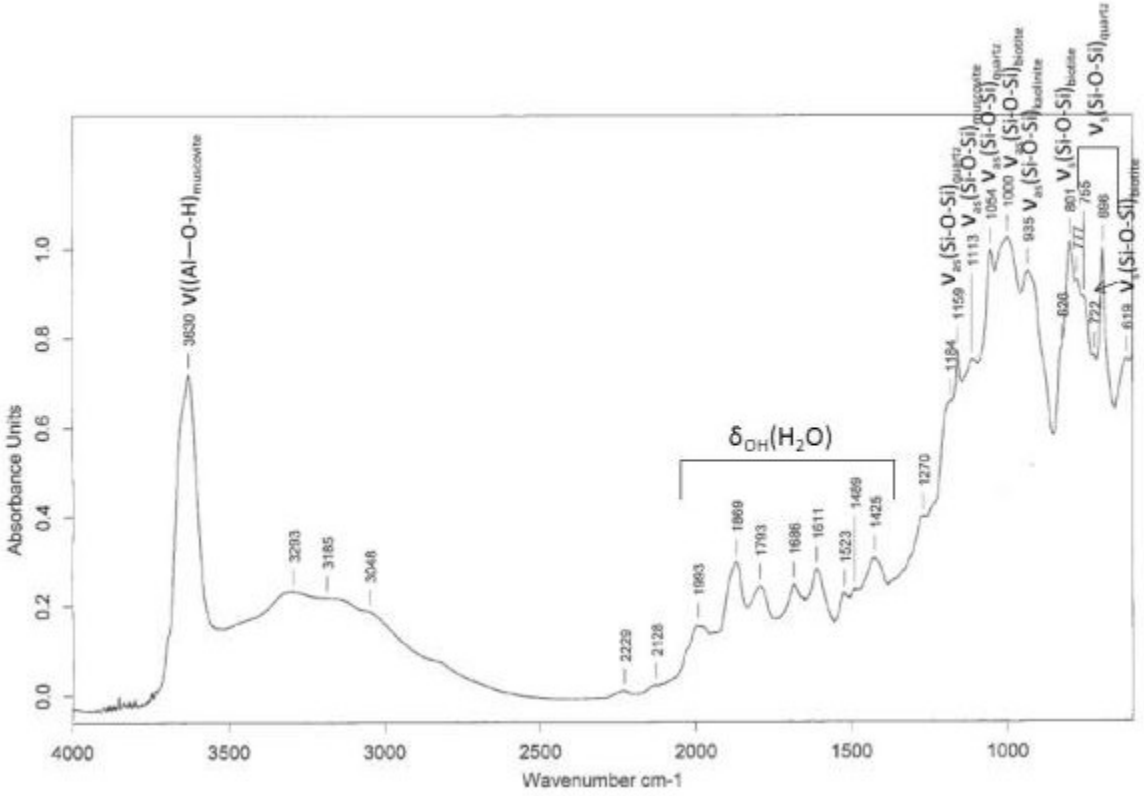
Spectre DRIFTde l'albite



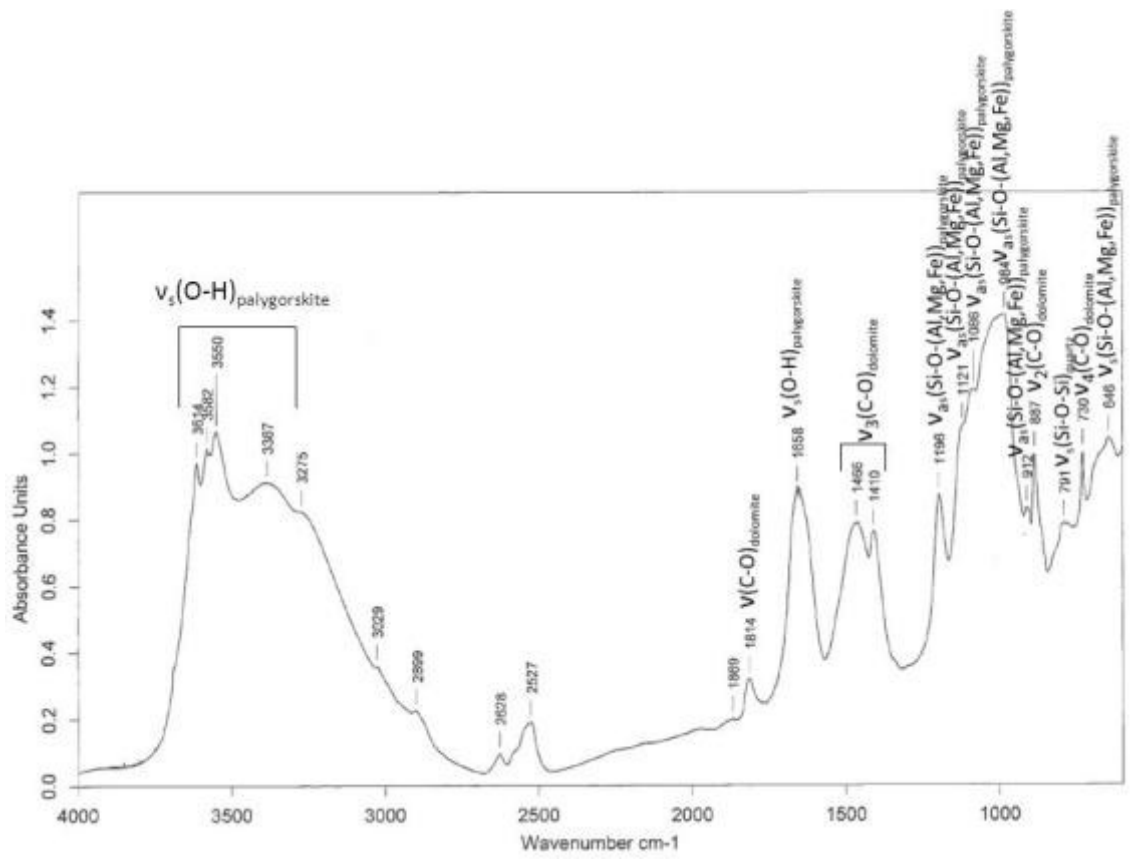
Spectre DRIFT de la biotite



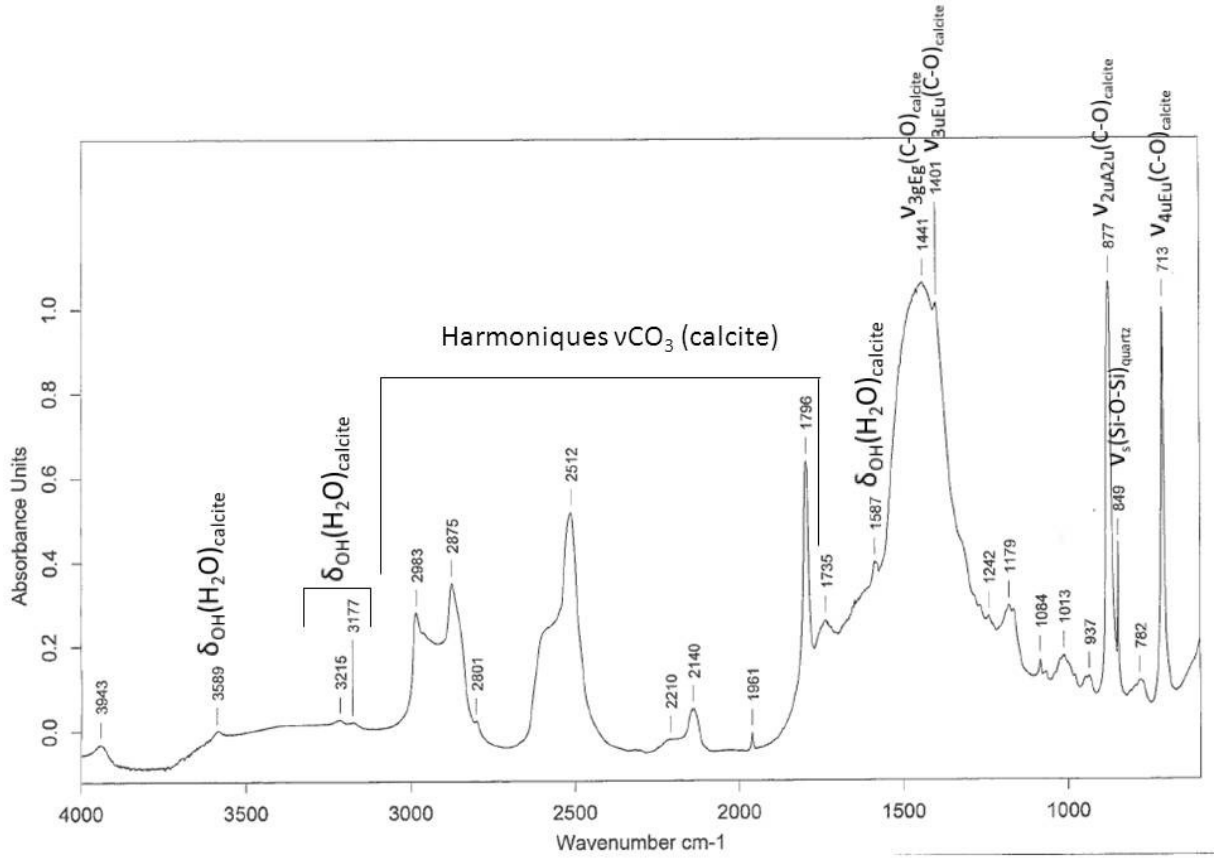
Spectre DRIFT de la muscovite



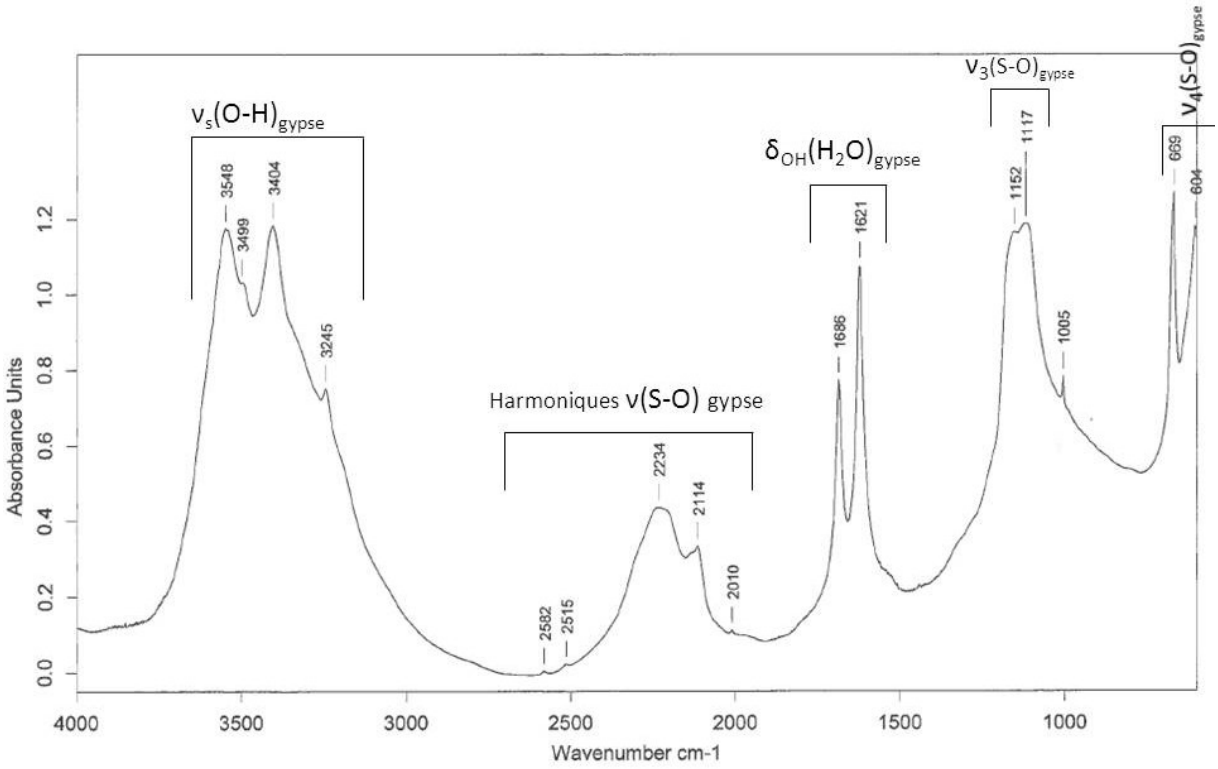
Spectre DRIFT de la palygorskite



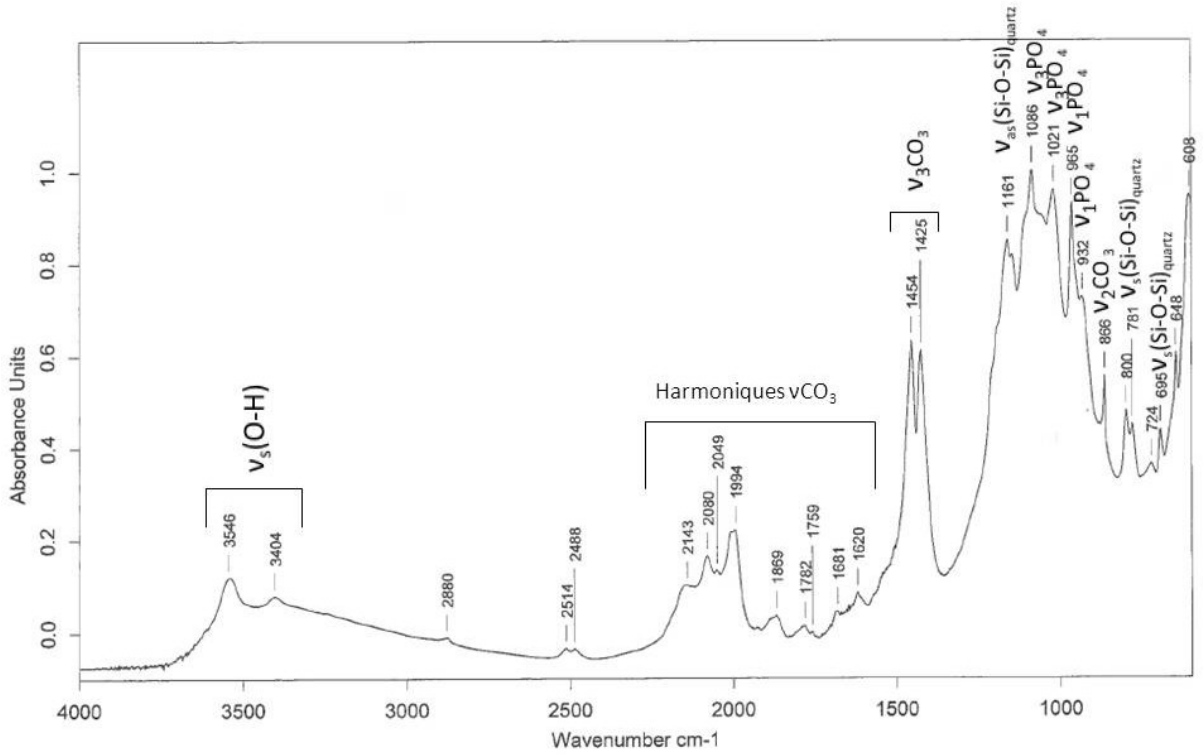
Spectre DRIFT de la calcite



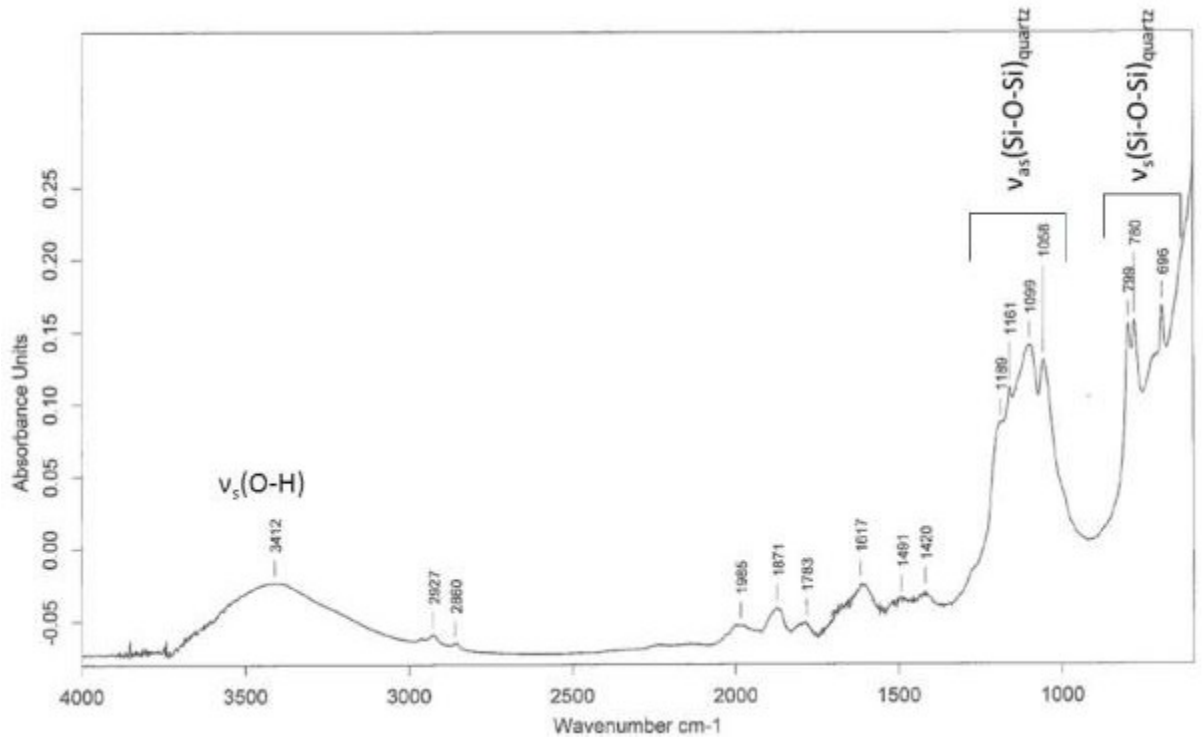
Spectre DRIFT du gypse



Spectre DRIFT de la carbonato-fluoroapatite



Spectre DRIFT de la fluorite



ANNEXE 6 – ANALYSES ICP-MS ET ICP-AES DES MINERAUX PURS

Analyse ICP-MS et ICP-AES des silicates (minéraux purs)

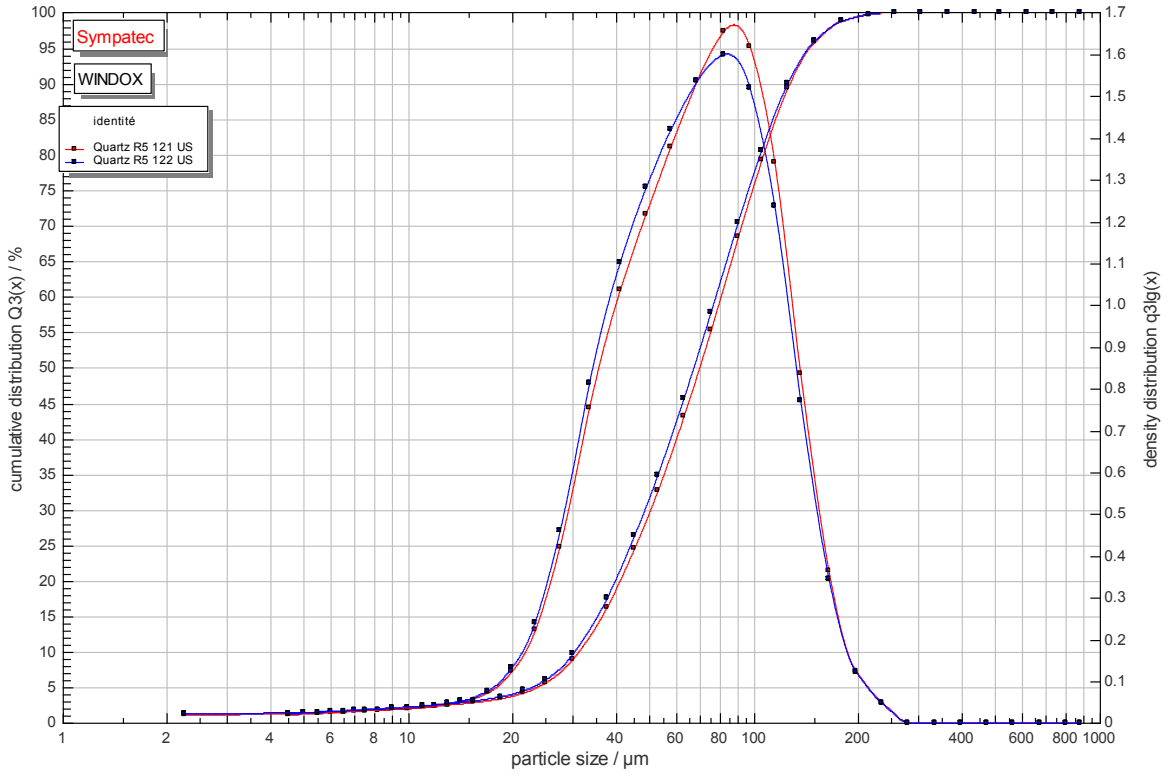
Oxide components	Quartz (%)	Microcline-orthose (%)	Albite (%)	Biotite (%)	Muscovite (%)	Palygorskite (%)
SiO_2	98.63	63.59	68.10	34.78	60.37	53.92
Al_2O_3	0.09	18.41	19.05	19.21	23.80	6.83
Fe_2O_3	0.07	0.34	0.10	26.47	3.71	5.10
MgO	0.02	0.09	0.09	4.71	0.17	9.20
CaO	0.04	-	0.66	0.22	0.09	0.41
Na_2O	-	0.95	10.94	0.21	0.34	0.05
K_2O	0.04	15.11	0.22	8.91	6.53	0.24
TiO_2	0.01	0.02	0.13	2.45	0.09	0.41
P_2O_5	-	-	0.27	0.28	0.08	-
Elemental components	Quartz (ppm)	Microcline-orthose (ppm)	Albite (ppm)	Biotite (ppm)	Muscovite (ppm)	Palygorskite (ppm)
Ba	-	647	-	122	413	97
Ce	-	-	-	254	-	33
Cr	-	-	-	80	-	1076
La	-	-	-	118	-	-
Nb	-	-	-	236	-	-
Rb	-	464	-	2076	483	27
Sn	-	-	-	-	1194	-
Sr	-	1520	103	-	27	26
Th	-	-	-	102	-	-
Zn	-	44	-	1172	103	42
Zr	-	-	56	554	-	120
Total (%)	99.03	99.44	100.22	99.43	99.30	99.41

Analyse ICP-MS et ICP-AES des minéraux du calcium (minéraux purs)

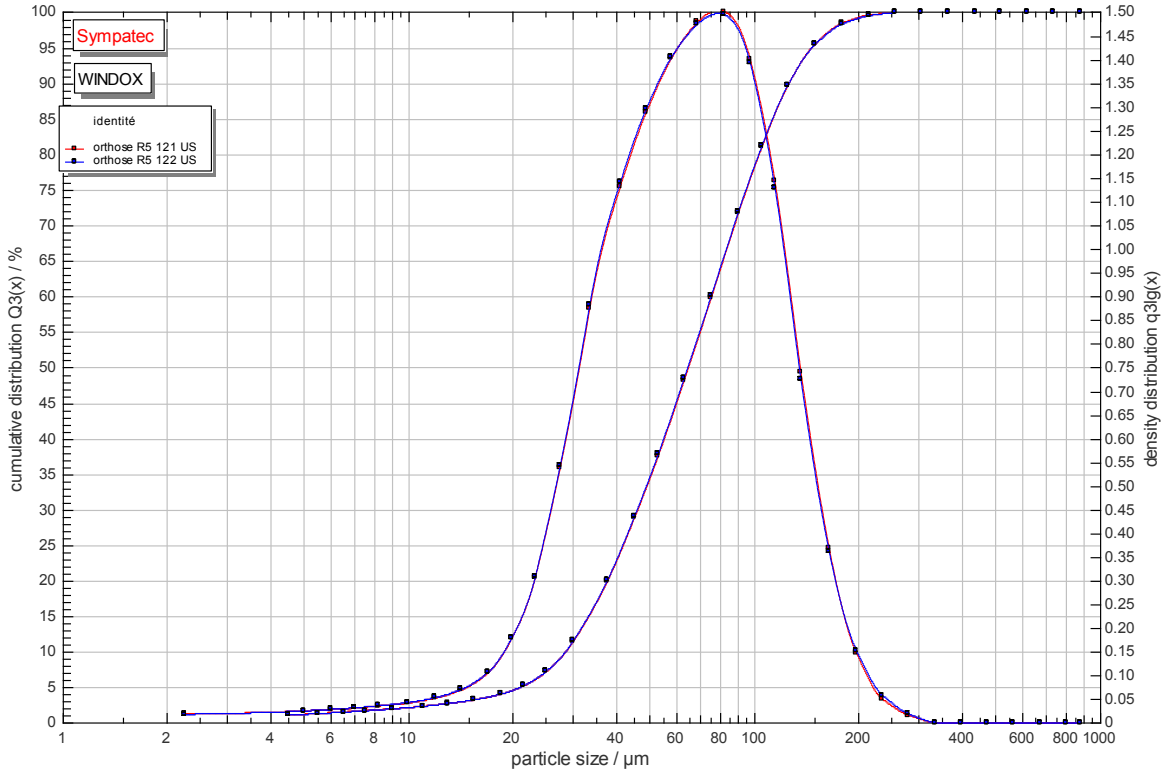
Oxide components	Calcite (%)	Carbonato-fluoro Apatite (%)	Gypse (%)	Fluorite (%)
SiO_2	-	11.27	-	1.50
Al_2O_3	0.06	0.03	-	0.06
Fe_2O_3	0.05	0.06	-	-
MgO	0.29	0.03	0.04	-
CaO	55.16	49.08	33.13	71.43
Na_2O	-	0.05	-	0.05
K_2O	0.02	0.02	0.02	-
TiO_2	-	-	-	0.02
P_2O_5	-	33.68	-	
Elemental components	**Calcite (ppm)**	**Apatite (ppm)**	**Gypse (ppm)**	**Fluorite (ppm)**
Ba	-	-	-	11
Ce	-	2402	-	-
Cr	-	-	-	20
La	-	1102	-	-
Nb	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-
Sr	101	519	223	25
Th	-	1395	-	-
Zn	-	-	-	15
Zr	-	-	-	-
Total (%)	99.03	95.15	33.18	

ANNEXE 7 – GRANULOMETRIE DES MINERAUX PURS (-100+20 µm)

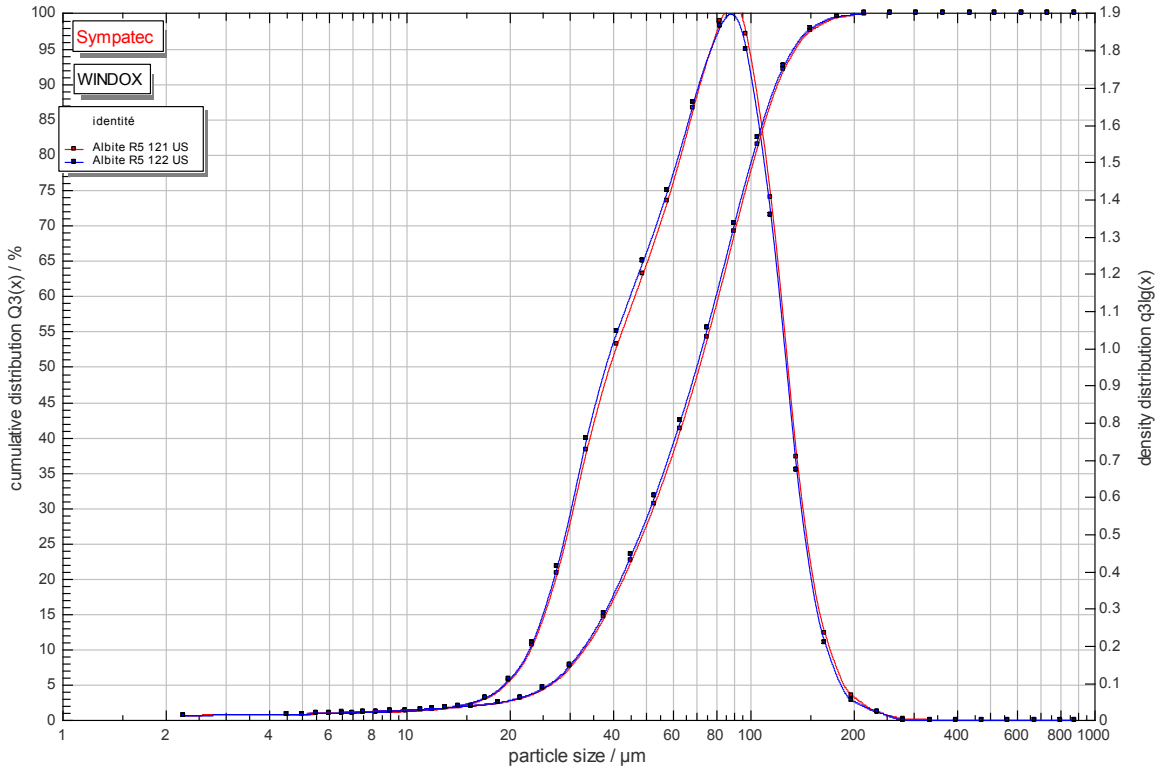
Répartition granulométrique du quartz (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons (granulomètre laser HELOS BF)



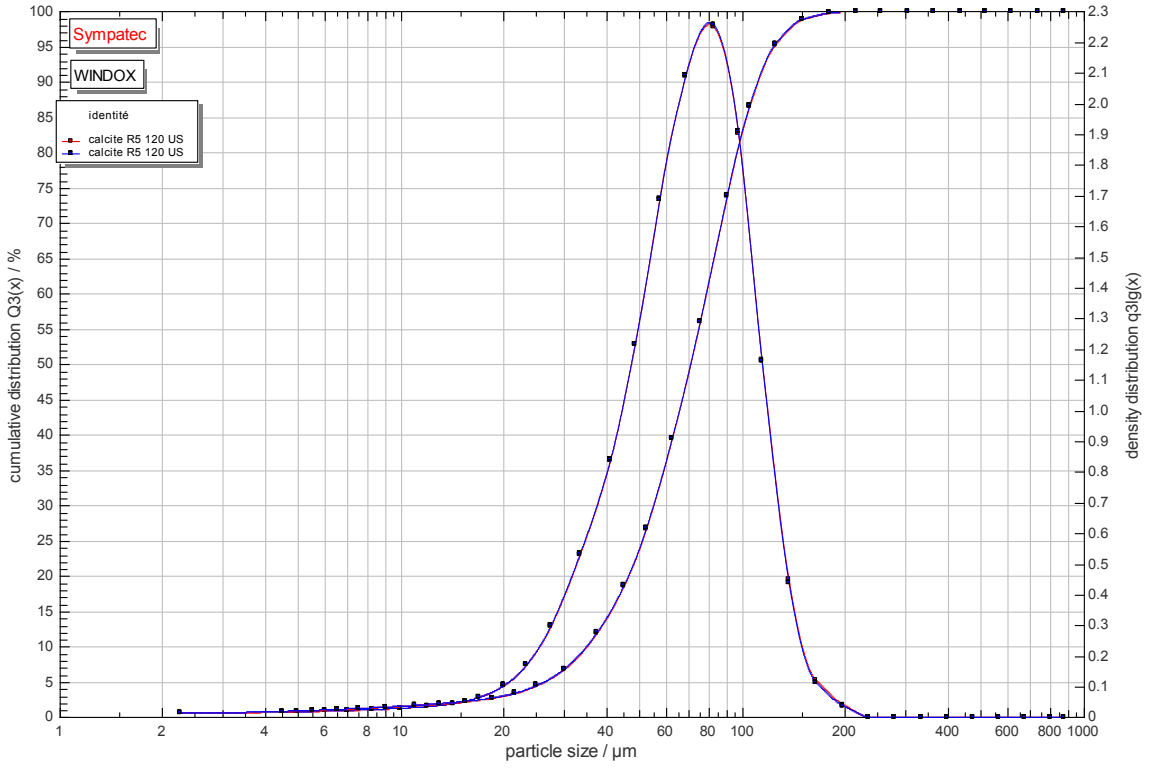
Répartition granulométrique de la microcline-orthose (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons (granulomètre laser HELOS BF)



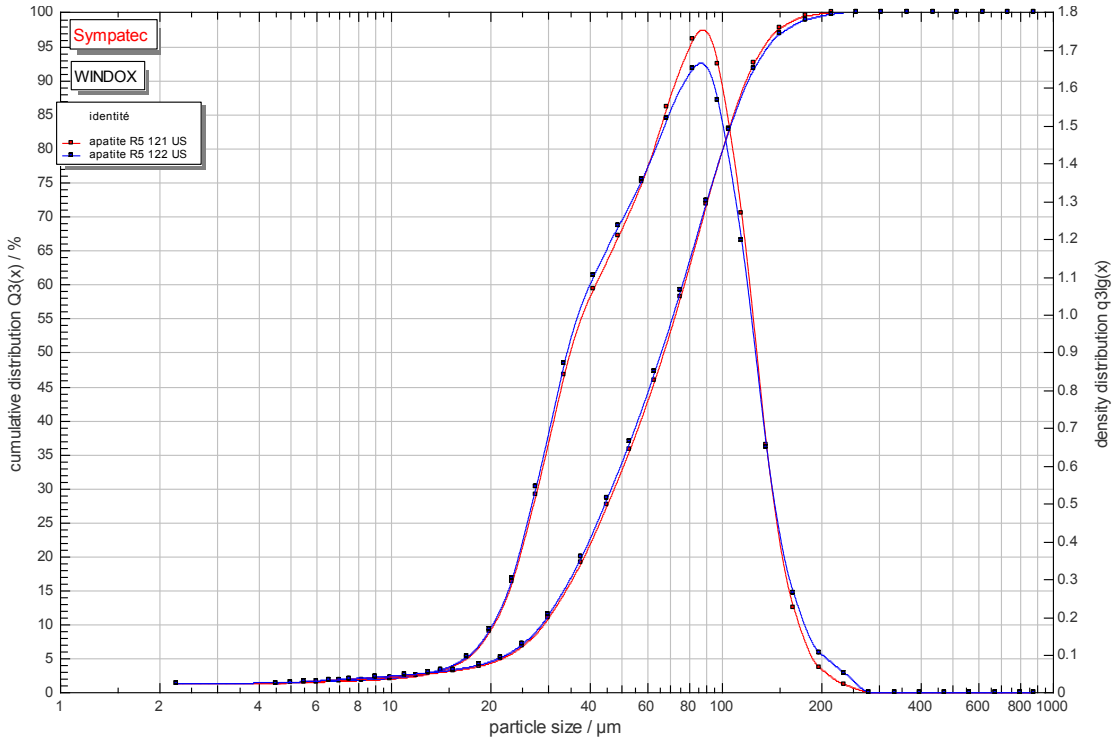
Répartition granulométrique de l'albite (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons.



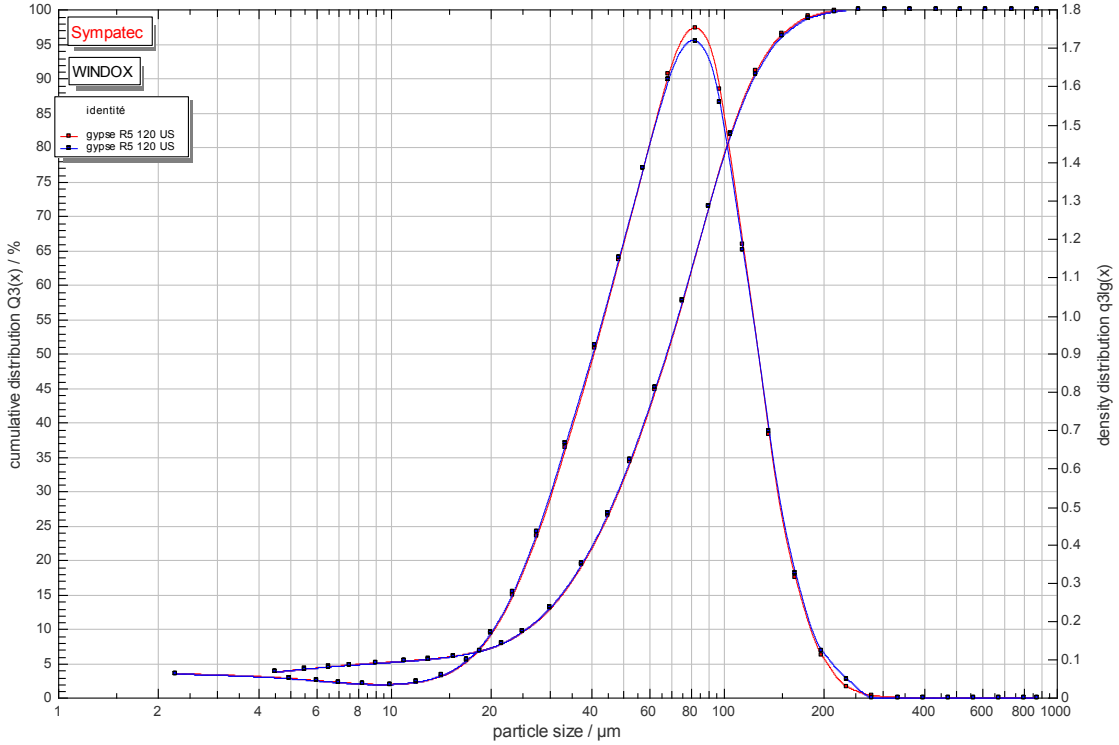
Répartition granulométrique de la calcite (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons (granulomètre laser HELOS BF)



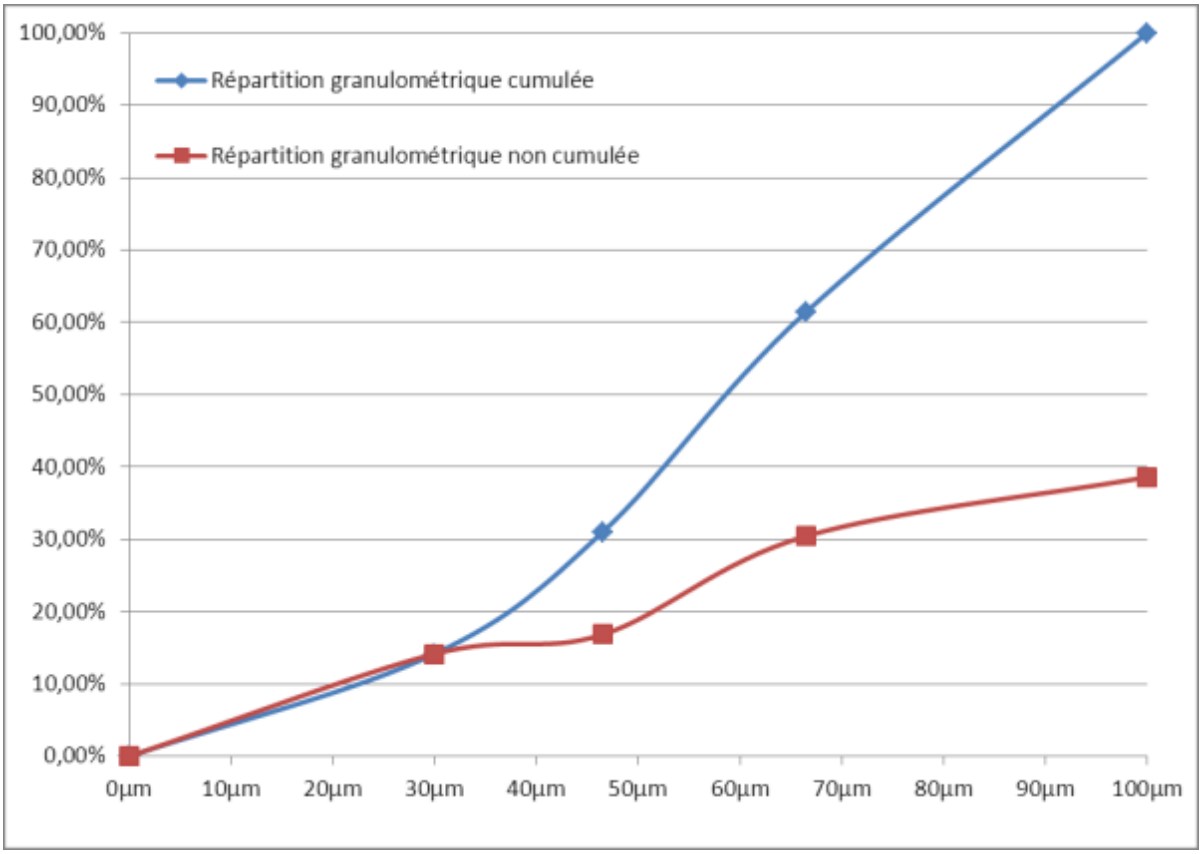
Répartition granulométrique de l'apatite (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons (granulomètre laser HELOS BF)



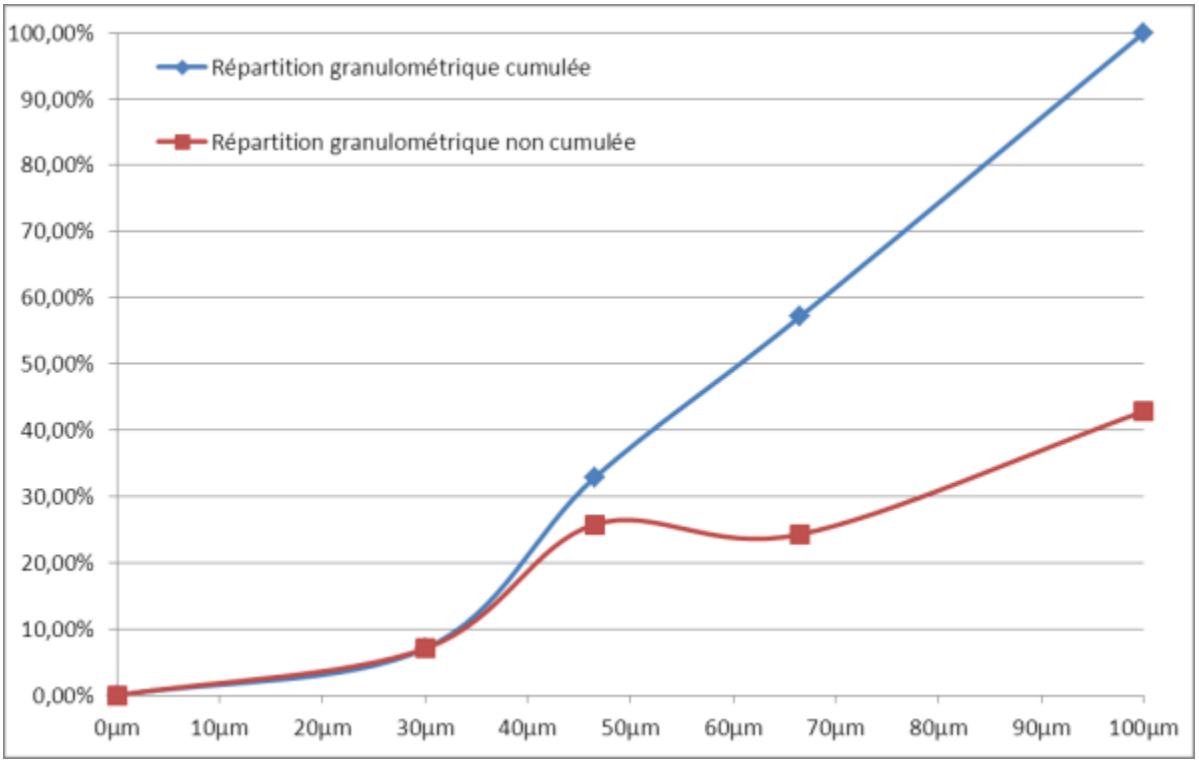
Répartition granulométrique du gypse (-100+20 µm) après 120s d'ultrasons (granulomètre laser HELOS BF)



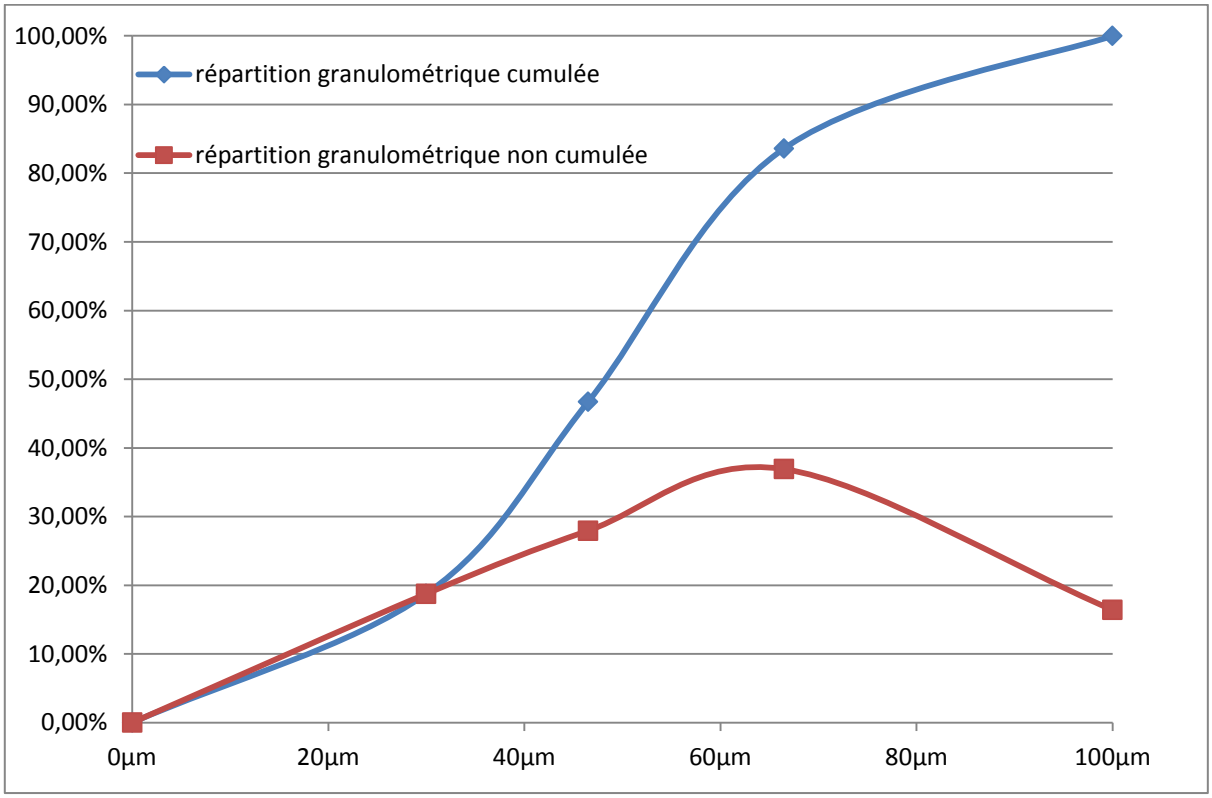
Répartition granulométrique de la biotite (-100+20 µm) après tamisage en humide.



Répartition granulométrique de la muscovite (-100+20 µm) après tamisage en humide.



Répartition granulométrique de la palygorskite (-100+20 µm) après tamisage en humide.

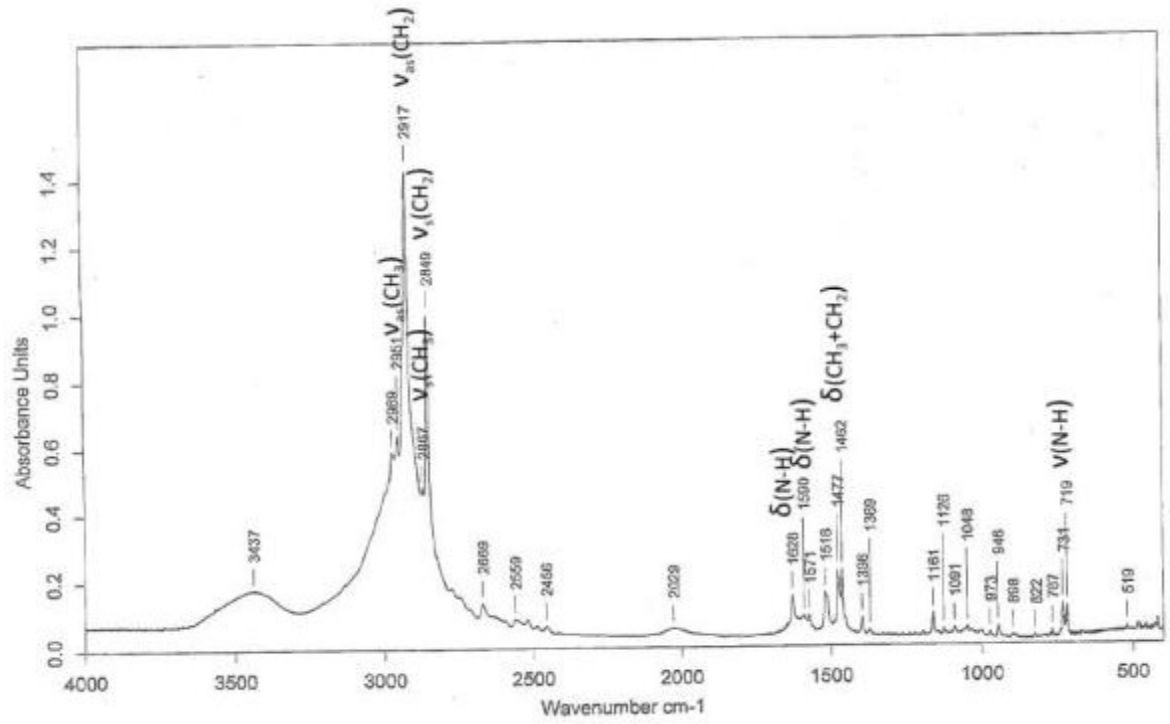


ANNEXE 8 – BANDES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES DES REACTIFS ORGANIQUES

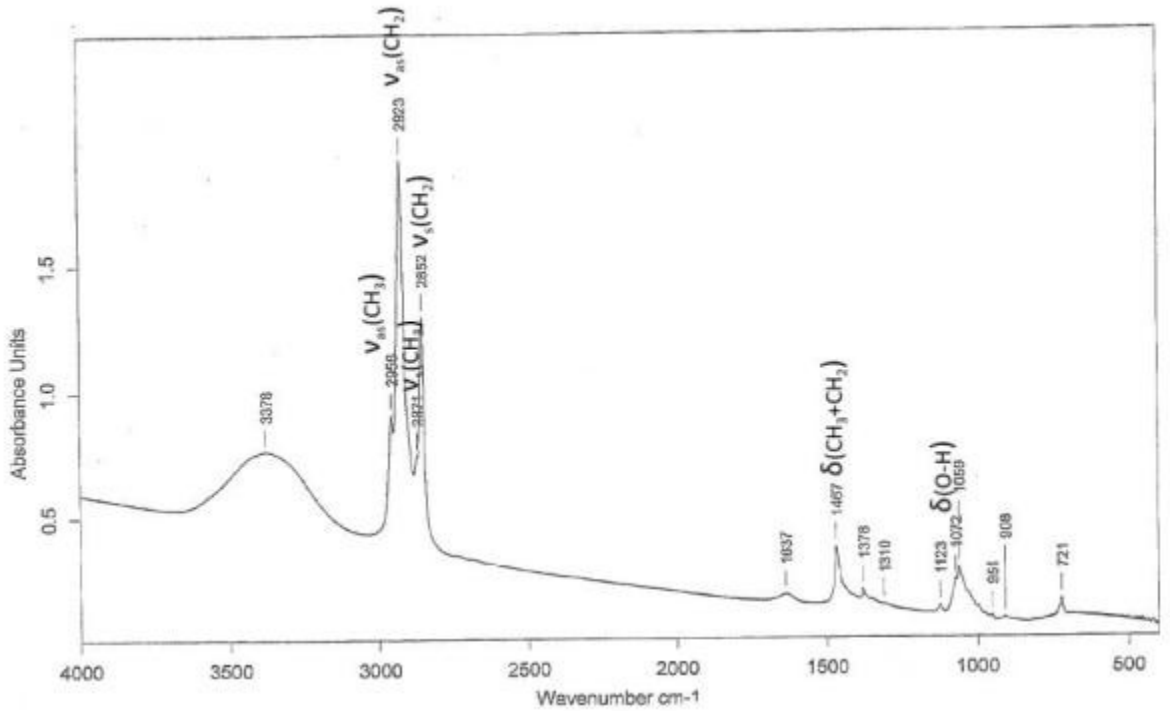
réactif	**vibration/déformation groupe moléculaire**	**bandes**	**dénomination**	**références**
chlorure d'hexadécylamine	N-H élongation antisymétrique	3398-3381	vasN-H	Bellamy
	C-H élongation asymétrique CH_3	~2960	vas(CH_3)	
	C-H élongation asymétrique CH_2	~2920	vas(CH_2)	
	C-H élongation CH	~2890	ν(C-H)	
	C-H élongation symétrique CH_3	~2870	vs(CH_3)	
	C-H élongation symétrique CH_2	~2850	vs(CH_2)	
	N-H déformation	1650-1590	δN-H	
	C-H deformation CH_3+ CH_2	1470-1440;	δ(CH_3+ CH_2)	
	CH_3 déformation	1390-1360	δ(CH_3)	
	C-N élongation (amine primaire)	1079±11	vs(C-N) amine primaire	
	N-H (NH_2 rock)	700-750	νN-H	
bandes caractéristiques de HDA		3437; 2969; 2951; 2917; 2849; 2669; 1628; 1590; 1462; 1369; 1126; 1091; 1048; 731;719		
dodécanol	OH stretching	3500-3200	νH_2O	Bellamy
	C-H élongation asymétrique CH_3	~2960	vas(CH_3)	
	C-H élongation asymétrique CH_2	~2920	vas(CH_2)	
	C-H élongation CH	~2890	ν(C-H)	
	C-H élongation symétrique CH_3	~2870	vs(CH_3)	
	C-H élongation symétrique CH_2	~2850	vs(CH_2)	
	C-H deformation CH_3+ CH_2	1470-1440;	δ(CH_3+ CH_2)	
	CH_3 déformation	1390-1360	δ(CH_3)	
	C-O stretching vibration alcool primaire	1350-1260	νC-O(alcool primaire)	
	O-H deformation	1072;	δs(OH)	
Bandes caractéristiques de DOD		3378; 2956; 2923; 2871; 2852; 1467; 1378; 1310; 1072; 1059		

ANNEXE 9 - SPECTRES INFRAROUGE DES REACTIFS ORGANIQUES

Spectre infrarouge en transmission du chlorure d'hexadécylamine.

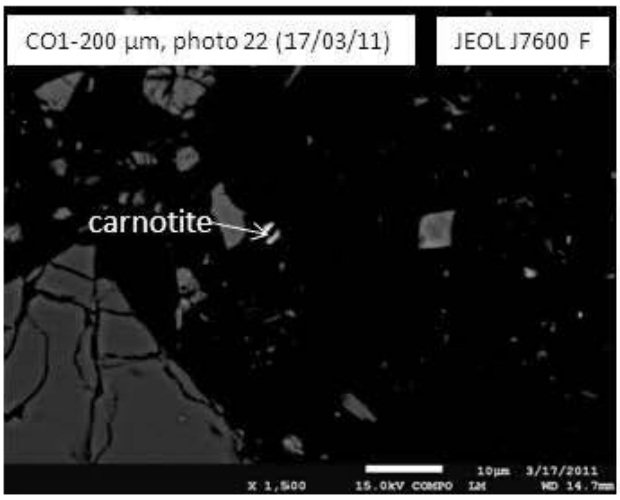


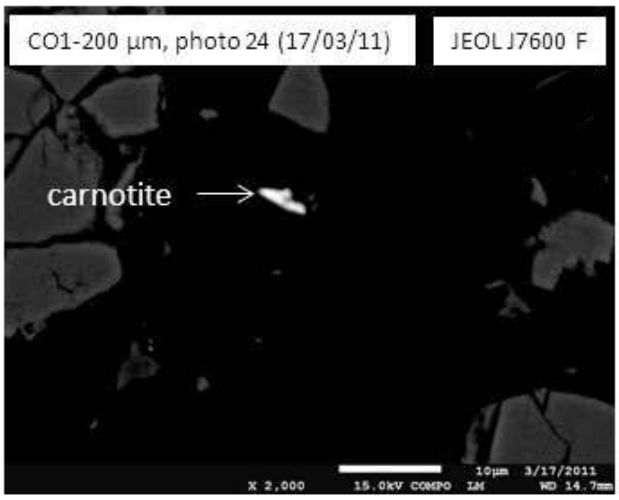
Spectre infrarouge en transmission du dodécanol.

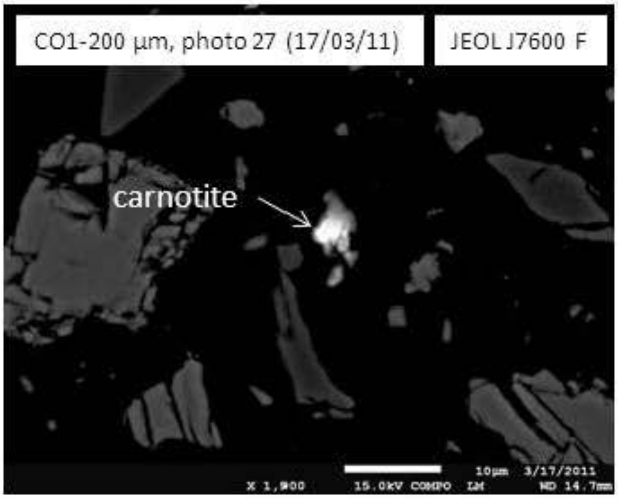


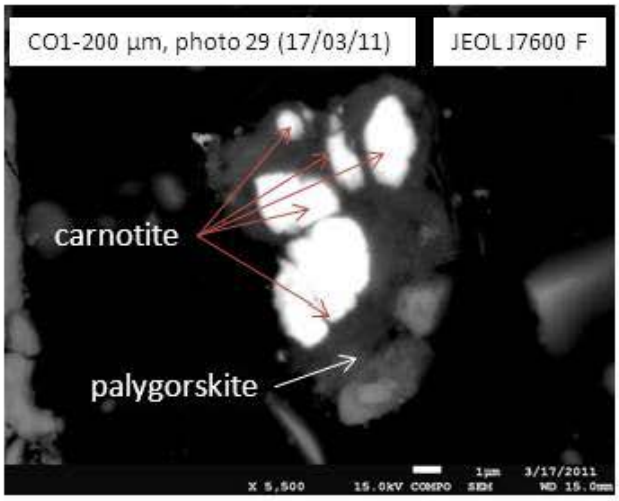
ANNEXE 10 - PHOTOGRAPHIES MEB – CARACTERISATION – CARNOTITE -1 MM, - 500 µM et - 200 µM

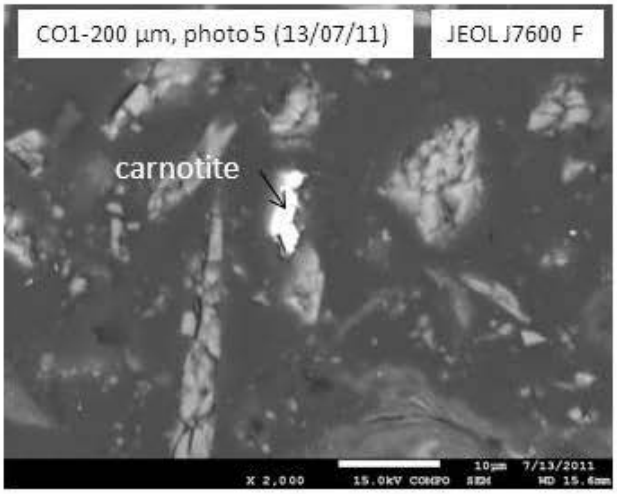
CARNOTITE, CO1-200 µm

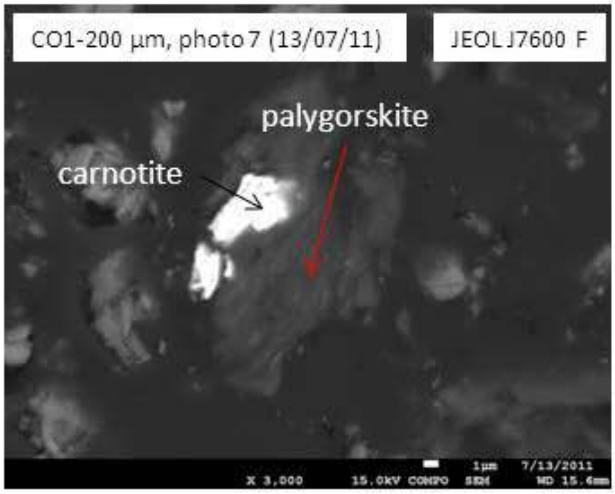




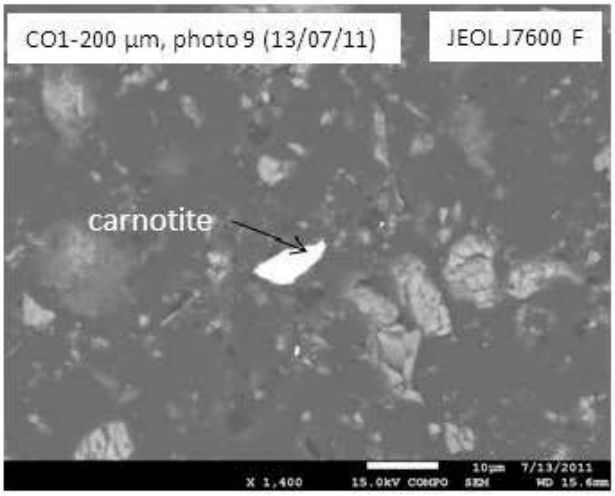


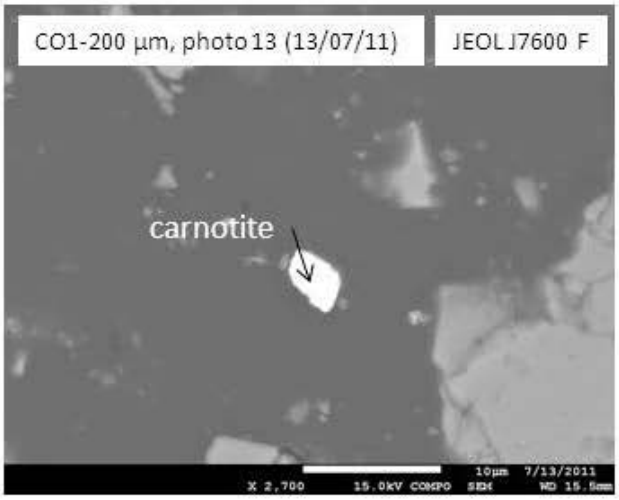


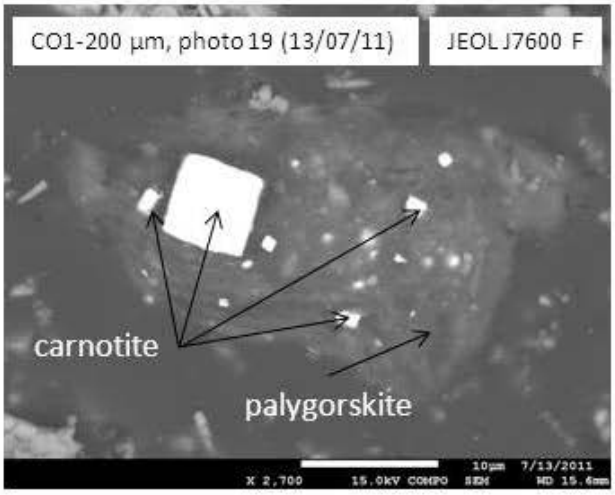


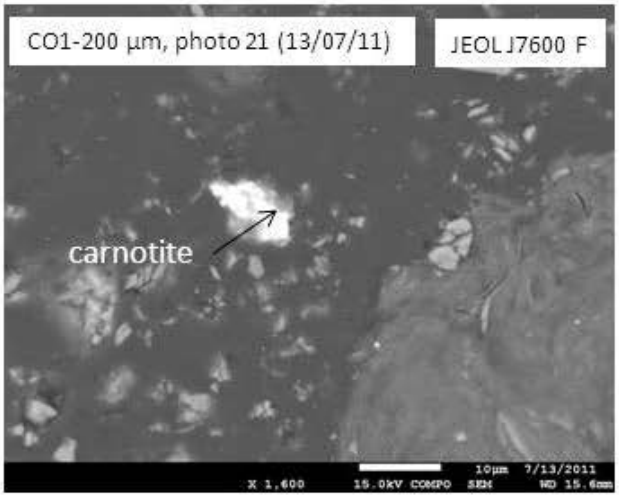


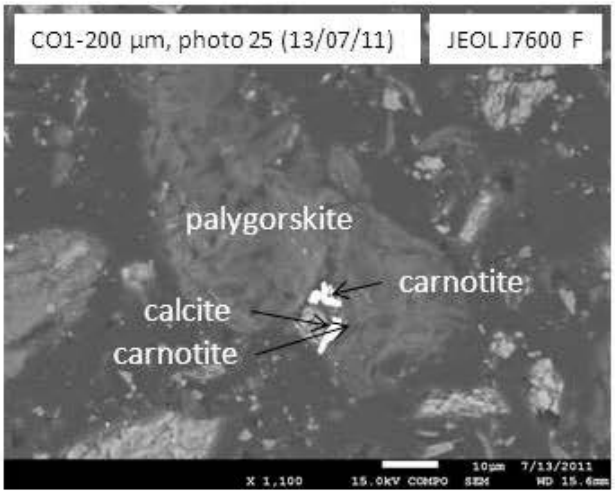
CARNOTITE, CO1-200 µm

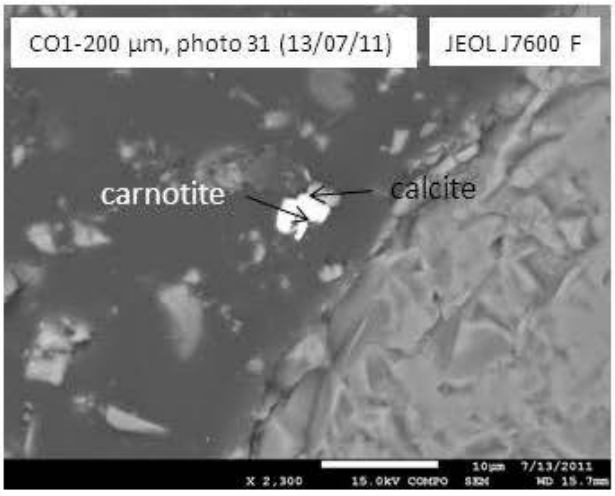




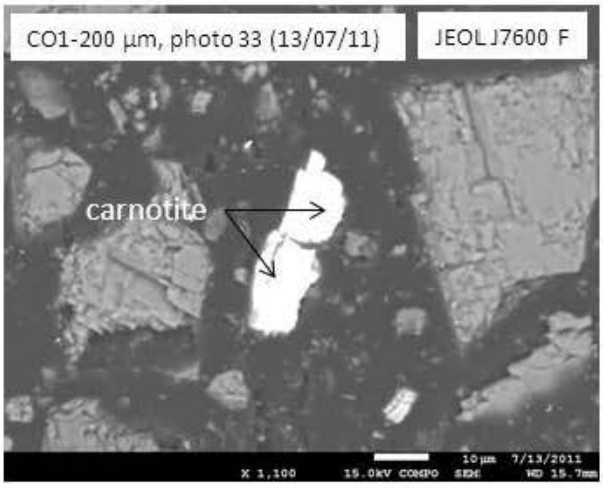


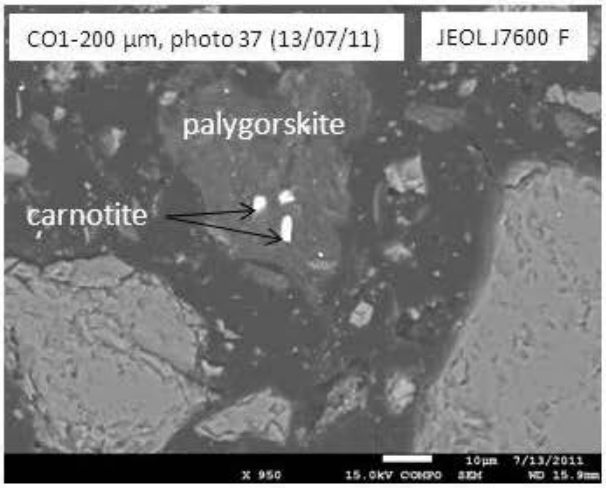


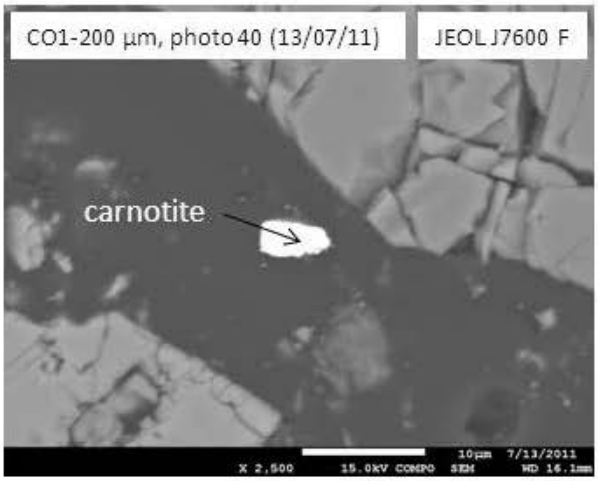


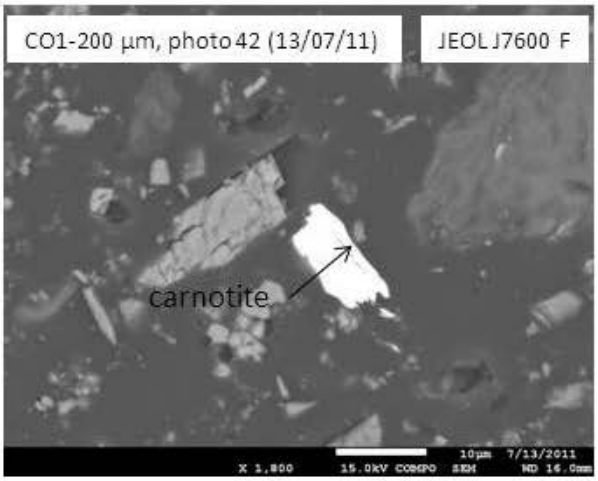


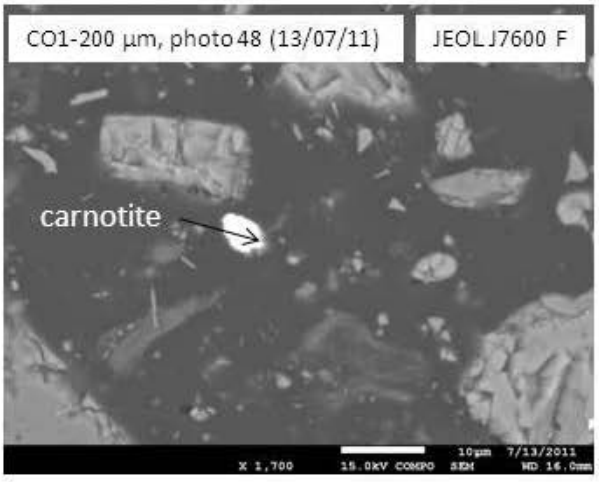
CARNOTITE, CO1-200 µm

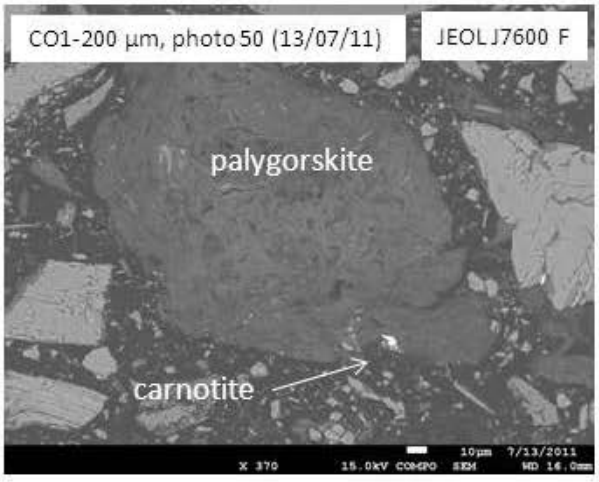




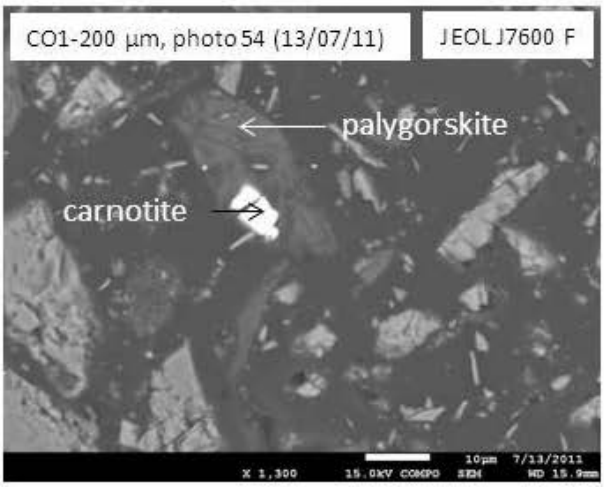


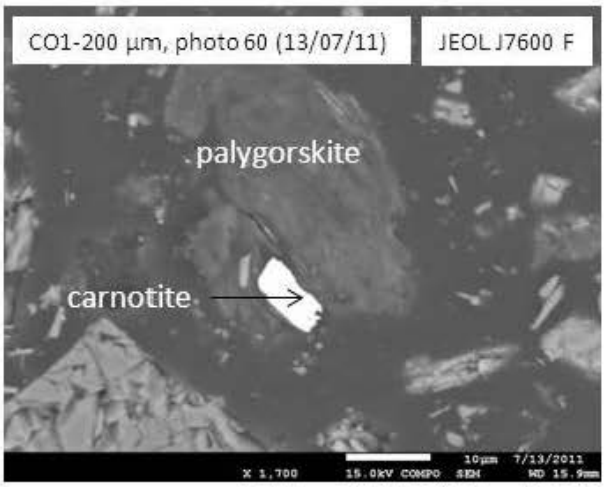


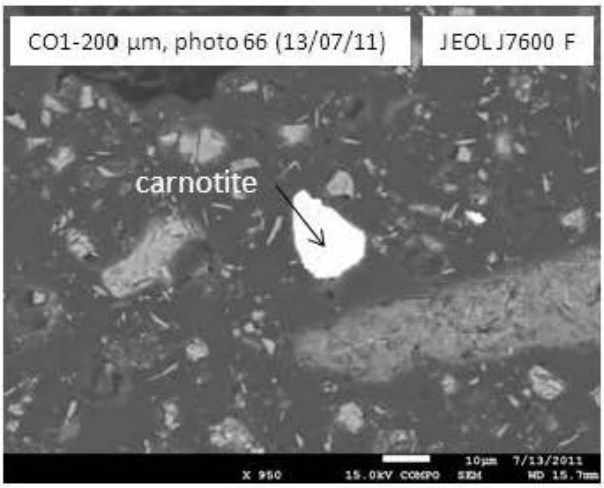


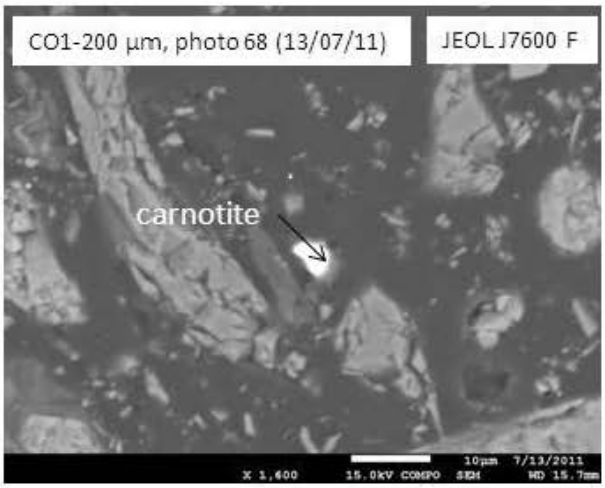


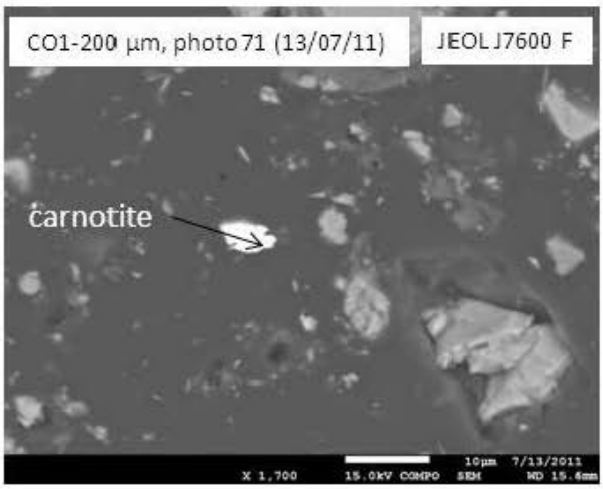
CARNOTITE, CO1-200 µm

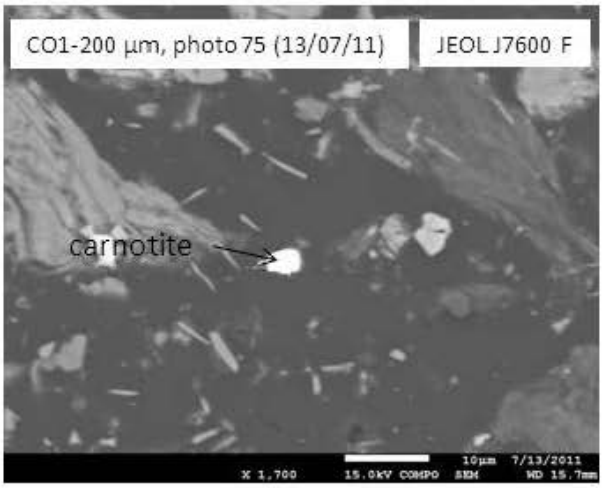




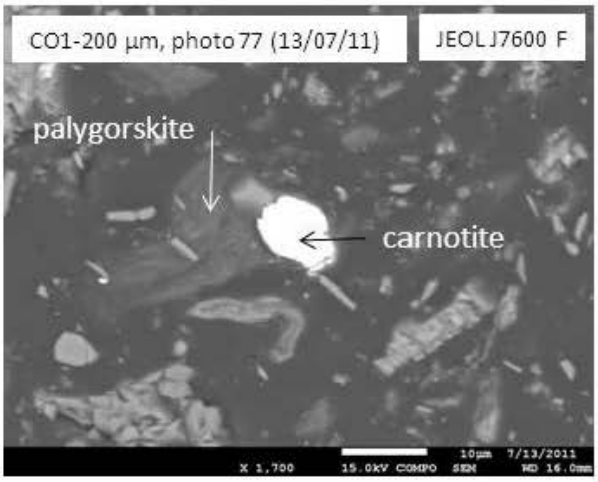


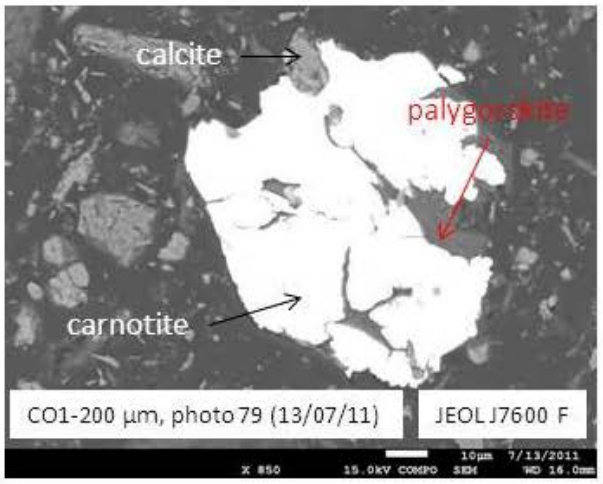


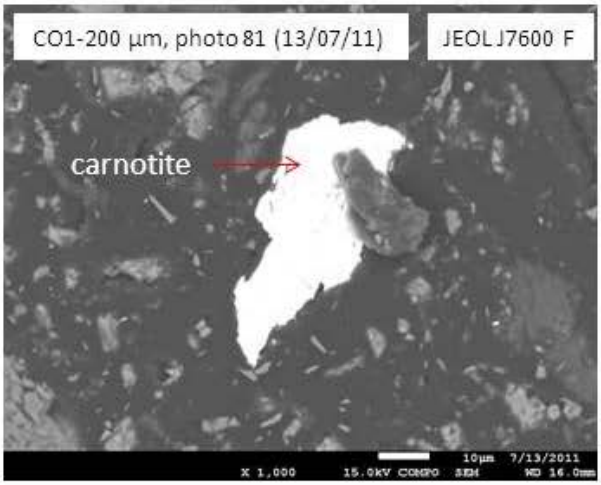


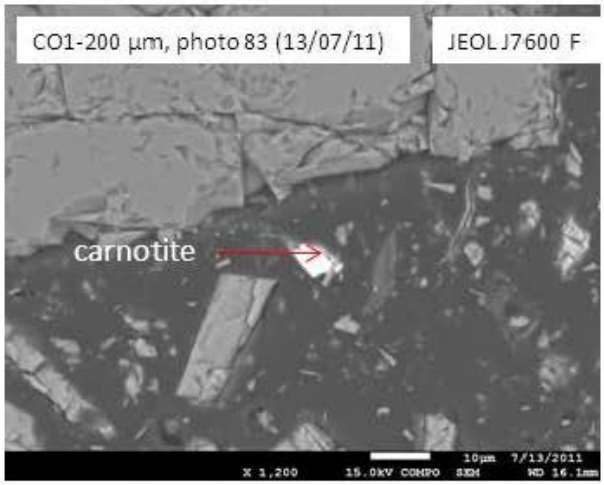


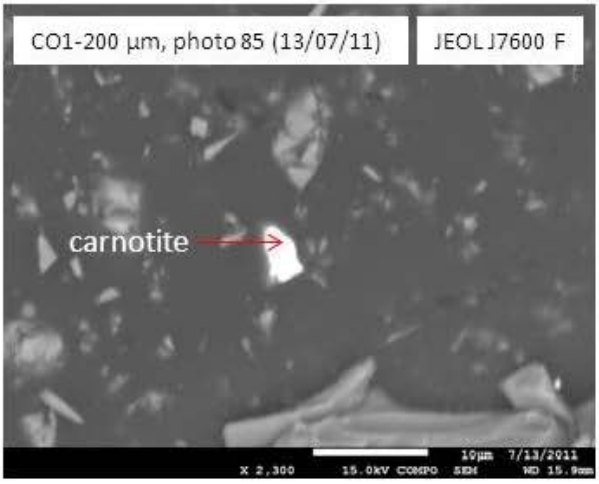
CARNOTITE, CO1-200 µm

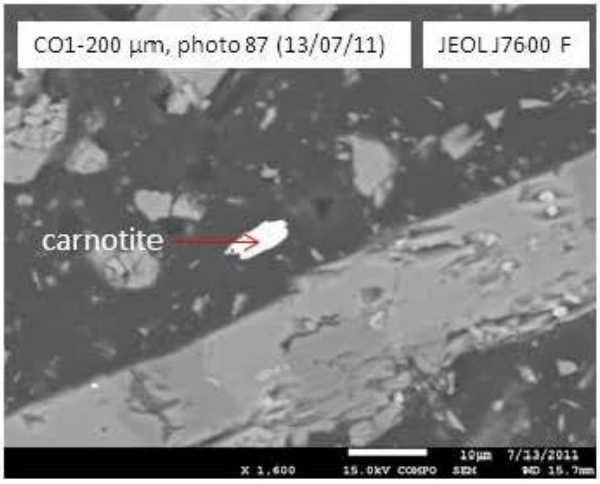




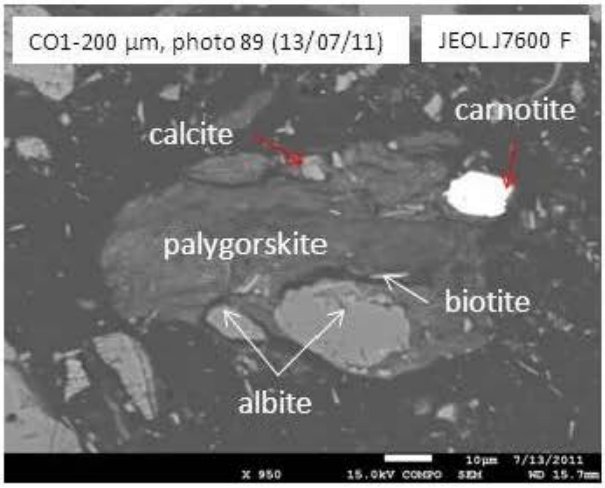


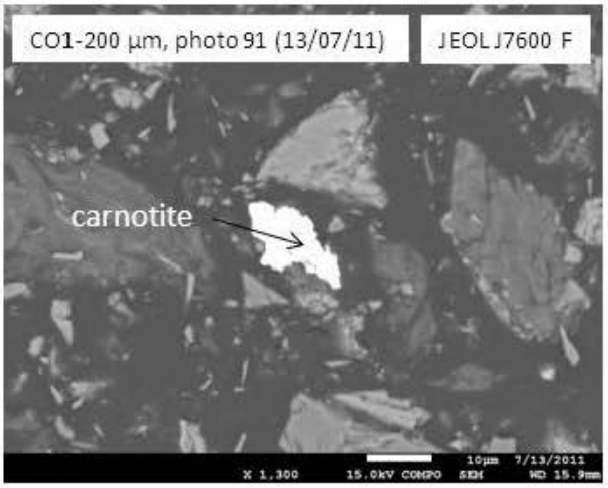


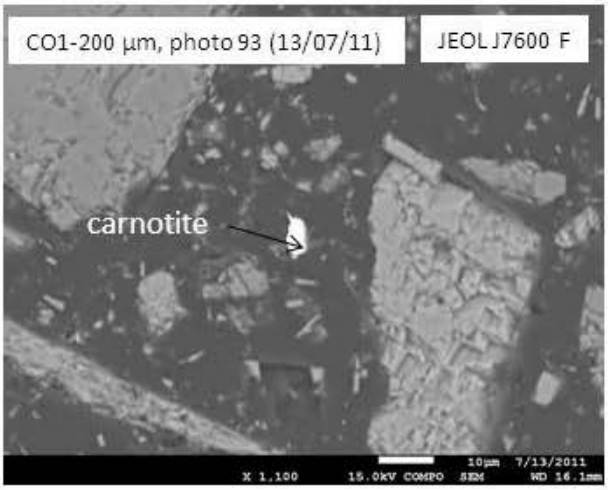


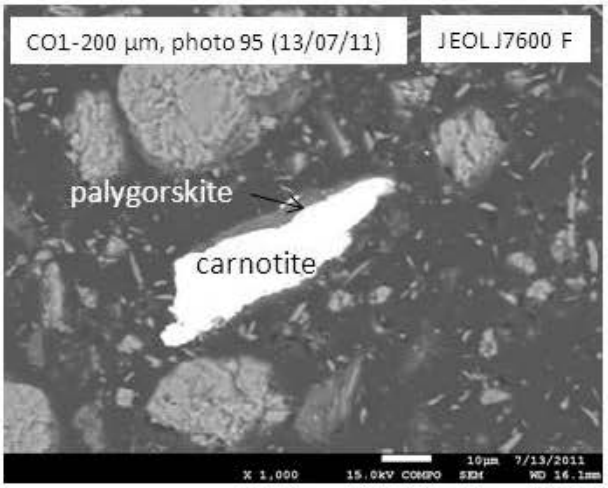


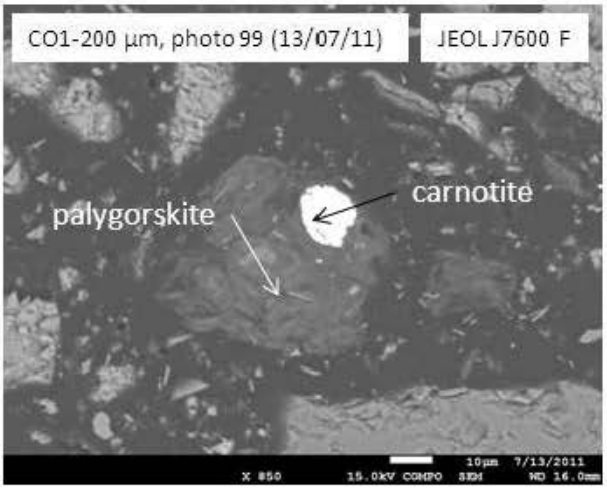
CARNOTITE, CO1-200 µm

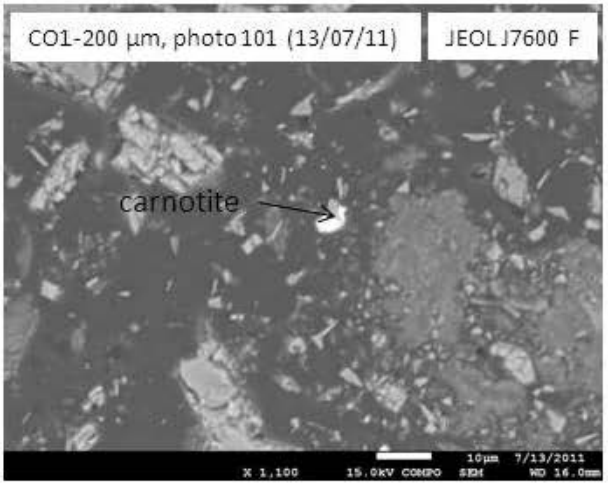




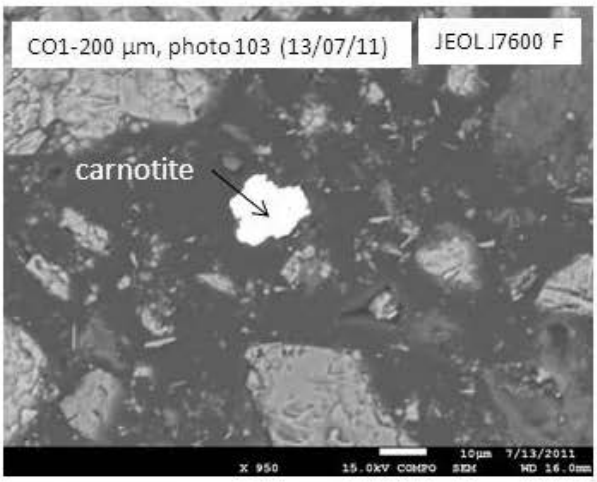


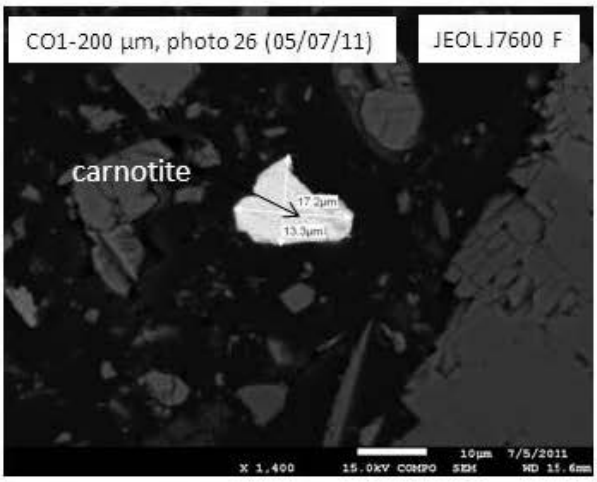


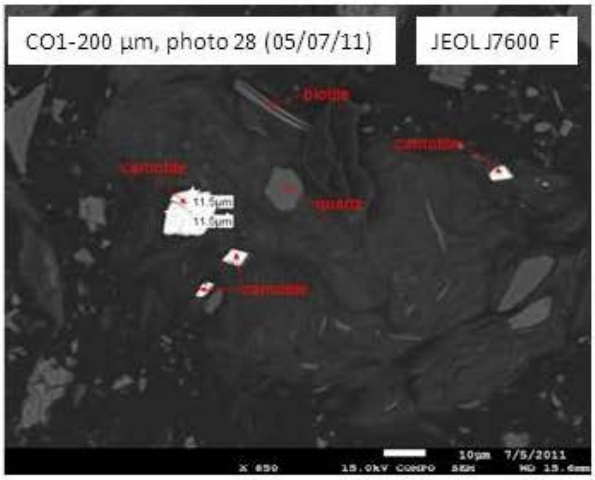


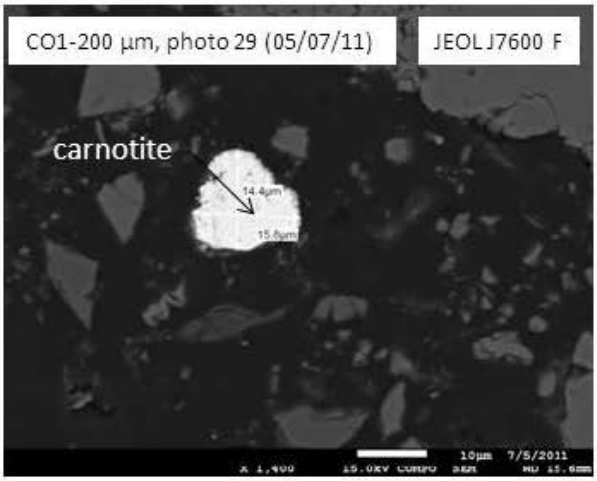


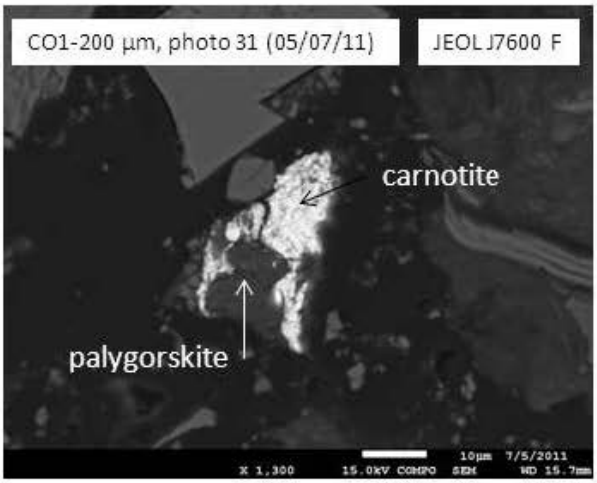
CARNOTITE, CO1-200 µm

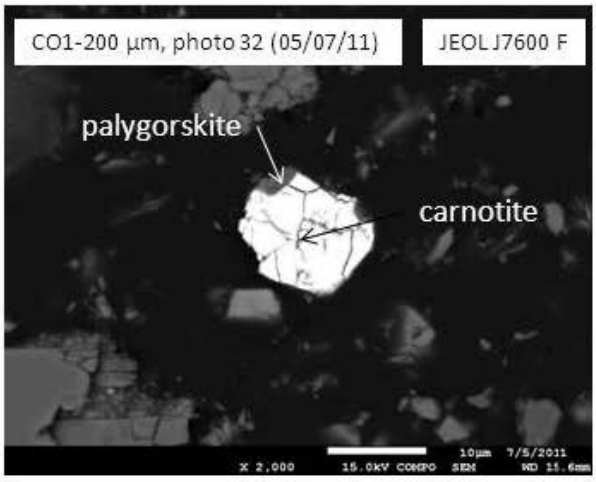




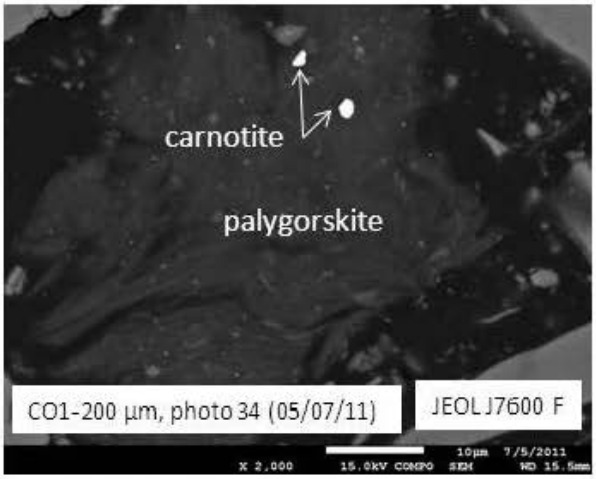


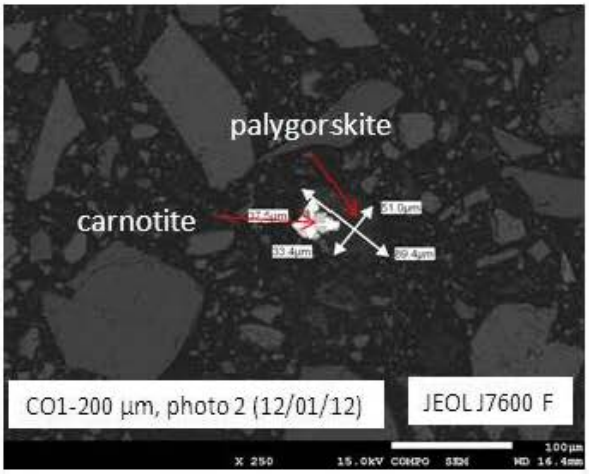


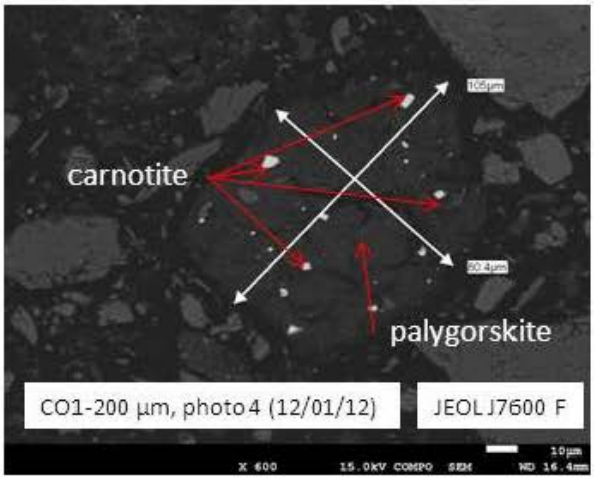


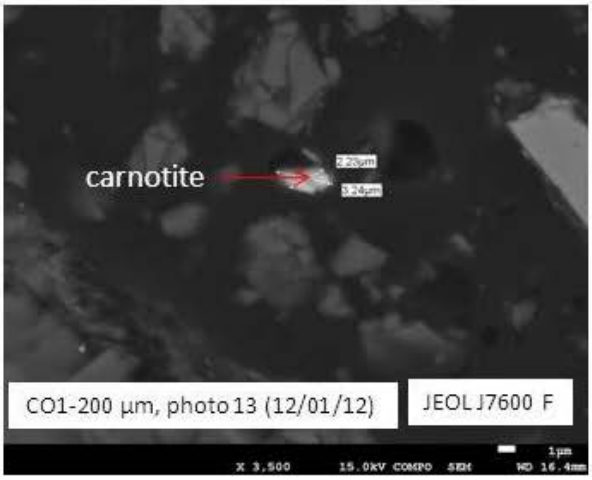


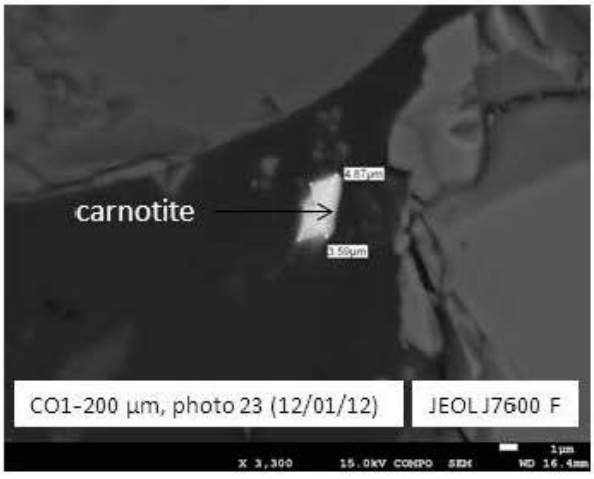
CARNOTITE, CO1-200 µm

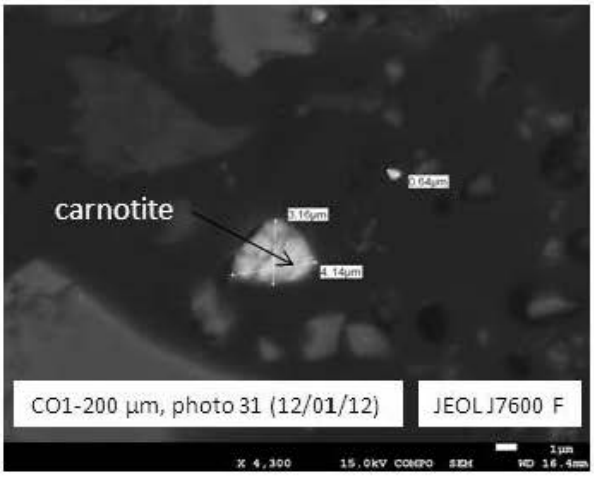




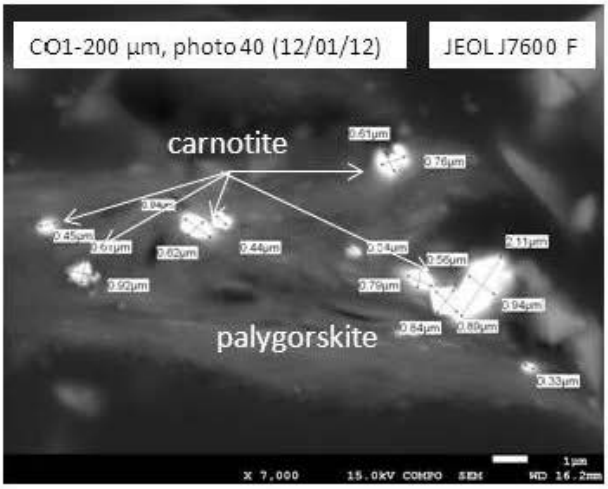


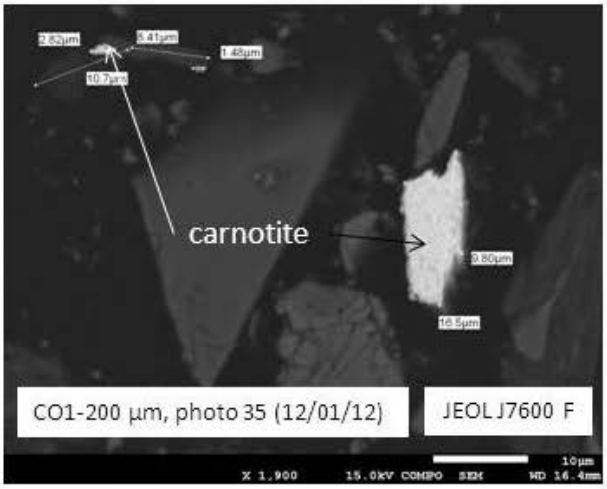


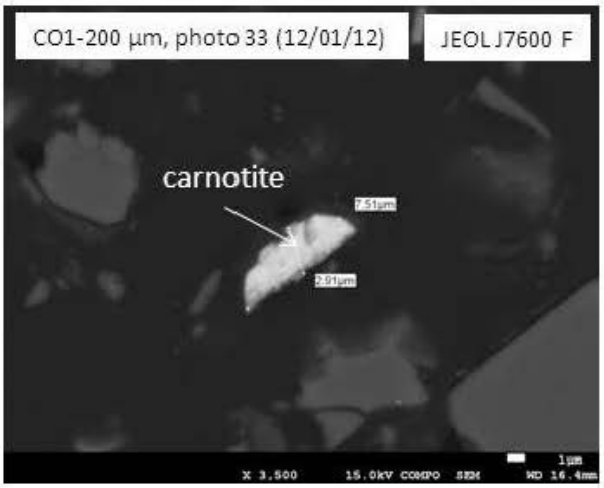




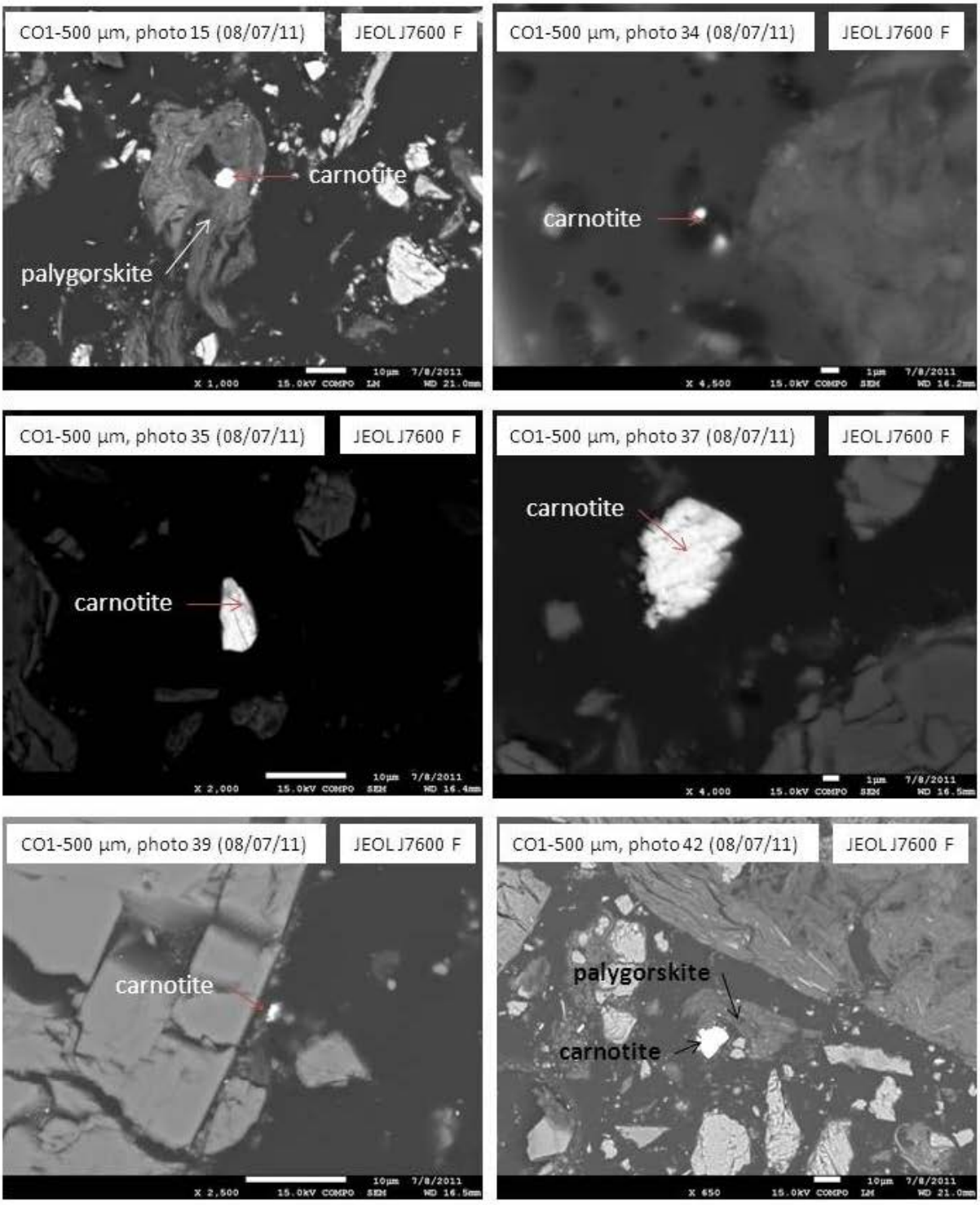
CARNOTITE, CO1-200 µm



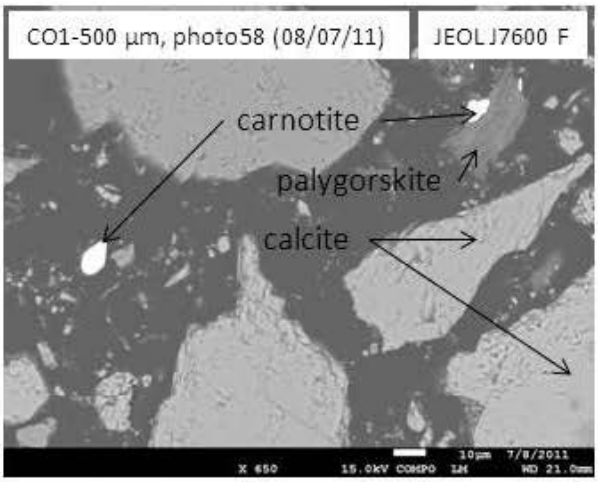


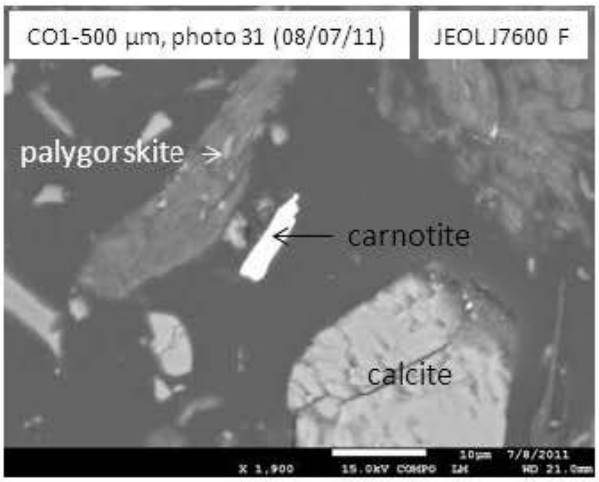


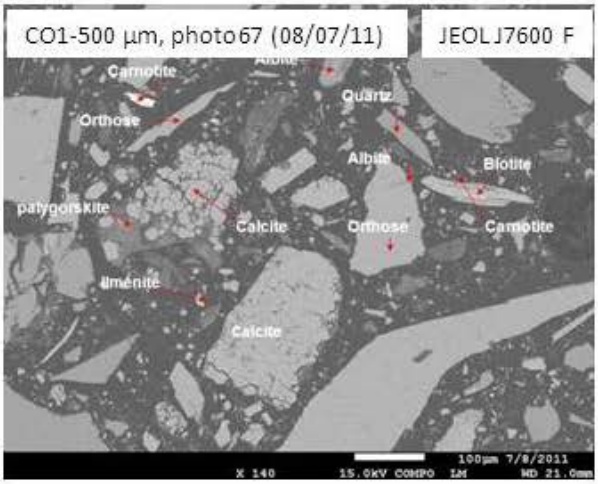
CARNOTITE, CO1-500 µm

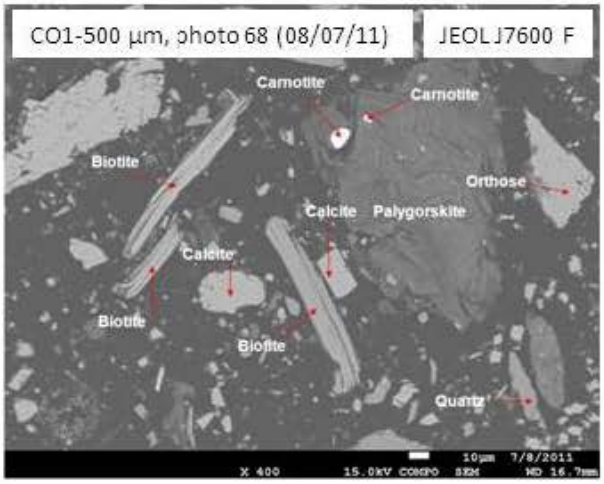


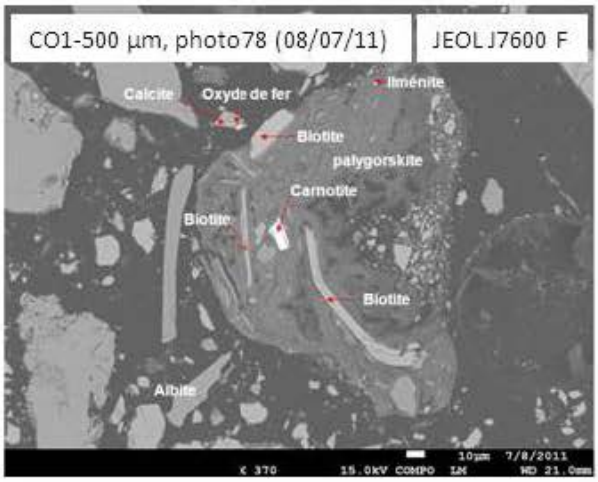
CARNOTITE, CO1-500 µm

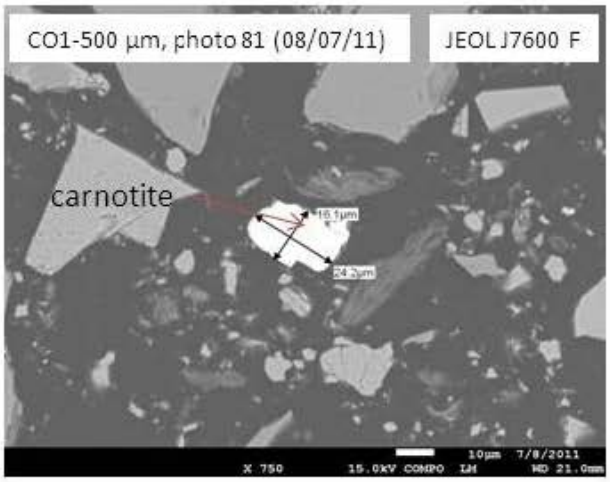




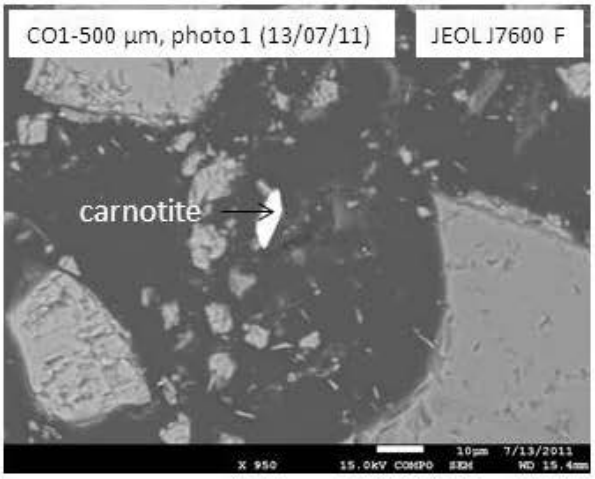


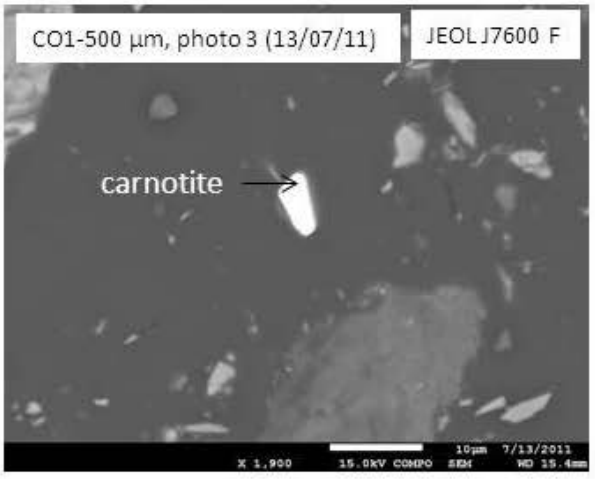


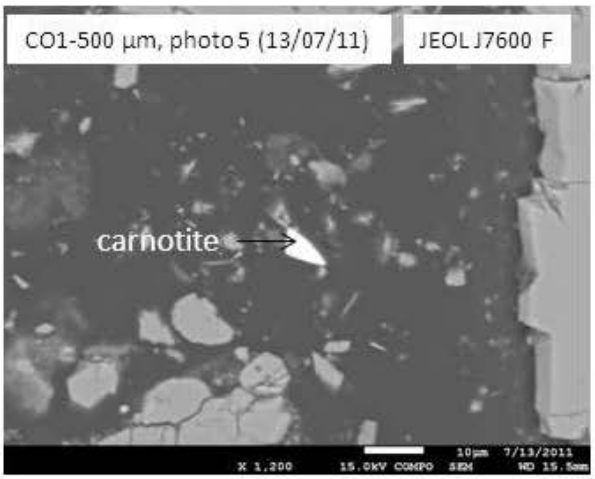


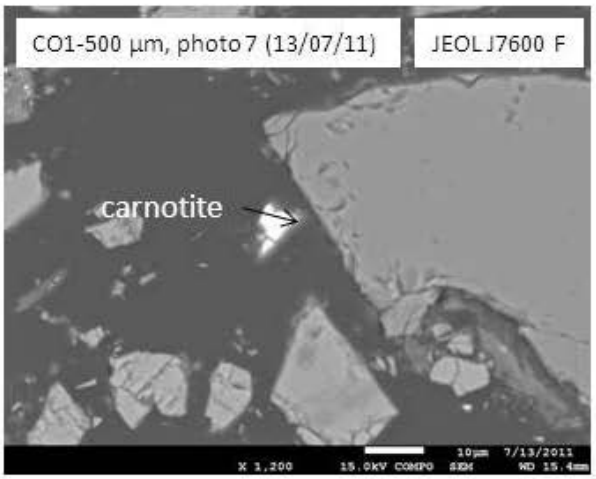


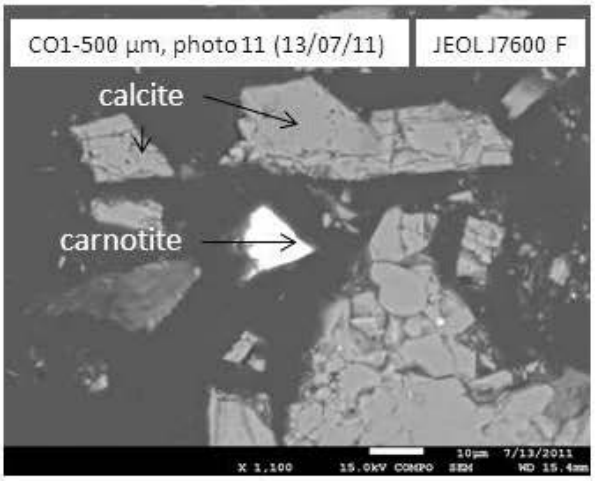
CARNOTITE, CO1-500 µm

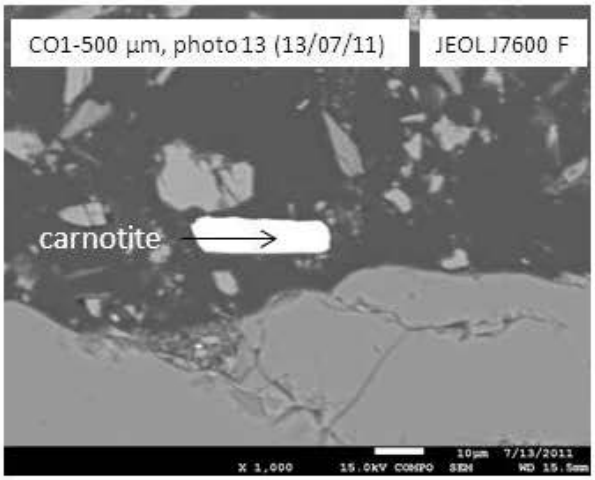




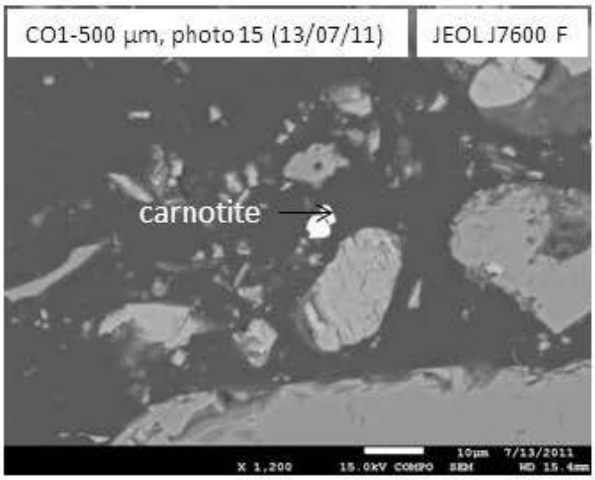


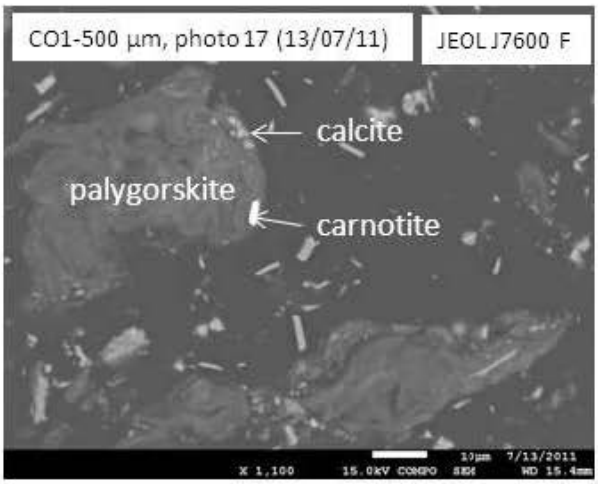


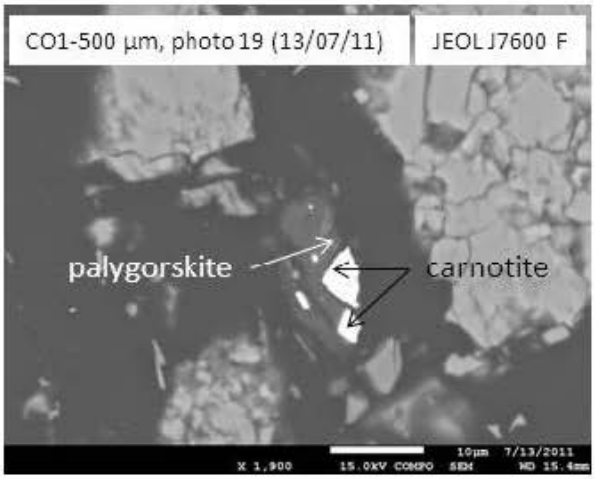


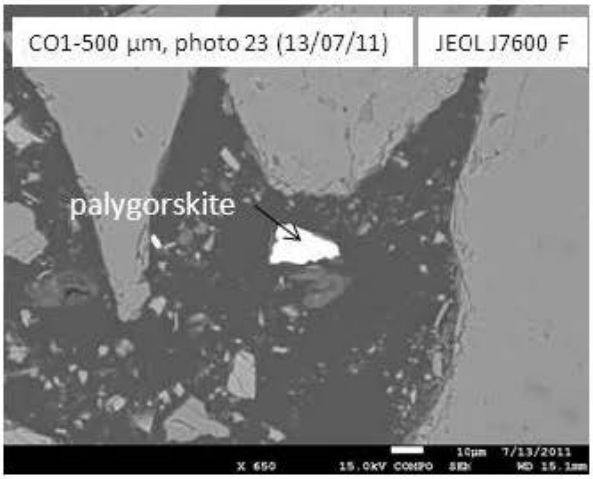


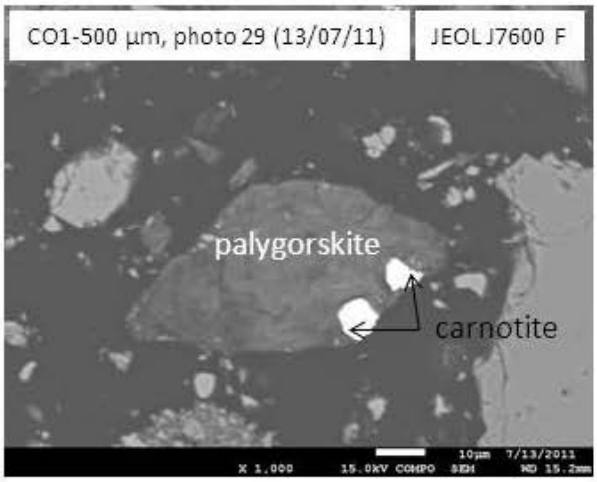
CARNOTITE, CO1-500 µm

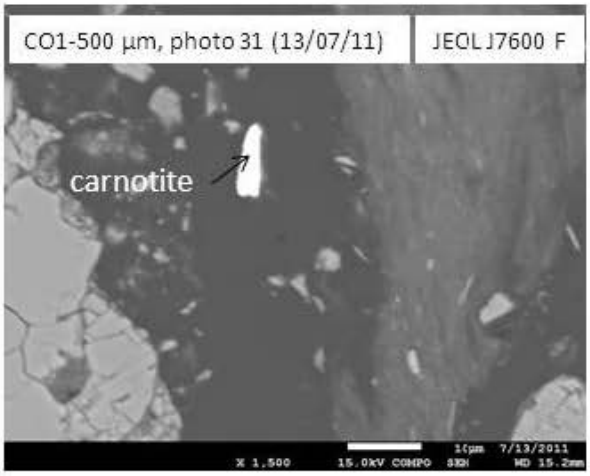




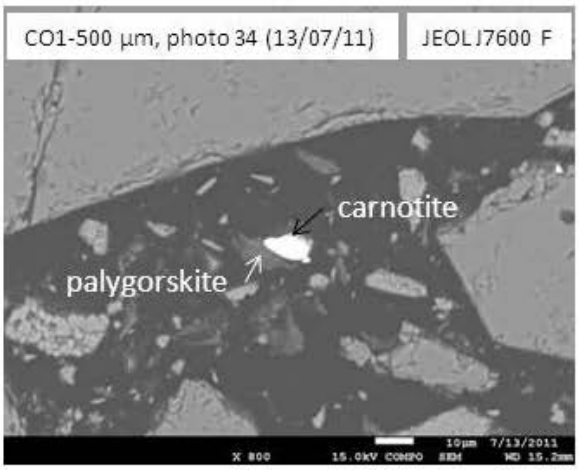


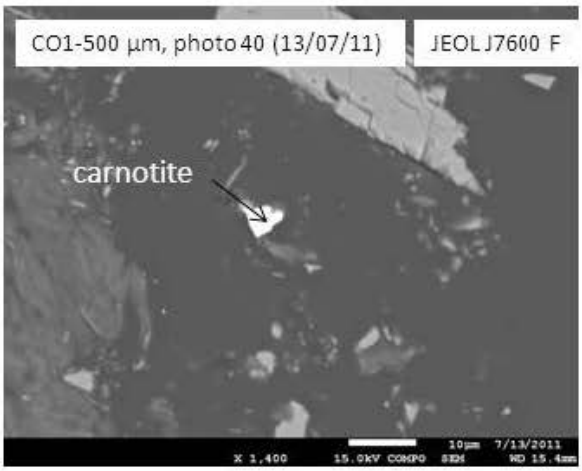


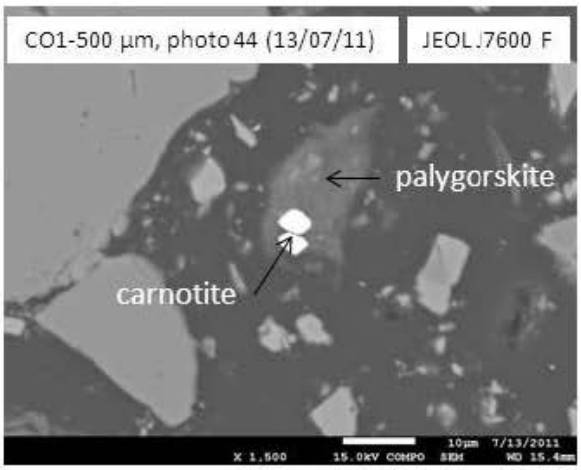


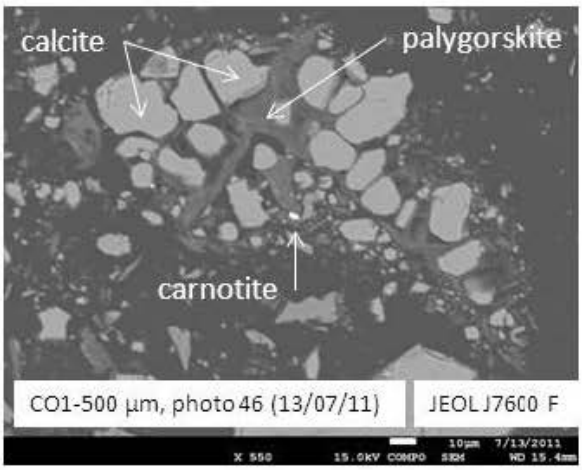


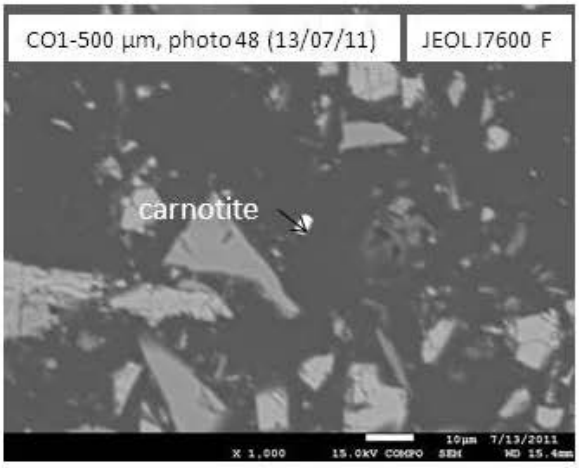
CARNOTITE, CO1-500 µm

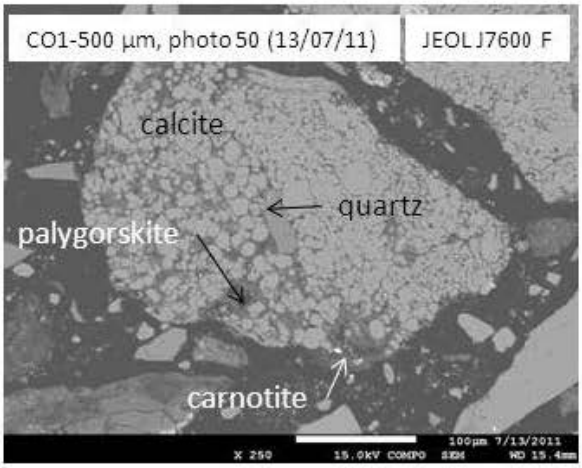




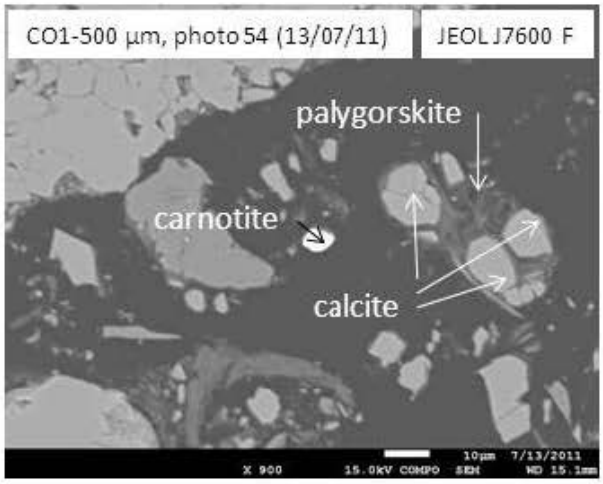


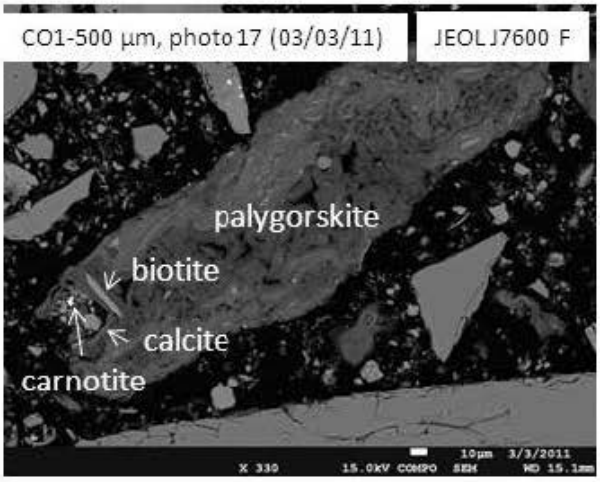


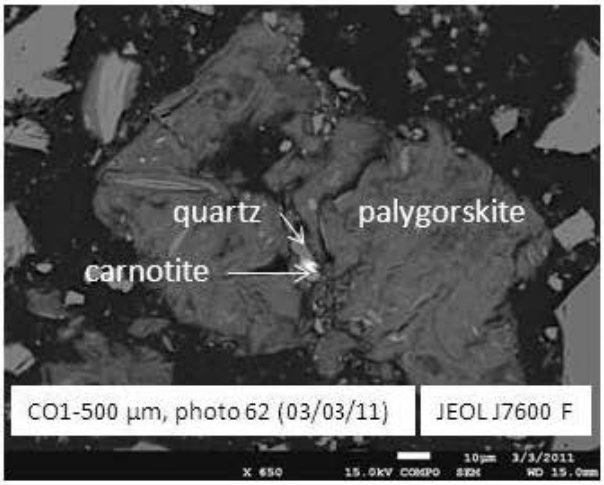


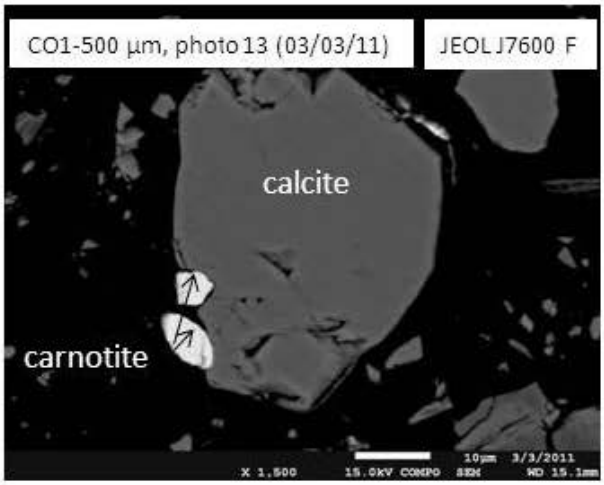


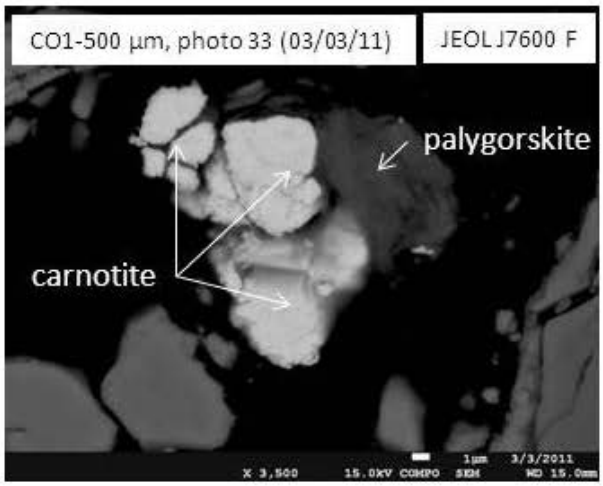
CARNOTITE, CO1-500 µm

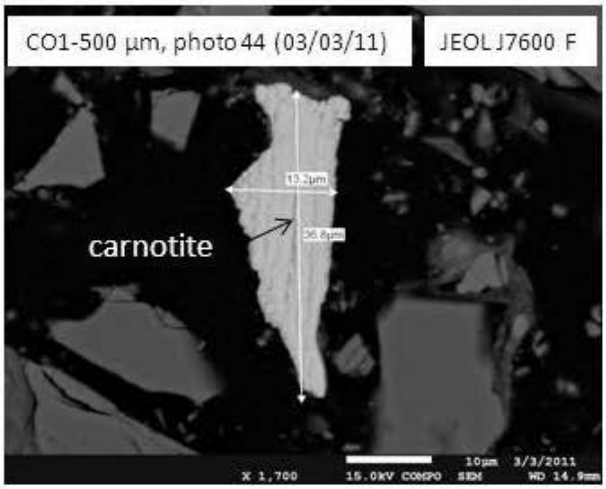




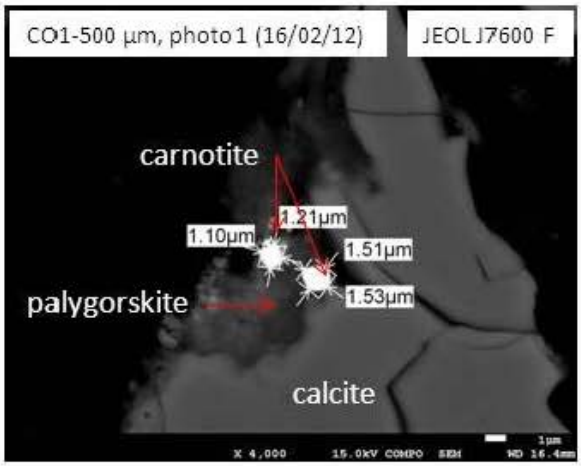


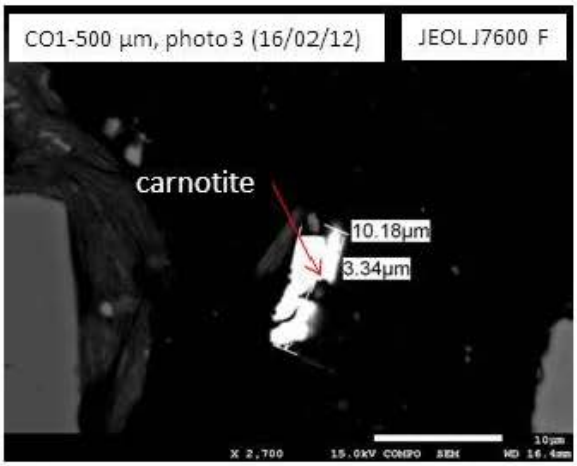


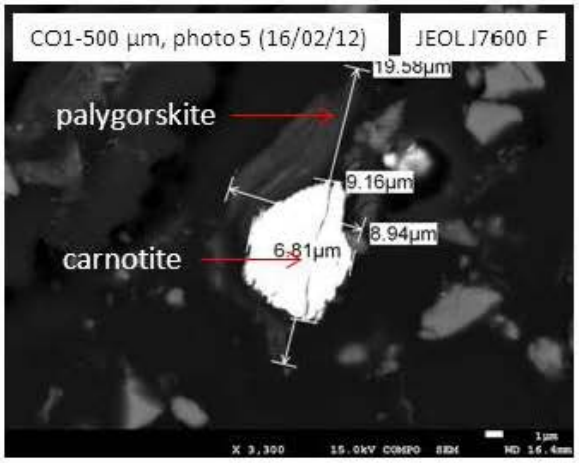


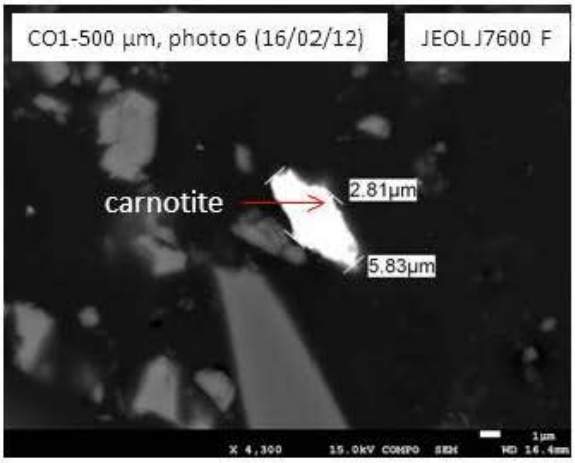


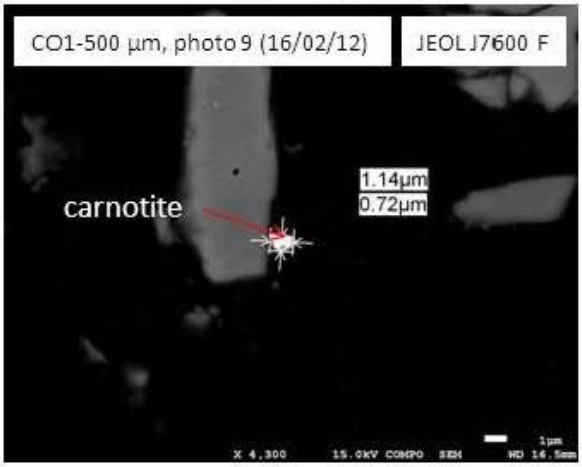
CARNOTITE, CO1-500 µm

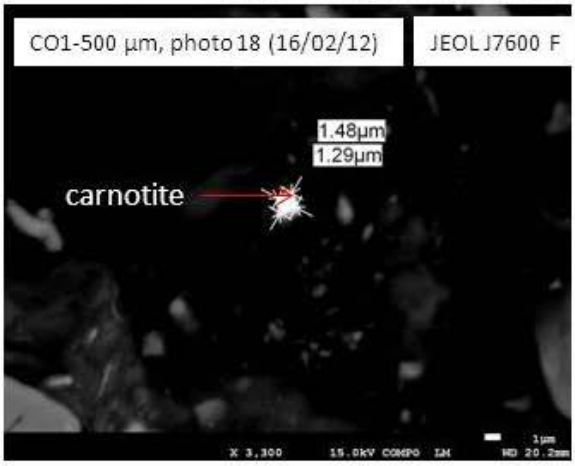




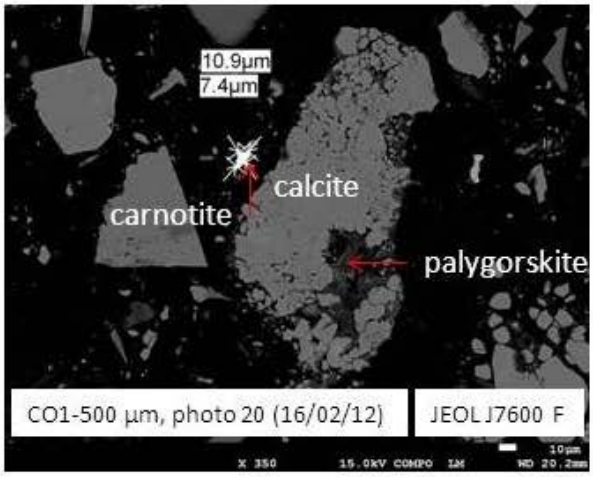


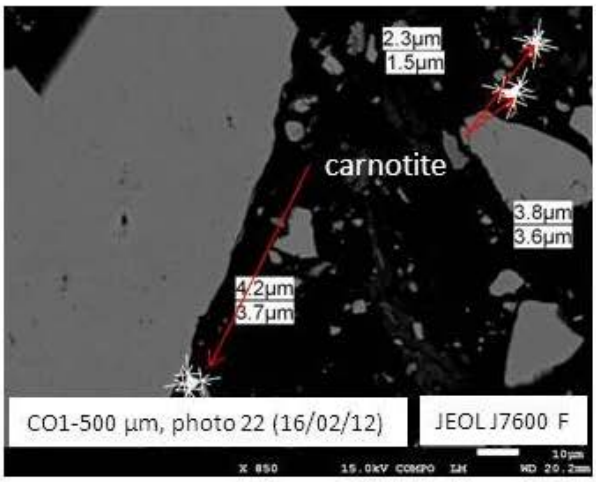


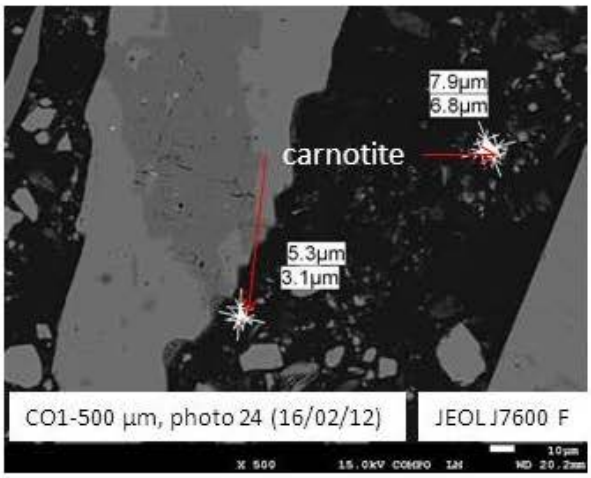


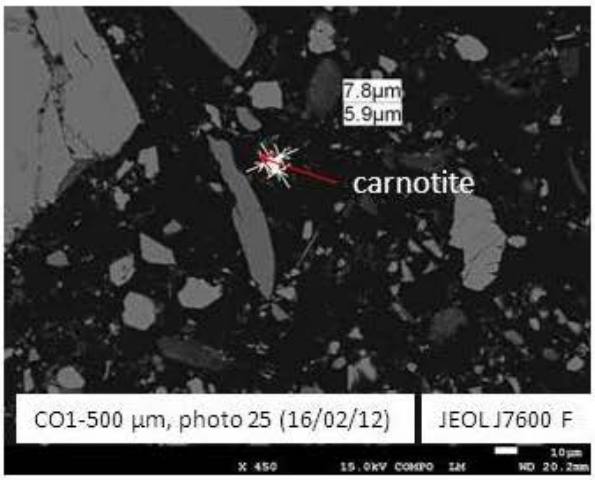


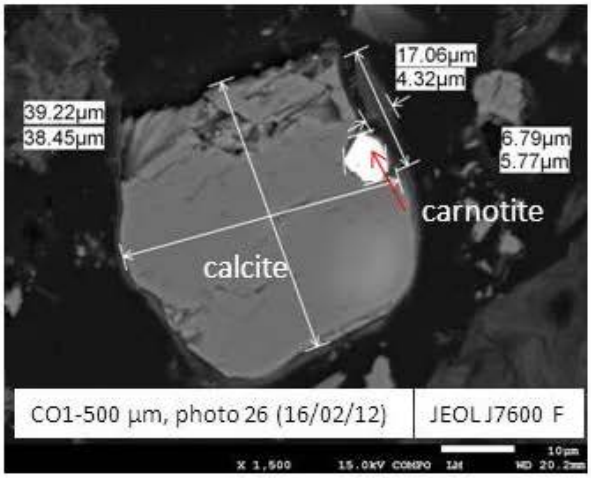
CARNOTITE, CO1-500 µm

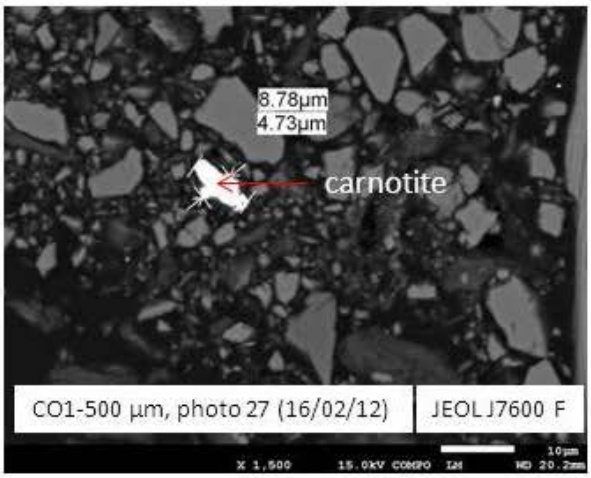




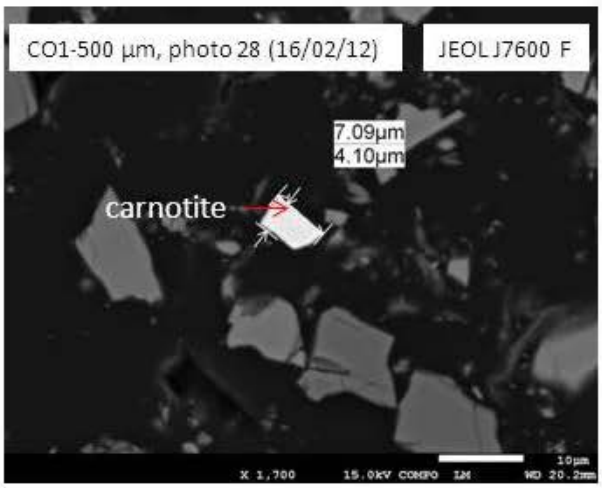


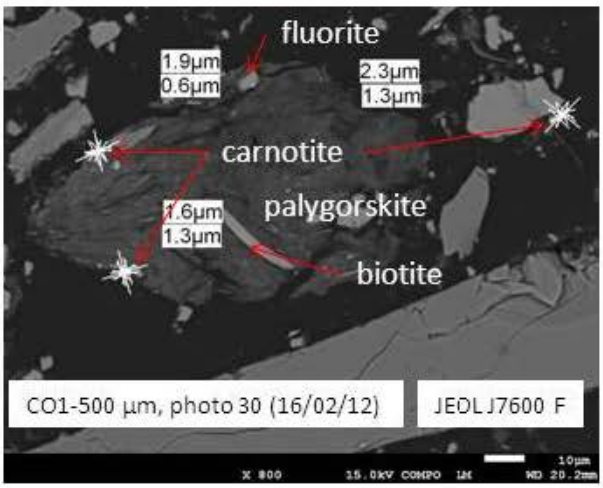


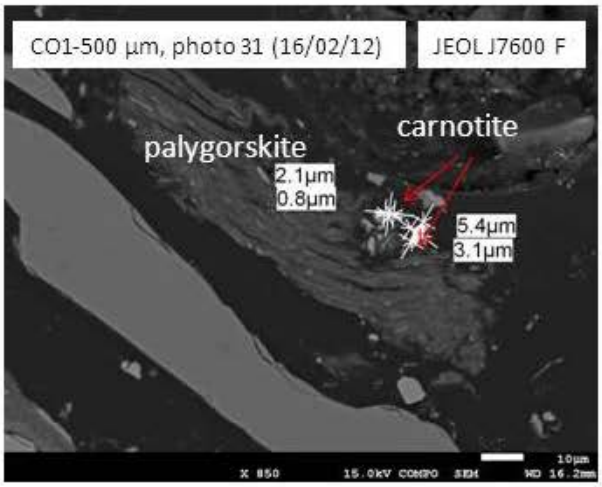


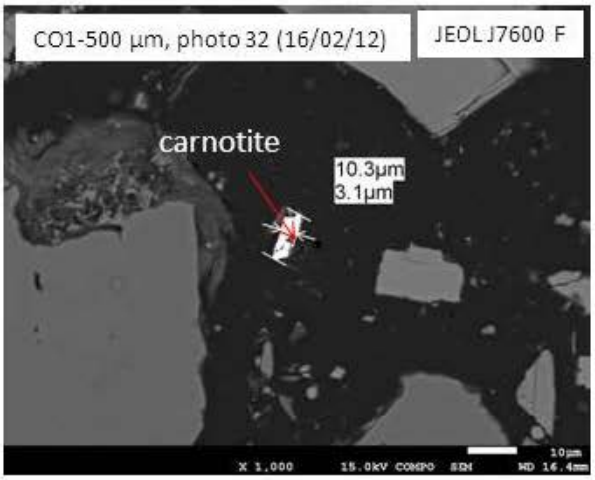


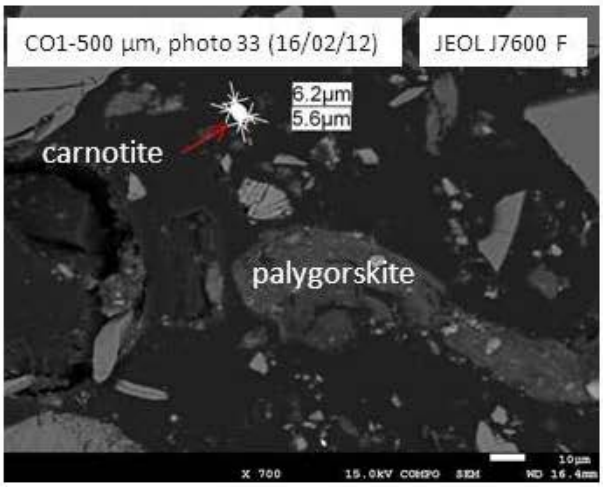
CARNOTITE, CO1-500 µm



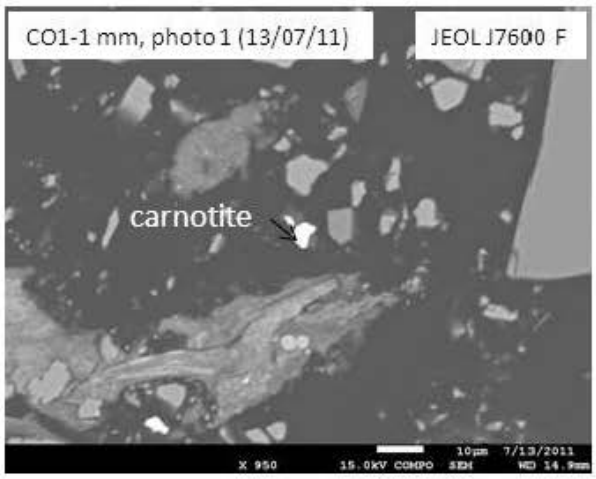


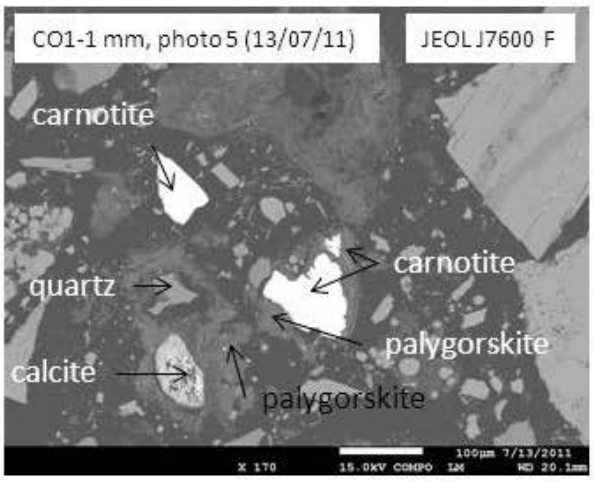


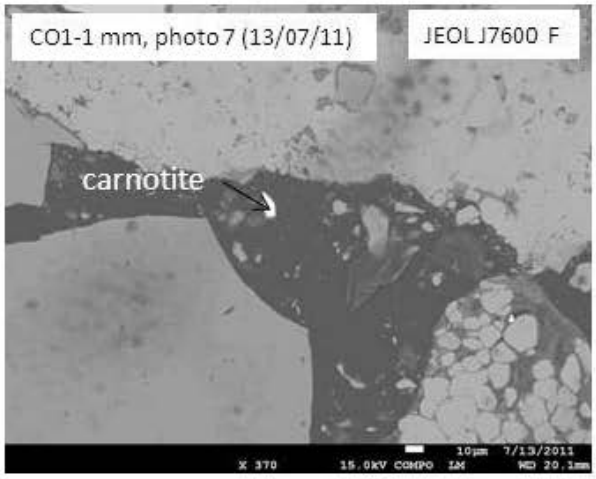


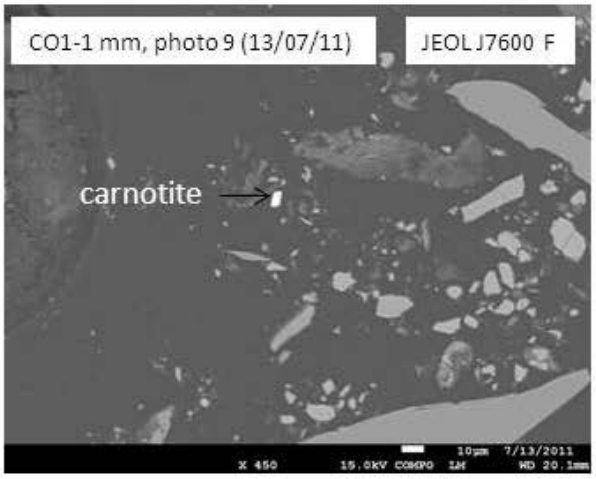


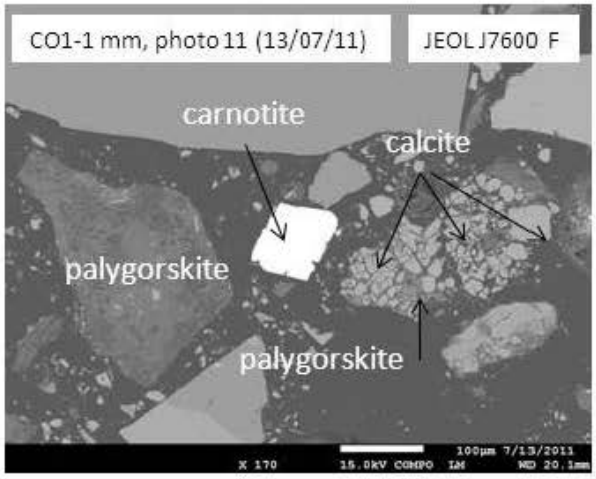
CARNOTITE, CO1-1 mm

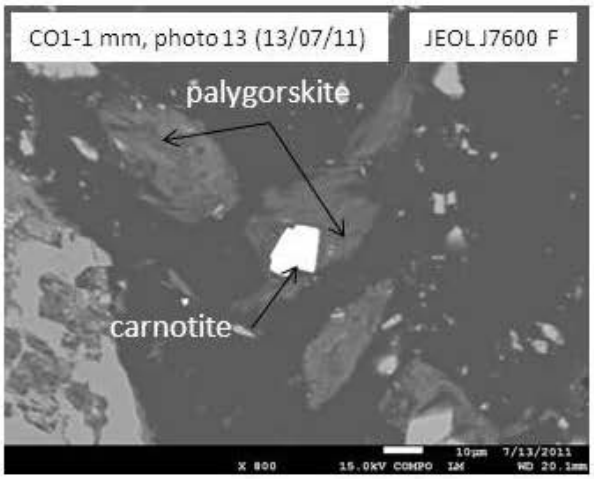




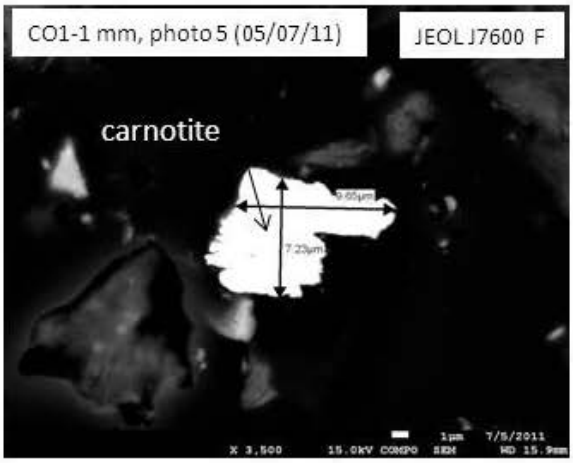


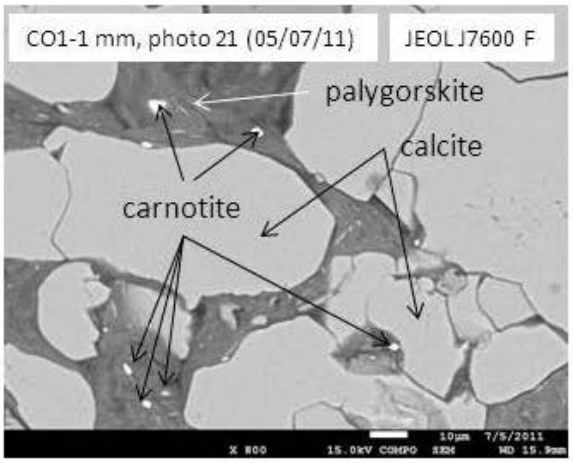


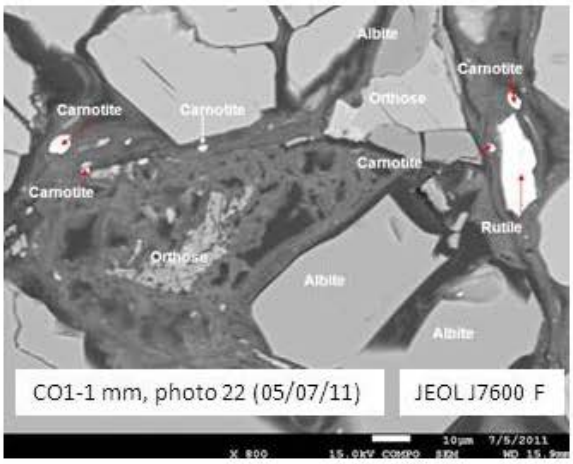


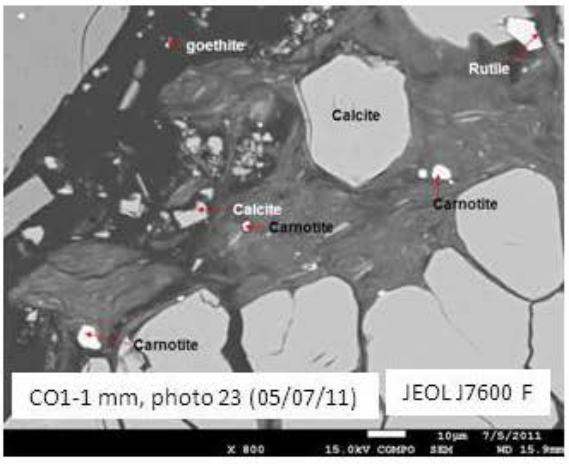


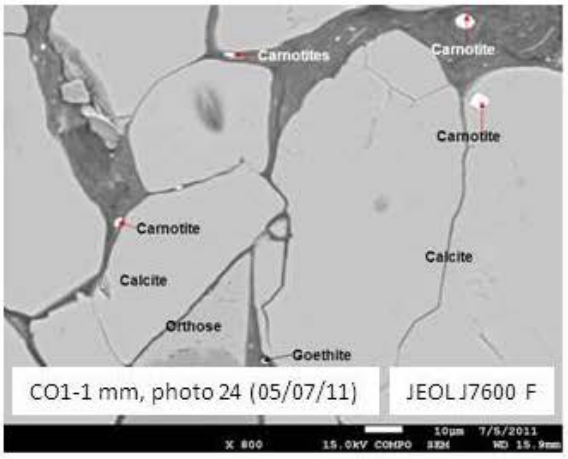
CARNOTITE, CO1-1 mm

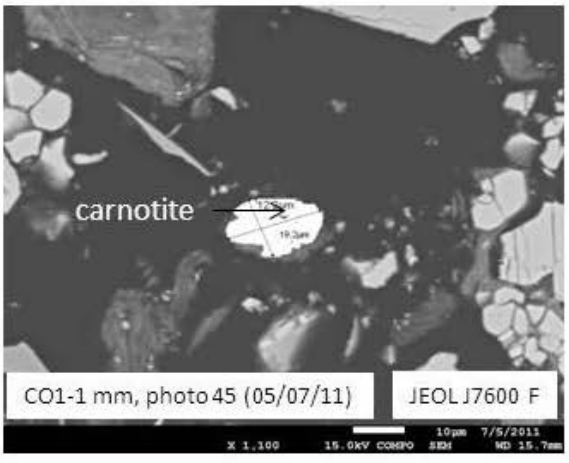




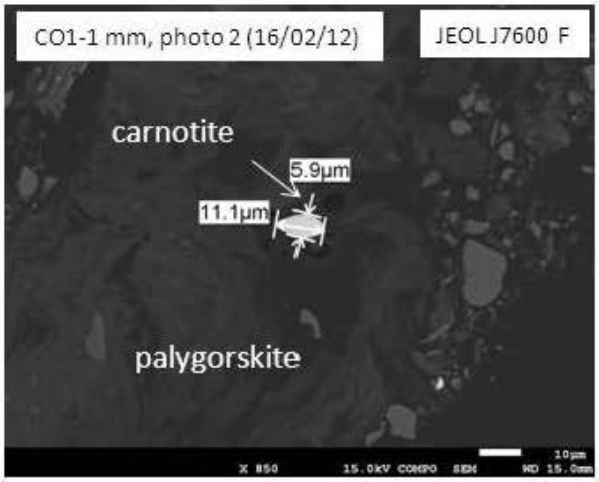


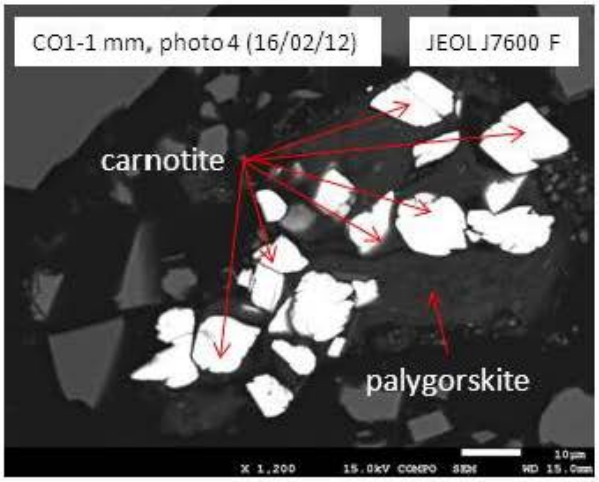


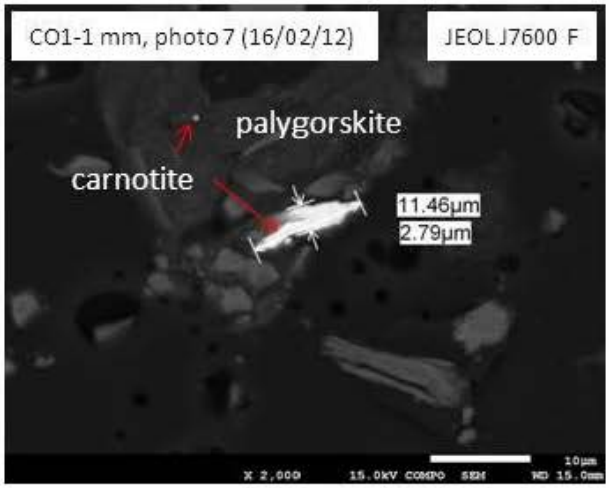


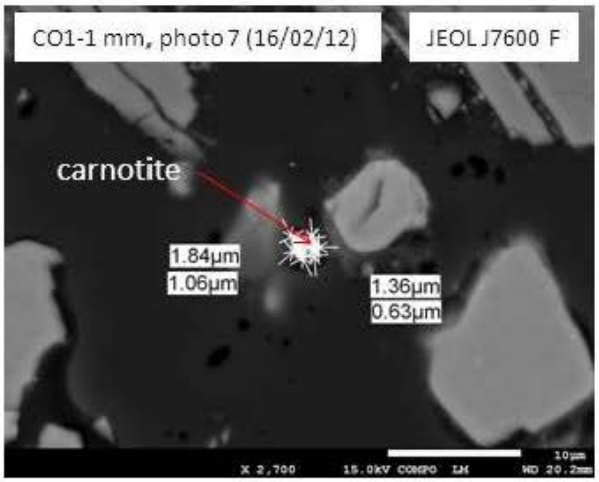


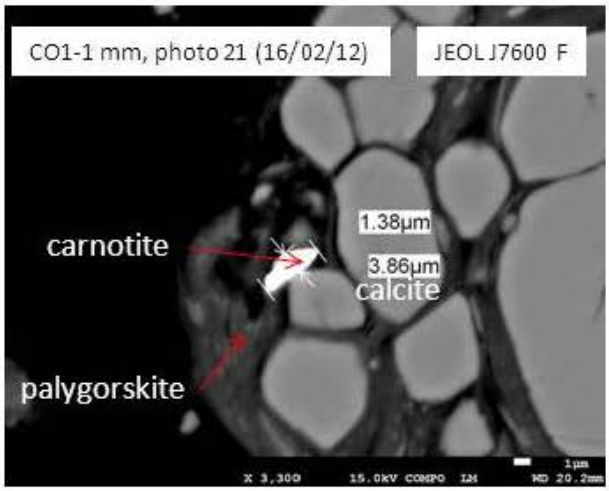
CARNOTITE, CO1-1 mm

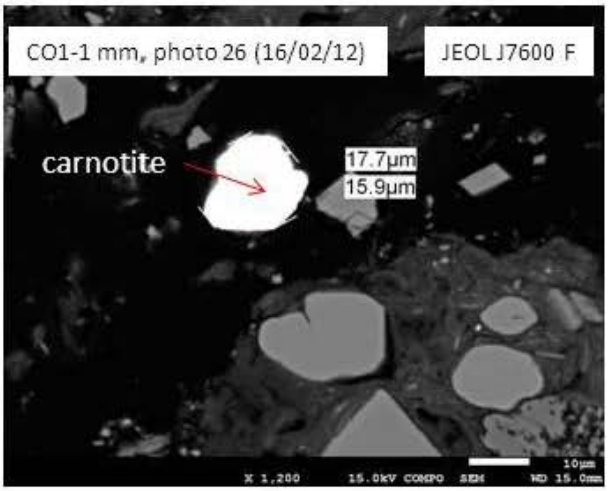




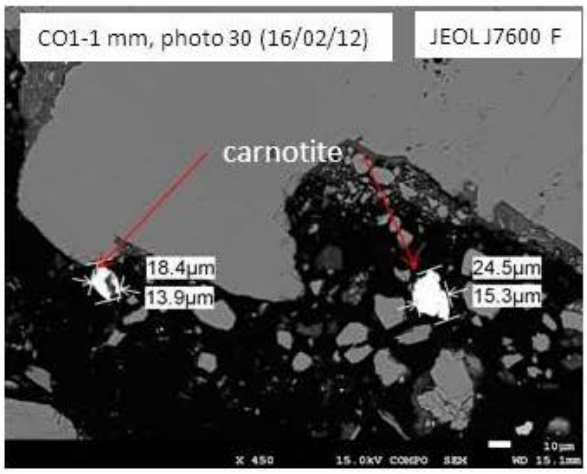


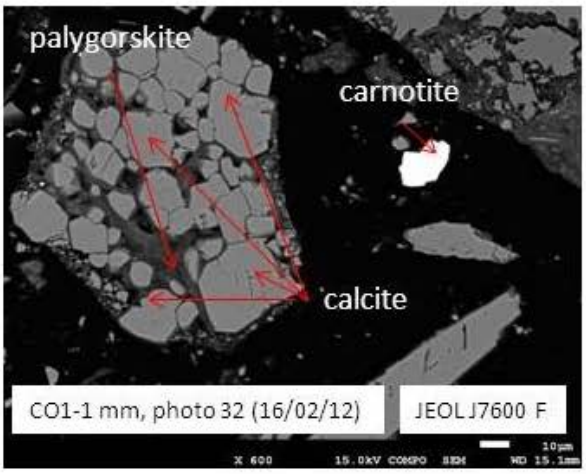


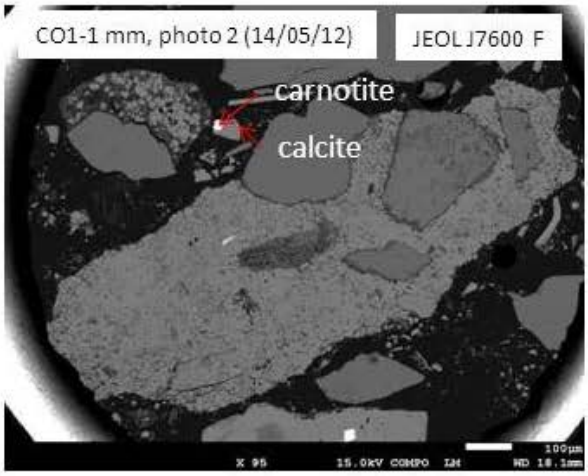


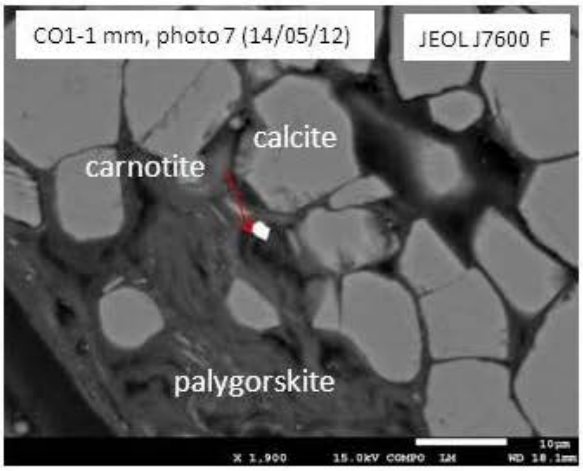


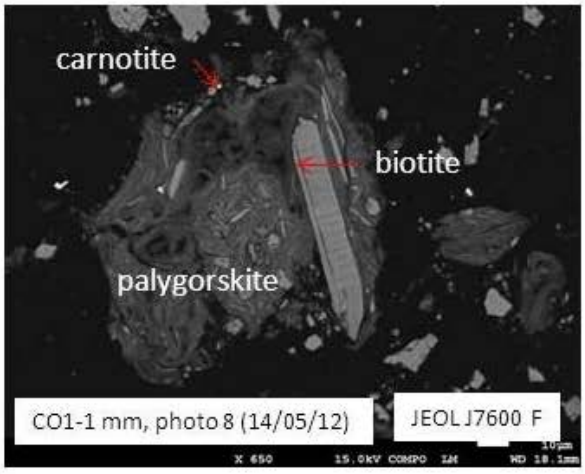
CARNOTITE, CO1-1 mm

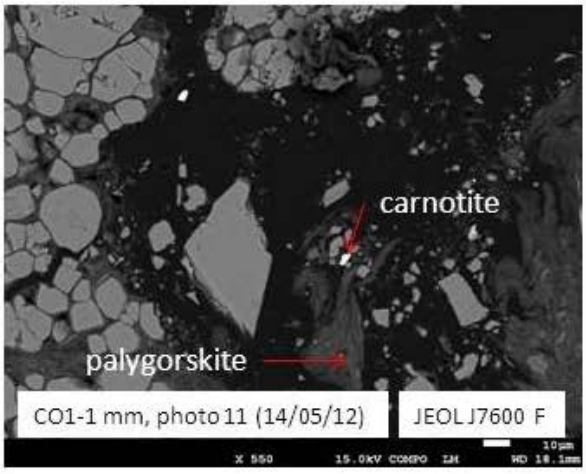




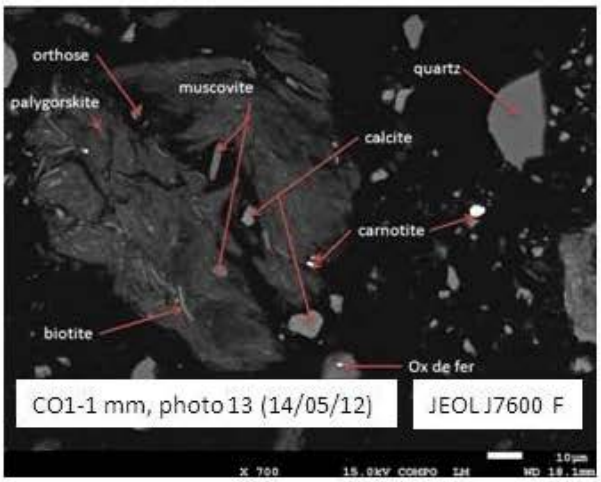


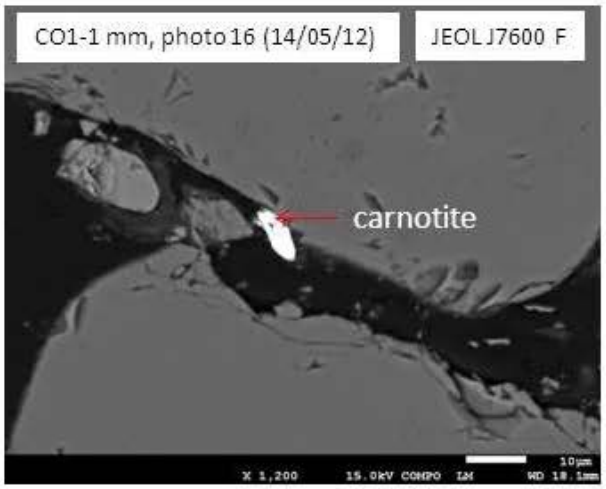


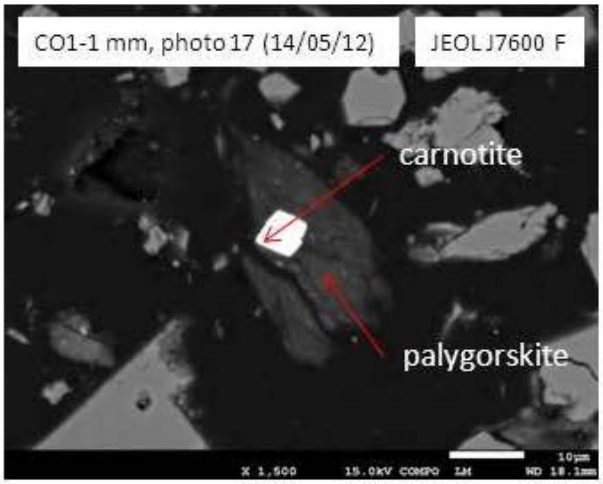


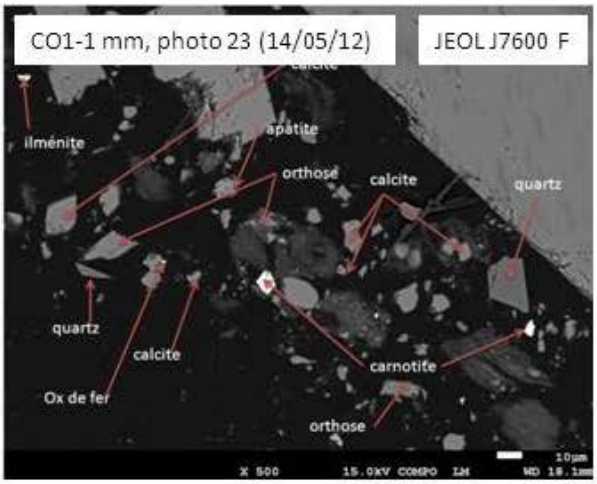


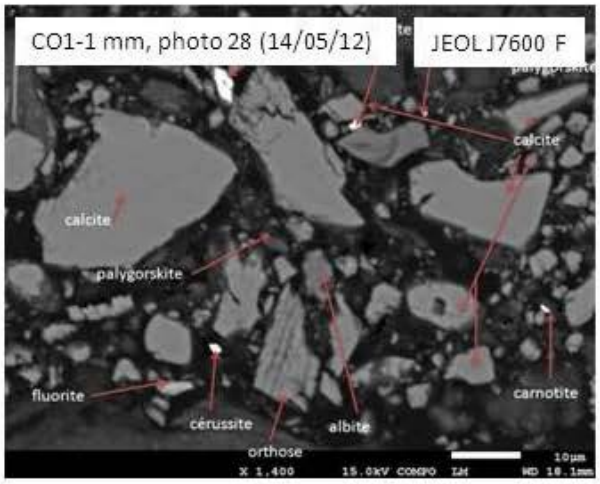
CARNOTITE, CO1-1 mm

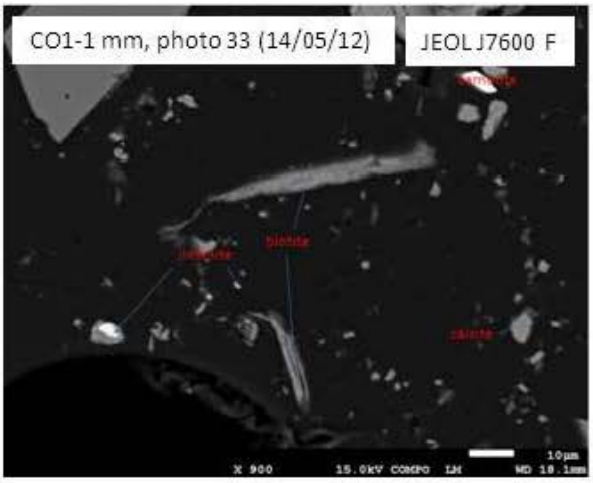




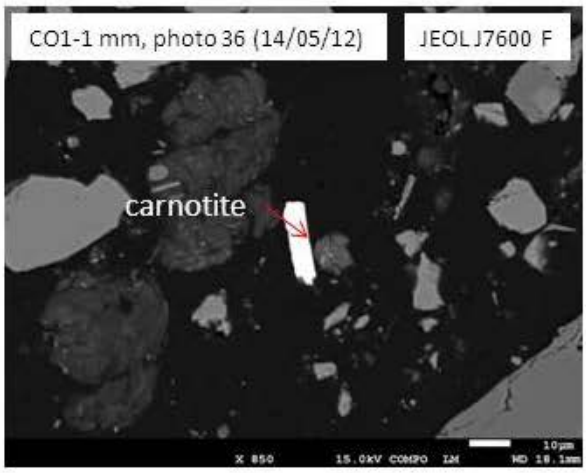


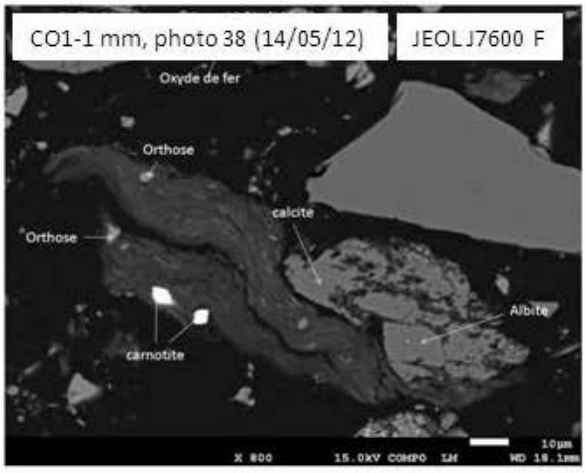


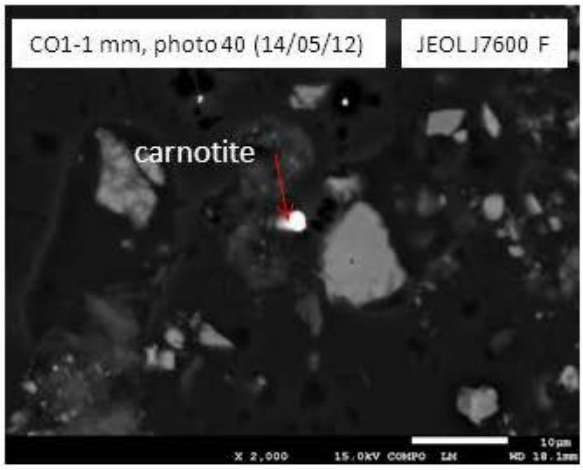




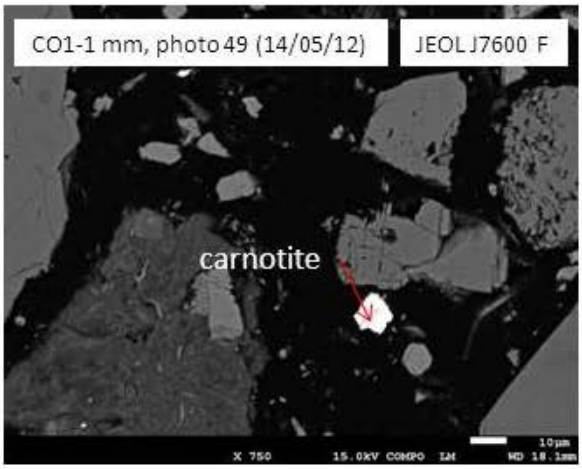
CARNOTITE, CO1-1 mm





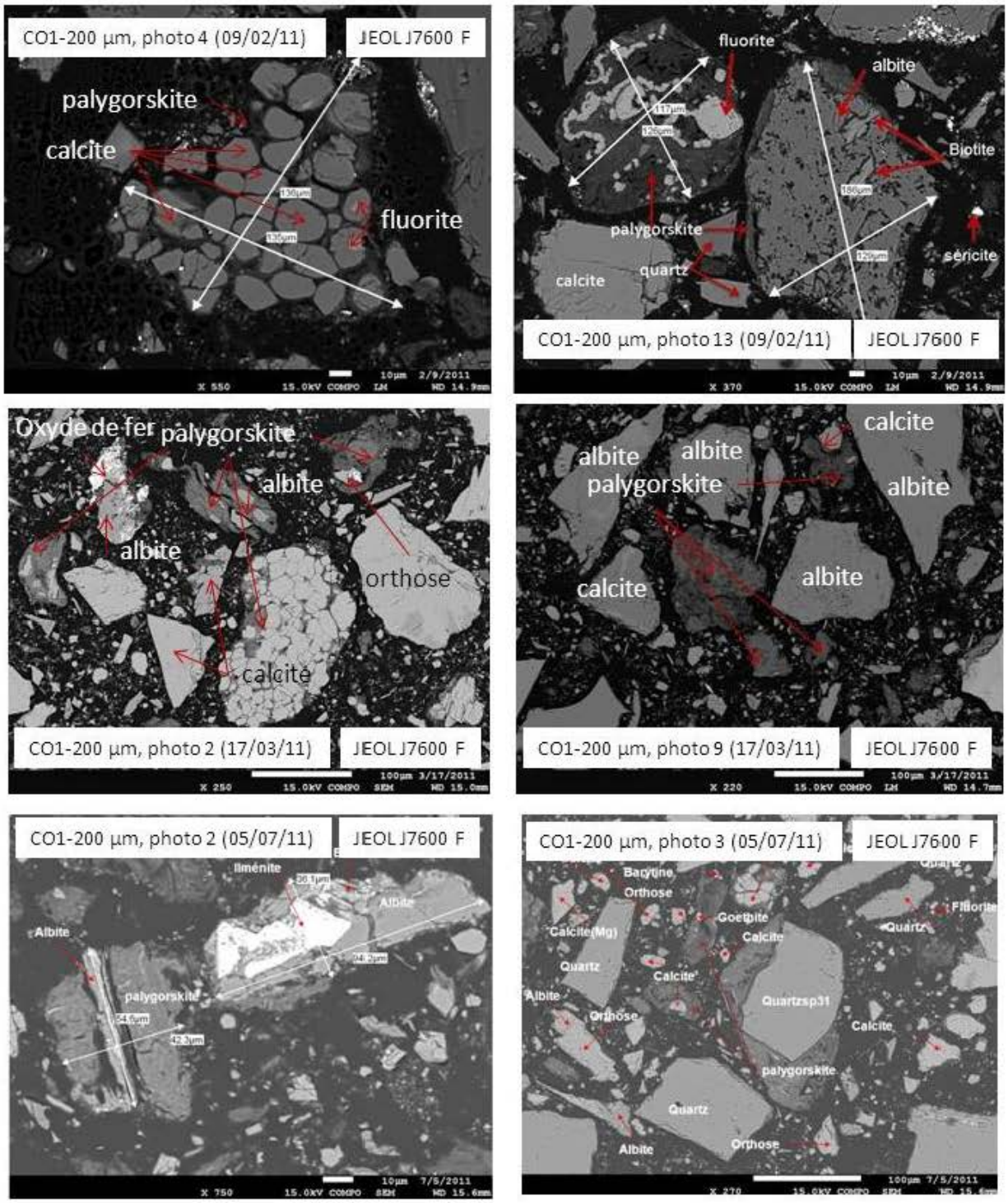




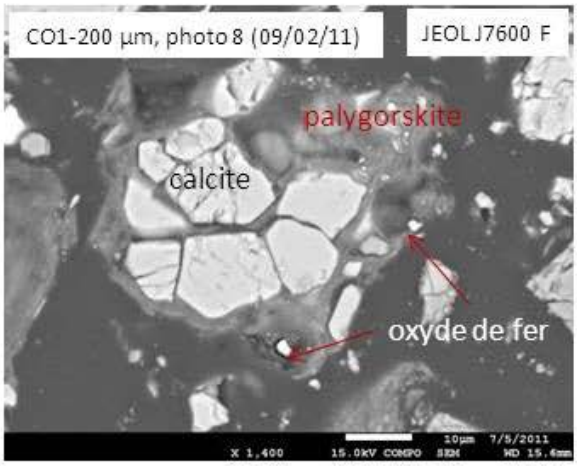


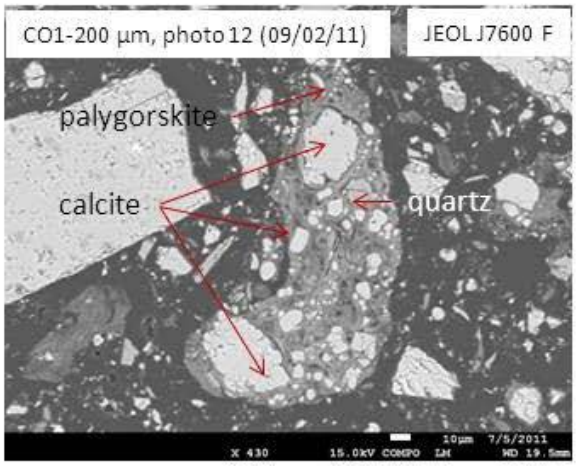
ANNEXE 11 - PHOTOGRAPHIES MEB – CARACTERISATION – TEXTURE AMAS PALYGORSKITE - 200 µM

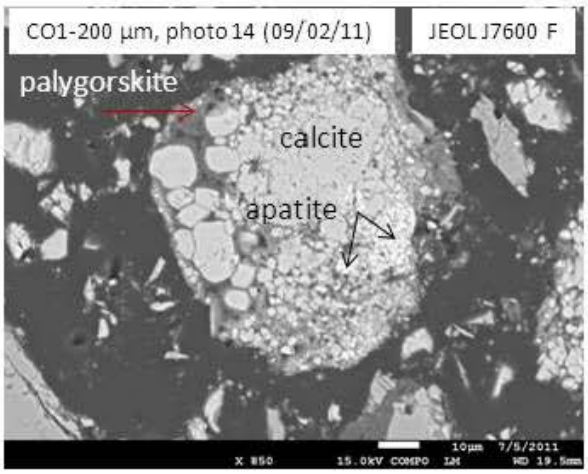
Amas Palygorskite CO1-200 µm

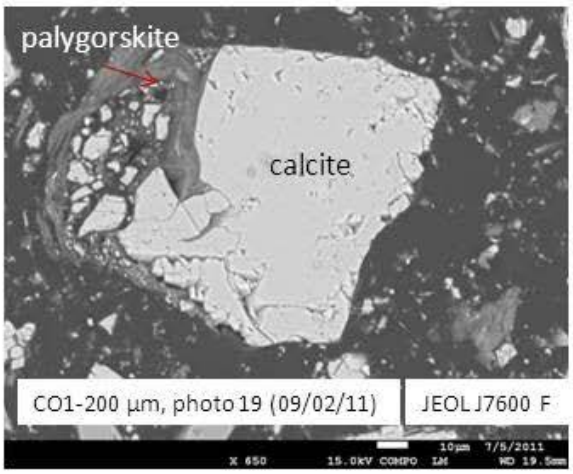


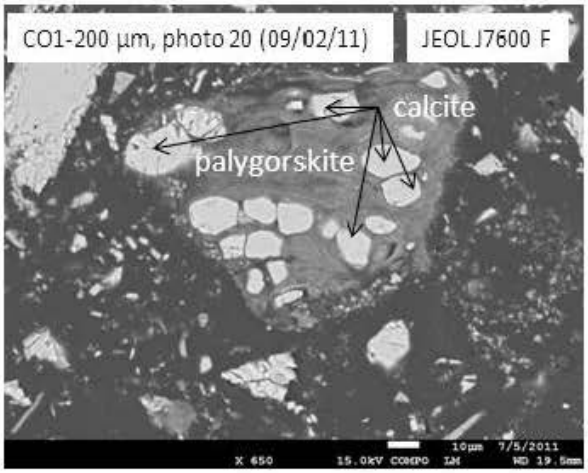
Amas Palygorskite CO1-200 µm

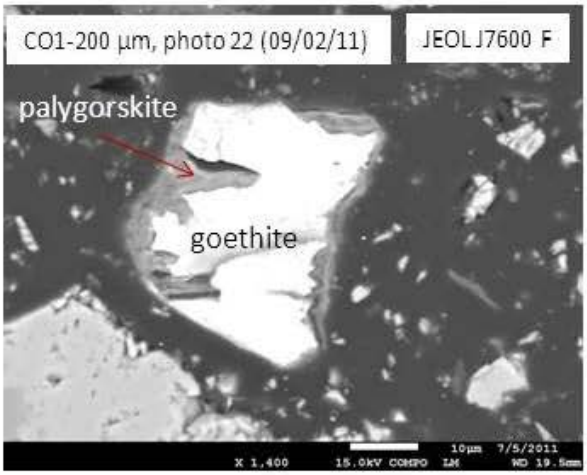




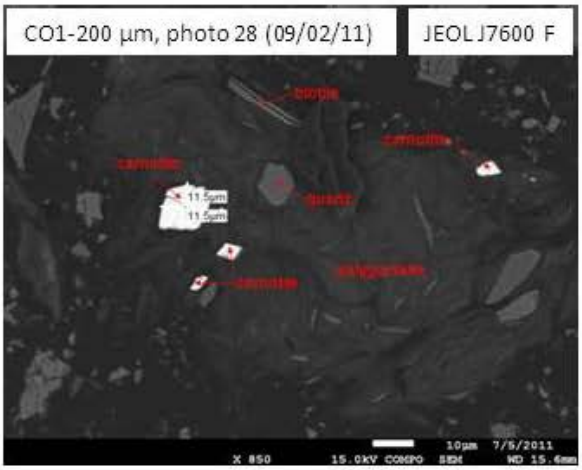


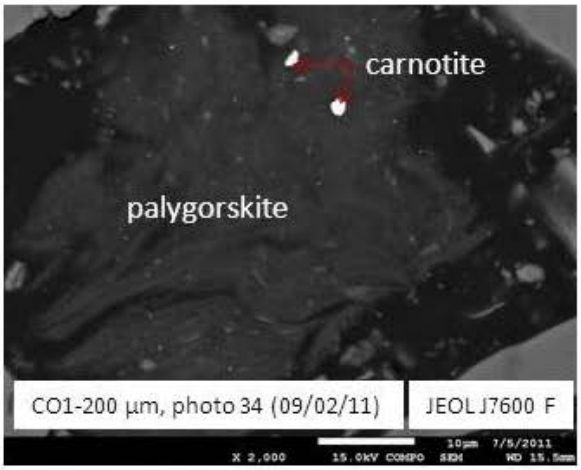


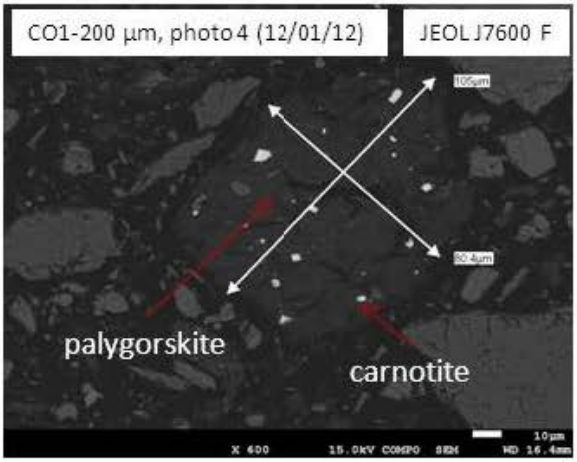


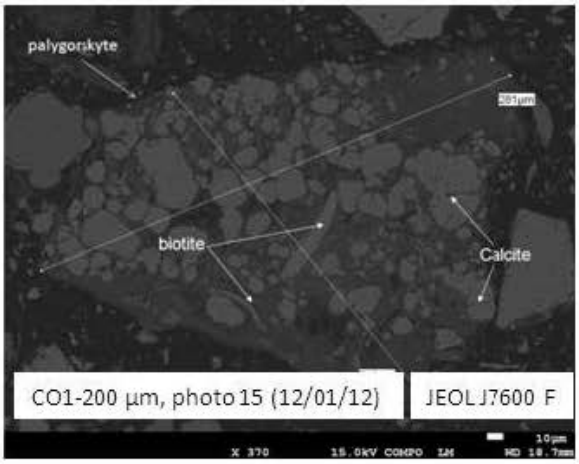


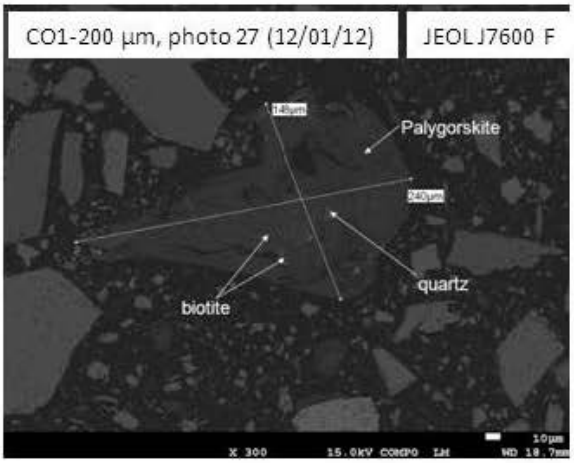
Amas Palygorskite CO1-200 µm

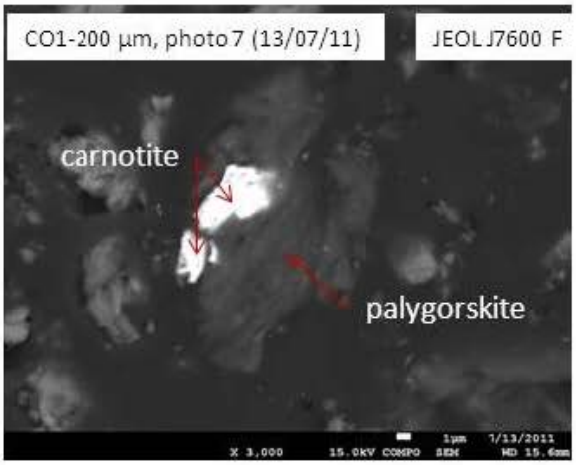




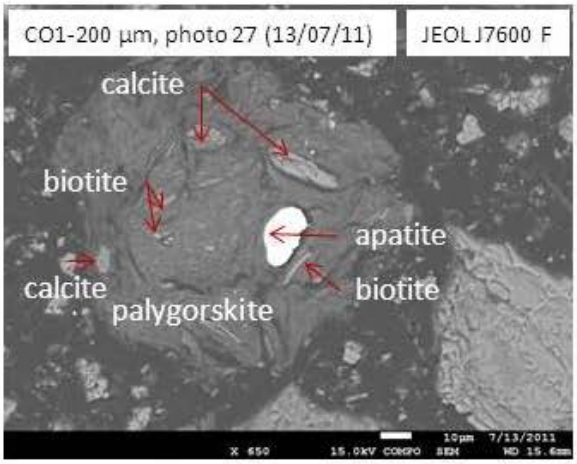


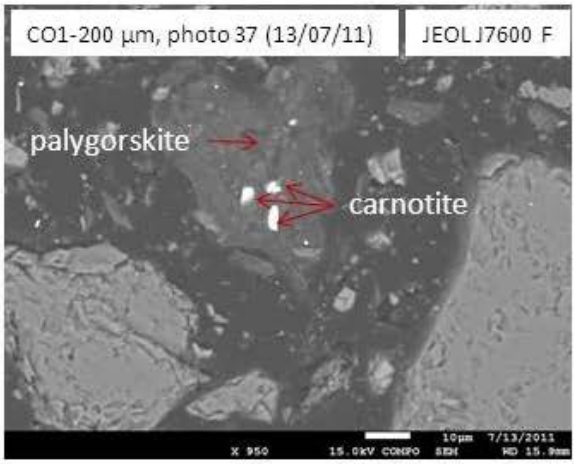


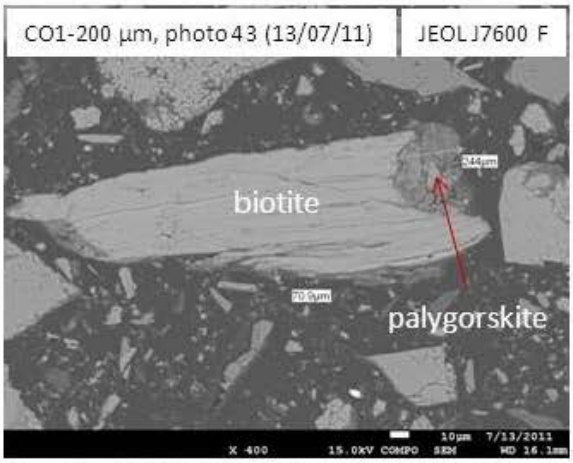


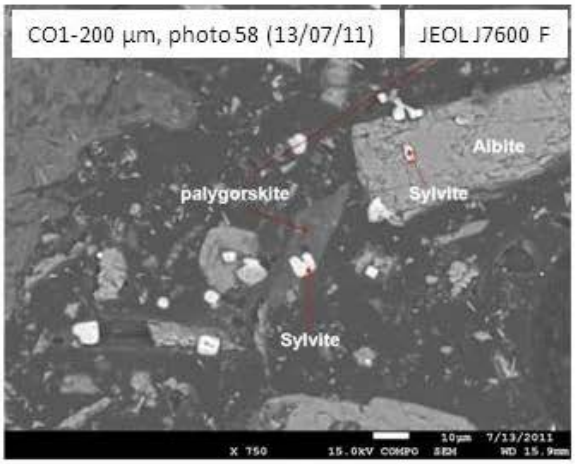


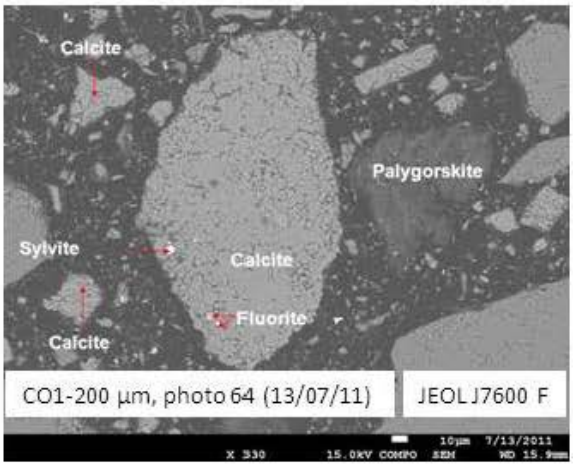
Amas Palygorskite CO1-200 µm

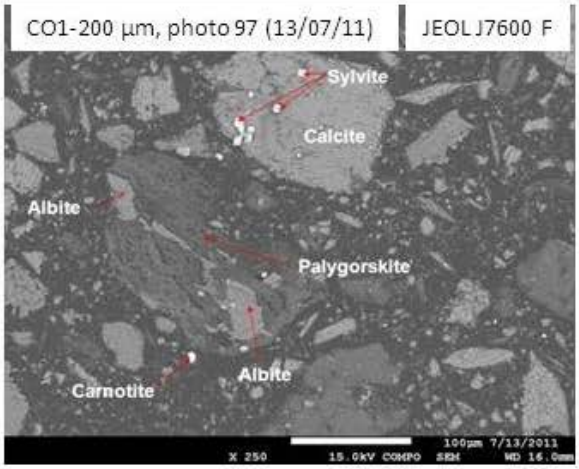












ANNEXE 12 – CALCULS TAUX DE RECOUVREMENT DE HDA ET DOD SUR LES SILICATES

QUARTZ HDA seul																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	4,00E-07	1,11E-04	1,00E-07	2,78E-05	4,00E-08	1,11E-05	6,00E-08	1,67E-05	0,7	0,2	0,14	1,19E-04	4,28E-07	4,74E-06	9,03E-02
5,00E-06	1,39E-03	8,75E-07	2,43E-04	5,00E-07	1,39E-04	8,75E-08	2,43E-05	4,12E-07	1,15E-04	0,7	0,2	0,14	8,19E-04	2,95E-06	4,74E-06	6,21E-01
1,00E-05	2,78E-03	6,28E-07	1,75E-04	1,00E-06	2,78E-04	6,28E-08	1,75E-05	9,37E-07	2,60E-04	0,7	0,2	0,14	1,86E-03	6,69E-06	4,74E-06	1,41E+00
5,00E-05	1,39E-02	8,84E-07	2,46E-04	5,00E-06	1,39E-03	8,84E-08	2,46E-05	4,91E-06	1,37E-03	0,7	0,2	0,14	9,75E-03	3,51E-05	4,74E-06	7,40E+00
1,00E-04	2,78E-02	4,16E-05	1,16E-02	1,00E-05	2,78E-03	4,16E-06	1,16E-03	5,84E-06	1,62E-03	0,7	0,2	0,14	1,16E-02	4,17E-05	4,74E-06	8,79E+00
2,00E-04	5,56E-02	1,01E-04	2,82E-02	2,00E-05	5,56E-03	1,01E-05	2,82E-03	9,86E-06	2,74E-03	0,7	0,2	0,14	1,96E-02	7,04E-05	4,74E-06	1,48E+01

QUARTZ HDA +DOD (1:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	0,7	0,2	0,14	1,89E-04	6,79E-07	4,74E-06	1,43E-01
5,00E-06	1,39E-03	5,219E-07	1,45E-04	5,00E-07	1,39E-04	5,22E-08	1,45E-05	4,48E-07	1,24E-04	0,7	0,2	0,14	8,89E-04	3,20E-06	4,74E-06	6,74E-01
1,00E-05	2,78E-03	2,301E-06	6,40E-04	1,00E-06	2,78E-04	2,30E-07	6,40E-05	7,70E-07	2,14E-04	0,7	0,2	0,14	1,53E-03	5,50E-06	4,74E-06	1,16E+00
5,00E-05	1,39E-02	2,119E-05	5,89E-03	5,00E-06	1,39E-03	2,12E-06	5,89E-04	2,88E-06	8,01E-04	0,7	0,2	0,14	5,72E-03	2,06E-05	4,74E-06	4,34E+00
1,00E-04	2,78E-02	4,373E-05	1,22E-02	1,00E-05	2,78E-03	4,37E-06	1,22E-03	5,63E-06	1,56E-03	0,7	0,2	0,14	1,12E-02	4,02E-05	4,74E-06	8,47E+00
2,00E-04	5,56E-02	8,911E-05	2,48E-02	2,00E-05	5,56E-03	8,91E-06	2,48E-03	1,11E-05	3,08E-03	0,7	0,2	0,14	2,20E-02	7,92E-05	4,74E-06	1,67E+01

QUARTZ HDA + DOD (2:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	2,986E-07	8,30E-05	1,00E-07	2,78E-05	2,99E-08	8,30E-06	7,01E-08	1,95E-05	0,7	0,2	0,14	1,39E-04	5,01E-07	4,74E-06	1,06E-01
5,00E-06	1,39E-03	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	0,7	0,2	0,14	9,83E-04	3,54E-06	4,74E-06	7,45E-01
1,00E-05	2,78E-03	2,473E-07	6,87E-05	1,00E-06	2,78E-04	2,47E-08	6,87E-06	9,75E-07	2,71E-04	0,7	0,2	0,14	1,94E-03	6,97E-06	4,74E-06	1,47E+00
5,00E-05	1,39E-02	7,224E-06	2,01E-03	5,00E-06	1,39E-03	7,22E-07	2,01E-04	4,28E-06	1,19E-03	0,7	0,2	0,14	8,49E-03	3,06E-05	4,74E-06	6,44E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,277E-05	1,47E-02	1,00E-05	2,78E-03	5,28E-06	1,47E-03	4,72E-06	1,31E-03	0,7	0,2	0,14	9,38E-03	3,37E-05	4,74E-06	7,11E+00
2,00E-04	5,56E-02	0,0001034	2,87E-02	2,00E-05	5,56E-03	1,03E-05	2,87E-03	9,66E-06	2,68E-03	0,7	0,2	0,14	1,92E-02	6,90E-05	4,74E-06	1,45E+01

QUARTZ DOD																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	3,32E-07	6,18E-05	1,00E-07	1,86E-05	3,32E-08	6,18E-06	6,68E-08	1,25E-05	0,7	0,2	0,14	8,90E-05	4,77E-07	2,94E-06	1,62E-01
5,00E-06	9,32E-04	2,37E-07	4,41E-05	5,00E-07	9,32E-05	2,37E-08	4,41E-06	4,76E-07	8,88E-05	0,7	0,2	0,14	6,34E-04	3,40E-06	2,94E-06	1,16E+00
1,00E-05	1,86E-03	1,53E-07	2,84E-05	1,00E-06	1,86E-04	1,53E-08	2,84E-06	9,85E-07	1,83E-04	0,7	0,2	0,14	1,31E-03	7,03E-06	2,94E-06	2,39E+00
5,00E-05	9,32E-03	6,06E-06	1,13E-03	5,00E-06	9,32E-04	6,06E-07	1,13E-04	4,39E-06	8,19E-04	0,7	0,2	0,14	5,85E-03	3,14E-05	2,94E-06	1,07E+01
1,00E-04	1,86E-02	5,86E-06	1,09E-03	1,00E-05	1,86E-03	5,86E-07	1,09E-04	9,41E-06	1,75E-03	0,7	0,2	0,14	1,25E-02	6,72E-05	2,94E-06	2,29E+01
2,00E-04	3,73E-02	6,94E-06	1,29E-03	2,00E-05	3,73E-03	6,94E-07	1,29E-04	1,93E-05	3,60E-03	0,7	0,2	0,14	2,57E-02	1,38E-04	2,94E-06	4,69E+01

QUARTZ DOD 1:1																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	2,17E-07	4,05E-05	1,00E-07	1,86E-05	2,17E-08	4,05E-06	7,83E-08	1,46E-05	0,7	0,2	0,14	1,04E-04	5,59E-07	2,94E-06	1,90E-01
5,00E-06	9,32E-04	1,20E-06	2,23E-04	5,00E-07	9,32E-05	1,20E-07	2,23E-05	3,80E-07	7,09E-05	0,7	0,2	0,14	5,06E-04	2,72E-06	2,94E-06	9,24E-01
1,00E-05	1,86E-03	2,06E-06	3,83E-04	1,00E-06	1,86E-04	2,06E-07	3,83E-05	7,94E-07	1,48E-04	0,7	0,2	0,14	1,06E-03	5,67E-06	2,94E-06	1,93E+00
5,00E-05	9,32E-03	2,39E-05	4,45E-03	5,00E-06	9,32E-04	2,39E-06	4,45E-04	2,61E-06	4,86E-04	0,7	0,2	0,14	3,47E-03	1,86E-05	2,94E-06	6,34E+00
1,00E-04	1,86E-02	3,45E-05	6,43E-03	1,00E-05	1,86E-03	3,45E-06	6,43E-04	6,55E-06	1,22E-03	0,7	0,2	0,14	8,72E-03	4,68E-05	2,94E-06	1,59E+01
2,00E-04	3,73E-02	2,42E-05	4,50E-03	2,00E-05	3,73E-03	2,42E-06	4,50E-04	1,76E-05	3,28E-03	0,7	0,2	0,14	2,34E-02	1,26E-04	2,94E-06	4,27E+01

QUARTZ DOD 2:1																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET quartz	masse quartz	surface quartz	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
5,00E-07	9,32E-05	6,67E-09	1,24E-06	5,00E-08	9,32E-06	6,67E-10	1,24E-07	4,93E-08	9,19E-06	0,7	0,2	0,14	6,57E-05	3,52E-07	2,94E-06	1,20E-01
1,00E-06	1,86E-04	1,71E-08	3,18E-06	1,00E-07	1,86E-05	1,71E-09	3,18E-07	9,83E-08	1,83E-05	0,7	0,2	0,14	1,31E-04	7,02E-07	2,94E-06	2,39E-01
5,00E-06	9,32E-04	7,04E-08	1,31E-05	5,00E-07	9,32E-05	7,04E-09	1,31E-06	4,93E-07	9,19E-05	0,7	0,2	0,14	6,56E-04	3,52E-06	2,94E-06	1,20E+00
1,00E-05	1,86E-03	4,23E-07	7,89E-05	1,00E-06	1,86E-04	4,23E-08	7,89E-06	9,58E-07	1,78E-04	0,7	0,2	0,14	1,27E-03	6,84E-06	2,94E-06	2,33E+00
5,00E-05	9,32E-03	4,30E-05	8,02E-03	5,00E-06	9,32E-04	4,30E-06	8,02E-04	6,98E-07	1,30E-04	0,7	0,2	0,14	9,29E-04	4,99E-06	2,94E-06	1,70E+00
1,00E-04	1,86E-02	1,54E-05	2,87E-03	1,00E-05	1,86E-03	1,54E-06	2,87E-04	8,46E-06	1,58E-03	0,7	0,2	0,14	1,13E-02	6,04E-05	2,94E-06	2,06E+01

ALBITE HDA seul																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	2,1	0,2	0,42	6,29E-05	2,26E-07	4,74E-06	4,77E-02
5,00E-06	1,39E-03	1,61E-07	4,48E-05	5,00E-07	1,39E-04	1,61E-08	4,48E-06	4,84E-07	1,34E-04	2,1	0,2	0,42	3,20E-04	1,15E-06	4,74E-06	2,43E-01
1,00E-05	2,78E-03	7,22E-07	2,01E-04	1,00E-06	2,78E-04	7,22E-08	2,01E-05	9,28E-07	2,58E-04	2,1	0,2	0,42	6,14E-04	2,21E-06	4,74E-06	4,66E-01
5,00E-05	1,39E-02	4,25E-06	1,18E-03	5,00E-06	1,39E-03	4,25E-07	1,18E-04	4,57E-06	1,27E-03	2,1	0,2	0,42	3,03E-03	1,09E-05	4,74E-06	2,30E+00
1,00E-04	2,78E-02	1,02E-05	2,83E-03	1,00E-05	2,78E-03	1,02E-06	2,83E-04	8,98E-06	2,50E-03	2,1	0,2	0,42	5,94E-03	2,14E-05	4,74E-06	4,51E+00
2,00E-04	5,56E-02	5,06E-06	1,41E-03	2,00E-05	5,56E-03	5,06E-07	1,41E-04	1,95E-05	5,42E-03	2,1	0,2	0,42	1,29E-02	4,64E-05	4,74E-06	9,78E+00

ALBITE HDA +DOD (1:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	2,1	0,2	0,42	6,29E-05	2,26E-07	4,74E-06	4,77E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	2,1	0,2	0,42	3,28E-04	1,18E-06	4,74E-06	2,48E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	2,1	0,2	0,42	6,58E-04	2,37E-06	4,74E-06	4,99E-01
5,00E-05	1,39E-02	4,25427E-06	1,18E-03	5,00E-06	1,39E-03	4,25E-07	1,18E-04	4,57E-06	1,27E-03	2,1	0,2	0,42	3,03E-03	1,09E-05	4,74E-06	2,30E+00
1,00E-04	2,78E-02	3,80489E-05	1,06E-02	1,00E-05	2,78E-03	3,80E-06	1,06E-03	6,20E-06	1,72E-03	2,1	0,2	0,42	4,10E-03	1,48E-05	4,74E-06	3,11E+00
2,00E-04	5,56E-02	5,31007E-05	1,48E-02	2,00E-05	5,56E-03	5,31E-06	1,48E-03	1,47E-05	4,08E-03	2,1	0,2	0,42	9,72E-03	3,50E-05	4,74E-06	7,37E+00

ALBITE HDA +DOD (2:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	2,1	0,2	0,42	6,29E-05	2,26E-07	4,74E-06	4,77E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	2,1	0,2	0,42	3,28E-04	1,18E-06	4,74E-06	2,48E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	2,1	0,2	0,42	6,58E-04	2,37E-06	4,74E-06	4,99E-01
5,00E-05	1,39E-02	2,69454E-05	7,49E-03	5,00E-06	1,39E-03	2,69E-06	7,49E-04	2,31E-06	6,41E-04	2,1	0,2	0,42	1,53E-03	5,49E-06	4,74E-06	1,16E+00
1,00E-04	2,78E-02	2,30601E-05	6,41E-03	1,00E-05	2,78E-03	2,31E-06	6,41E-04	7,69E-06	2,14E-03	2,1	0,2	0,42	5,09E-03	1,83E-05	4,74E-06	3,86E+00
2,00E-04	5,56E-02	2,22172E-05	6,17E-03	2,00E-05	5,56E-03	2,22E-06	6,17E-04	1,78E-05	4,94E-03	2,1	0,2	0,42	1,18E-02	4,23E-05	4,74E-06	8,92E+00

ALBITE DOD																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	2,75E-07	5,12E-05	1,00E-07	1,86E-05	2,75E-08	5,12E-06	7,25E-08	1,35E-05	2,1	0,2	0,42	3,22E-05	1,73E-07	2,94E-06	5,88E-02
5,00E-06	9,32E-04	1,64E-06	3,05E-04	5,00E-07	9,32E-05	1,64E-07	3,05E-05	3,36E-07	6,27E-05	2,1	0,2	0,42	1,49E-04	8,01E-07	2,94E-06	2,73E-01
1,00E-05	1,86E-03	4,08E-07	7,60E-05	1,00E-06	1,86E-04	4,08E-08	7,60E-06	9,59E-07	1,79E-04	2,1	0,2	0,42	4,26E-04	2,28E-06	2,94E-06	7,77E-01
5,00E-05	9,32E-03	3,65E-06	6,80E-04	5,00E-06	9,32E-04	3,65E-07	6,80E-05	4,64E-06	8,64E-04	2,1	0,2	0,42	2,06E-03	1,10E-05	2,94E-06	3,76E+00
1,00E-04	1,86E-02	3,11E-05	5,79E-03	1,00E-05	1,86E-03	3,11E-06	5,79E-04	6,89E-06	1,28E-03	2,1	0,2	0,42	3,06E-03	1,64E-05	2,94E-06	5,59E+00
2,00E-04	3,73E-02	1,57E-05	2,92E-03	2,00E-05	3,73E-03	1,57E-06	2,92E-04	1,84E-05	3,43E-03	2,1	0,2	0,42	8,18E-03	4,39E-05	2,94E-06	1,49E+01

ALBITE DOD 1:1																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	1,76E-08	3,27E-06	1,00E-07	1,86E-05	1,76E-09	1,86E-06	9,82E-08	1,68E-05	2,1	0,2	0,42	3,99E-05	2,34E-07	2,94E-06	7,96E-02
5,00E-06	9,32E-04	2,72E-07	5,06E-05	5,00E-07	9,32E-05	2,72E-08	9,32E-06	4,73E-07	8,39E-05	2,1	0,2	0,42	2,00E-04	1,13E-06	2,94E-06	3,83E-01
1,00E-05	1,86E-03	1,95E-07	3,64E-05	1,00E-06	1,86E-04	1,95E-08	1,86E-05	9,80E-07	1,68E-04	2,1	0,2	0,42	3,99E-04	2,33E-06	2,94E-06	7,94E-01
5,00E-05	9,32E-03	5,64E-06	1,05E-03	5,00E-06	9,32E-04	5,64E-07	9,32E-05	4,44E-06	8,39E-04	2,1	0,2	0,42	2,00E-03	1,06E-05	2,94E-06	3,59E+00
1,00E-04	1,86E-02	1,06E-05	1,98E-03	1,00E-05	1,86E-03	1,06E-06	1,86E-04	8,94E-06	1,68E-03	2,1	0,2	0,42	3,99E-03	2,13E-05	2,94E-06	7,24E+00
2,00E-04	3,73E-02	4,79E-05	8,92E-03	2,00E-05	3,73E-03	4,79E-06	3,73E-04	1,52E-05	3,35E-03	2,1	0,2	0,42	7,99E-03	3,62E-05	2,94E-06	1,23E+01

ALBITE DOD 1:2																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET albite	masse albite	surface albite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
5,00E-07	9,32E-05	7,93E-08	1,48E-05	5,00E-08	9,32E-06	7,93E-09	1,48E-06	4,21E-08	7,84E-06	2,1	0,2	0,42	1,87E-05	1,00E-07	2,94E-06	3,41E-02
1,00E-06	1,86E-04	3,61E-07	6,72E-05	1,00E-07	1,86E-05	3,61E-08	6,72E-06	6,39E-08	1,19E-05	2,1	0,2	0,42	2,84E-05	1,52E-07	2,94E-06	5,18E-02
5,00E-06	9,32E-04	5,14E-07	9,57E-05	5,00E-07	9,32E-05	5,14E-08	9,57E-06	4,49E-07	8,36E-05	2,1	0,2	0,42	1,99E-04	1,07E-06	2,94E-06	3,64E-01
1,00E-05	1,86E-03	8,96E-08	1,67E-05	1,00E-06	1,86E-04	8,96E-09	1,67E-06	9,91E-07	1,85E-04	2,1	0,2	0,42	4,40E-04	2,36E-06	2,94E-06	8,03E-01
5,00E-05	9,32E-03	1,06E-05	1,98E-03	5,00E-06	9,32E-04	1,06E-06	1,98E-04	3,94E-06	7,34E-04	2,1	0,2	0,42	1,75E-03	9,38E-06	2,94E-06	3,19E+00
1,00E-04	1,86E-02	7,80E-06	1,45E-03	1,00E-05	1,86E-03	7,80E-07	1,45E-04	9,22E-06	1,72E-03	2,1	0,2	0,42	4,09E-03	2,20E-05	2,94E-06	7,47E+00

MICROCLINE HDA seul																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m2/g	g	m2	g/m2	mol/m2	mol/m2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	1,5	0,2	0,3	8,80E-05	3,17E-07	4,74E-06	6,68E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	1,5	0,2	0,3	4,59E-04	1,65E-06	4,74E-06	3,48E-01
1,00E-05	2,78E-03	6,23981E-07	1,73E-04	1,00E-06	2,78E-04	6,24E-08	1,73E-05	9,38E-07	2,61E-04	1,5	0,2	0,3	8,69E-04	3,13E-06	4,74E-06	6,59E-01
5,00E-05	1,39E-02	2,90146E-06	8,06E-04	5,00E-06	1,39E-03	2,90E-07	8,06E-05	4,71E-06	1,31E-03	1,5	0,2	0,3	4,36E-03	1,57E-05	4,74E-06	3,31E+00
1,00E-04	2,78E-02	1,30878E-05	3,64E-03	1,00E-05	2,78E-03	1,31E-06	3,64E-04	8,69E-06	2,42E-03	1,5	0,2	0,3	8,05E-03	2,90E-05	4,74E-06	6,11E+00
2,00E-04	5,56E-02	4,21747E-06	1,17E-03	2,00E-05	5,56E-03	4,22E-07	1,17E-04	1,96E-05	5,44E-03	1,5	0,2	0,3	1,81E-02	6,53E-05	4,74E-06	1,38E+01

MICROCLINE HDA +DOD (1:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m2/g	g	m2	g/m2	mol/m2	mol/m2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	1,5	0,2	0,3	8,80E-05	3,17E-07	4,74E-06	6,68E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	1,5	0,2	0,3	4,59E-04	1,65E-06	4,74E-06	3,48E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	1,5	0,2	0,3	9,22E-04	3,32E-06	4,74E-06	6,99E-01
5,00E-05	1,39E-02	3,95479E-06	1,10E-03	5,00E-06	1,39E-03	3,95E-07	1,10E-04	4,60E-06	1,28E-03	1,5	0,2	0,3	4,27E-03	1,53E-05	4,74E-06	3,24E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,00037E-05	1,39E-02	1,00E-05	2,78E-03	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-06	1,39E-03	1,5	0,2	0,3	4,63E-03	1,67E-05	4,74E-06	3,51E+00
2,00E-04	5,56E-02	4,26461E-06	1,19E-03	2,00E-05	5,56E-03	4,26E-07	1,19E-04	1,96E-05	5,44E-03	1,5	0,2	0,3	1,81E-02	6,52E-05	4,74E-06	1,38E+01

MICROCLINE HDA +DOD (2:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m2/g	g	m2	g/m2	mol/m2	mol/m2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	1,5	0,2	0,3	8,80E-05	3,17E-07	4,74E-06	6,68E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	1,5	0,2	0,3	4,59E-04	1,65E-06	4,74E-06	3,48E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	1,5	0,2	0,3	9,22E-04	3,32E-06	4,74E-06	6,99E-01
5,00E-05	1,39E-02	7,52458E-07	2,09E-04	5,00E-06	1,39E-03	7,52E-08	2,09E-05	4,92E-06	1,37E-03	1,5	0,2	0,3	4,56E-03	1,64E-05	4,74E-06	3,46E+00
1,00E-04	2,78E-02	4,95918E-05	1,38E-02	1,00E-05	2,78E-03	4,96E-06	1,38E-03	5,04E-06	1,40E-03	1,5	0,2	0,3	4,67E-03	1,68E-05	4,74E-06	3,54E+00
2,00E-04	5,56E-02	4,00826E-06	1,11E-03	2,00E-05	5,56E-03	4,01E-07	1,11E-04	1,96E-05	5,45E-03	1,5	0,2	0,3	1,82E-02	6,53E-05	4,74E-06	1,38E+01

MICROCLINE DOD																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	5,80E-07	1,08E-04	1,00E-07	1,86E-05	5,80E-08	1,08E-05	4,20E-08	7,83E-06	1,5	0,2	0,3	2,61E-05	1,40E-07	2,94E-06	4,76E-02
5,00E-06	9,32E-04	2,49E-06	4,65E-04	5,00E-07	9,32E-05	2,49E-07	4,65E-05	2,51E-07	4,67E-05	1,5	0,2	0,3	1,56E-04	8,35E-07	2,94E-06	2,84E-01
1,00E-05	1,86E-03	4,62E-06	8,60E-04	1,00E-06	1,86E-04	4,62E-07	8,60E-05	5,38E-07	1,00E-04	1,5	0,2	0,3	3,34E-04	1,79E-06	2,94E-06	6,11E-01
5,00E-05	9,32E-03	5,31E-06	9,90E-04	5,00E-06	9,32E-04	5,31E-07	9,90E-05	4,47E-06	8,33E-04	1,5	0,2	0,3	2,78E-03	1,49E-05	2,94E-06	5,07E+00
1,00E-04	1,86E-02	3,26E-05	6,08E-03	1,00E-05	1,86E-03	3,26E-06	6,08E-04	6,74E-06	1,26E-03	1,5	0,2	0,3	4,19E-03	2,25E-05	2,94E-06	7,64E+00
2,00E-04	3,73E-02	3,88E-05	7,22E-03	2,00E-05	3,73E-03	3,88E-06	7,22E-04	1,61E-05	3,00E-03	1,5	0,2	0,3	1,00E-02	5,37E-05	2,94E-06	1,83E+01

MICROCLINE DOD 1:1																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	1,00E-07	1,87E-05	1,00E-07	1,86E-05	1,00E-08	1,87E-06	9,00E-08	1,68E-05	1,5	0,2	0,3	5,59E-05	3,00E-07	2,94E-06	1,02E-01
5,00E-06	9,32E-04	4,18E-07	7,79E-05	5,00E-07	9,32E-05	4,18E-08	7,79E-06	4,58E-07	8,54E-05	1,5	0,2	0,3	2,85E-04	1,53E-06	2,94E-06	5,20E-01
1,00E-05	1,86E-03	2,35E-07	4,39E-05	1,00E-06	1,86E-04	2,35E-08	4,39E-06	9,76E-07	1,82E-04	1,5	0,2	0,3	6,07E-04	3,25E-06	2,94E-06	1,11E+00
5,00E-05	9,32E-03	4,29E-06	7,99E-04	5,00E-06	9,32E-04	4,29E-07	7,99E-05	4,57E-06	8,52E-04	1,5	0,2	0,3	2,84E-03	1,52E-05	2,94E-06	5,19E+00
1,00E-04	1,86E-02	5,56E-05	1,04E-02	1,00E-05	1,86E-03	5,56E-06	1,04E-03	4,44E-06	8,28E-04	1,5	0,2	0,3	2,76E-03	1,48E-05	2,94E-06	5,04E+00
2,00E-04	3,73E-02	1,49E-05	2,77E-03	2,00E-05	3,73E-03	1,49E-06	2,77E-04	1,85E-05	3,45E-03	1,5	0,2	0,3	1,15E-02	6,17E-05	2,94E-06	2,10E+01

MICROCLINE DOD 1:2																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET microcline	masse microcline	surface microcline	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
5,00E-07	9,32E-05	7,69E-08	1,43E-05	5,00E-08	9,32E-06	7,69E-09	1,43E-06	4,23E-08	7,88E-06	1,5	0,2	0,3	2,63E-05	1,41E-07	2,94E-06	4,80E-02
1,00E-06	1,86E-04	2,58E-08	4,81E-06	1,00E-07	1,86E-05	2,58E-09	4,81E-07	9,74E-08	1,82E-05	1,5	0,2	0,3	6,05E-05	3,25E-07	2,94E-06	1,11E-01
5,00E-06	9,32E-04	2,13E-07	3,97E-05	5,00E-07	9,32E-05	2,13E-08	3,97E-06	4,79E-07	8,92E-05	1,5	0,2	0,3	2,97E-04	1,60E-06	2,94E-06	5,43E-01
1,00E-05	1,86E-03	1,57E-06	2,92E-04	1,00E-06	1,86E-04	1,57E-07	2,92E-05	8,43E-07	1,57E-04	1,5	0,2	0,3	5,24E-04	2,81E-06	2,94E-06	9,57E-01
5,00E-05	9,32E-03	3,61E-05	6,72E-03	5,00E-06	9,32E-04	3,61E-06	6,72E-04	1,39E-06	2,59E-04	1,5	0,2	0,3	8,65E-04	4,64E-06	2,94E-06	1,58E+00
1,00E-04	1,86E-02	6,94E-06	1,29E-03	1,00E-05	1,86E-03	6,94E-07	1,29E-04	9,31E-06	1,73E-03	1,5	0,2	0,3	5,78E-03	3,10E-05	2,94E-06	1,06E+01

BIOTITE HDA seul																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	4,24E-07	1,18E-04	1,00E-07	2,78E-05	4,24E-08	1,18E-05	5,76E-08	1,60E-05	4	0,2	0,8	2,00E-05	7,20E-08	4,74E-06	1,52E-02
5,00E-06	1,39E-03	7,54E-07	2,09E-04	5,00E-07	1,39E-04	7,54E-08	2,09E-05	4,25E-07	1,18E-04	4	0,2	0,8	1,48E-04	5,31E-07	4,74E-06	1,12E-01
1,00E-05	2,78E-03	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	4	0,2	0,8	3,46E-04	1,24E-06	4,74E-06	2,62E-01
5,00E-05	1,39E-02	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-05	2,78E-03	5,00E-09	1,39E-06	1,00E-05	2,78E-03	4	0,2	0,8	3,47E-03	1,25E-05	4,74E-06	2,63E+00

BIOTITE HDA +DOD (1:1)																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	3,00E-07	8,35E-05	1,00E-07	2,78E-05	3,00E-08	8,35E-06	7,00E-08	1,94E-05	4	0,2	0,8	2,43E-05	8,75E-08	4,74E-06	1,84E-02
5,00E-06	1,39E-03	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	4	0,2	0,8	1,72E-04	6,19E-07	4,74E-06	1,30E-01
1,00E-05	2,78E-03	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	4	0,2	0,8	3,46E-04	1,24E-06	4,74E-06	2,62E-01
5,00E-05	1,39E-02	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-05	2,78E-03	5,00E-09	1,39E-06	1,00E-05	2,78E-03	4	0,2	0,8	3,47E-03	1,25E-05	4,74E-06	2,63E+00

BIOTITE HDA +DOD (2:1)																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	4	0,2	0,8	3,30E-05	1,19E-07	4,74E-06	2,50E-02
5,00E-06	1,39E-03	0,00000005	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	4	0,2	0,8	1,72E-04	6,19E-07	4,74E-06	1,30E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	4	0,2	0,8	3,46E-04	1,24E-06	4,74E-06	2,62E-01
5,00E-05	1,39E-02	0,00000005	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	0,00000005	1,39E-05	1,00E-05	2,78E-03	5,00E-09	1,39E-06	1,00E-05	2,78E-03	4	0,2	0,8	3,47E-03	1,25E-05	4,74E-06	2,63E+00

BIOTITE DOD															
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	2,17E-07	4,05E-05	1,00E-07	1,86E-05	2,17E-08	4,05E-06	7,83E-08	1,46E-05	4	0,2	0,8	1,82E-05	9,79E-08	2,94E-06	3,33E-02
5,00E-06	9,32E-04	7,13E-07	1,33E-04	5,00E-07	9,32E-05	7,13E-08	1,33E-05	4,29E-07	7,99E-05	4	0,2	0,8	9,99E-05	5,36E-07	2,94E-06	1,82E-01
1,00E-05	1,86E-03	5,25E-08	9,78E-06	1,00E-06	1,86E-04	5,25E-09	9,78E-07	9,95E-07	1,85E-04	4	0,2	0,8	2,32E-04	1,24E-06	2,94E-06	4,23E-01
5,00E-05	9,32E-03	6,86E-06	1,28E-03	5,00E-06	9,32E-04	6,86E-07	1,28E-04	4,31E-06	8,04E-04	4	0,2	0,8	1,00E-03	5,39E-06	2,94E-06	1,83E+00
1,00E-04	1,86E-02	1,81E-05	3,37E-03	1,00E-05	1,86E-03	1,81E-06	3,37E-04	8,19E-06	1,53E-03	4	0,2	0,8	1,91E-03	1,02E-05	2,94E-06	3,48E+00

BIOTITE DOD 1:1															
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	1,13E-07	2,10E-05	1,00E-07	1,86E-05	1,13E-08	2,10E-06	8,87E-08	1,65E-05	4	0,2	0,8	2,07E-05	1,11E-07	2,94E-06	3,77E-02
5,00E-06	9,32E-04	1,26E-06	2,35E-04	5,00E-07	9,32E-05	1,26E-07	2,35E-05	3,74E-07	6,97E-05	4	0,2	0,8	8,71E-05	4,67E-07	2,94E-06	1,59E-01
1,00E-05	1,86E-03	6,11E-07	1,14E-04	1,00E-06	1,86E-04	6,11E-08	1,14E-05	9,39E-07	1,75E-04	4	0,2	0,8	2,19E-04	1,17E-06	2,94E-06	3,99E-01
5,00E-05	9,32E-03	8,02E-06	1,49E-03	5,00E-06	9,32E-04	8,02E-07	1,49E-04	4,20E-06	7,82E-04	4	0,2	0,8	9,78E-04	5,25E-06	2,94E-06	1,79E+00
1,00E-04	1,86E-02	1,08E-05	2,01E-03	1,00E-05	1,86E-03	1,08E-06	2,01E-04	8,92E-06	1,66E-03	4	0,2	0,8	2,08E-03	1,12E-05	2,94E-06	3,79E+00

BIOTITE DOD 2:1															
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET biotite	masse biotite	surface biotite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
5,00E-07	9,32E-05	5,00E-09	9,32E-07	5,00E-08	9,32E-06	5,00E-10	9,32E-08	4,95E-08	9,22E-06	4	0,2	0,8	1,15E-05	6,19E-08	2,94E-06	2,11E-02
1,00E-06	1,86E-04	2,21E-08	4,12E-06	1,00E-07	1,86E-05	2,21E-09	4,12E-07	9,78E-08	1,82E-05	4	0,2	0,8	2,28E-05	1,22E-07	2,94E-06	4,16E-02
5,00E-06	9,32E-04	2,01E-07	3,75E-05	5,00E-07	9,32E-05	2,01E-08	3,75E-06	4,80E-07	8,94E-05	4	0,2	0,8	1,12E-04	6,00E-07	2,94E-06	2,04E-01
1,00E-05	1,86E-03	1,78E-07	3,32E-05	1,00E-06	1,86E-04	1,78E-08	3,32E-06	9,82E-07	1,83E-04	4	0,2	0,8	2,29E-04	1,23E-06	2,94E-06	4,18E-01
5,00E-05	9,32E-03	3,40E-06	6,33E-04	5,00E-06	9,32E-04	3,40E-07	6,33E-05	4,66E-06	8,68E-04	4	0,2	0,8	1,09E-03	5,83E-06	2,94E-06	1,98E+00

MUSCOVITE HDA seul																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	4,67E-07	1,30E-04	1,00E-07	2,78E-05	4,67E-08	1,30E-05	5,33E-08	1,48E-05	4	0,2	0,8	1,85E-05	6,67E-08	4,74E-06	1,41E-02
5,00E-06	1,39E-03	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-07	1,39E-04	5,00E-09	1,39E-06	4,95E-07	1,38E-04	4	0,2	0,8	1,72E-04	6,19E-07	4,74E-06	1,30E-01
1,00E-05	2,78E-03	7,94E-07	2,21E-04	1,00E-06	2,78E-04	7,94E-08	2,21E-05	9,21E-07	2,56E-04	4	0,2	0,8	3,20E-04	1,15E-06	4,74E-06	2,43E-01
5,00E-05	1,39E-02	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-05	2,78E-03	5,00E-09	1,39E-06	1,00E-05	2,78E-03	4	0,2	0,8	3,47E-03	1,25E-05	4,74E-06	2,63E+00

MUSCOVITE HDA +DOD (1:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	3,50E-07	9,74E-05	1,00E-07	2,78E-05	3,50E-08	9,74E-06	6,50E-08	1,81E-05	4	0,2	0,8	2,26E-05	8,12E-08	4,74E-06	1,71E-02
5,00E-06	1,39E-03	2,96E-07	8,22E-05	5,00E-07	1,39E-04	2,96E-08	8,22E-06	4,70E-07	1,31E-04	4	0,2	0,8	1,63E-04	5,88E-07	4,74E-06	1,24E-01
1,00E-05	2,78E-03	5,00E-08	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	4	0,2	0,8	3,46E-04	1,24E-06	4,74E-06	2,62E-01
5,00E-05	1,39E-02	5,00E-08	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	6,73E-06	1,87E-03	1,00E-05	2,78E-03	6,73E-07	1,87E-04	9,33E-06	2,59E-03	4	0,2	0,8	3,24E-03	1,17E-05	4,74E-06	2,46E+00

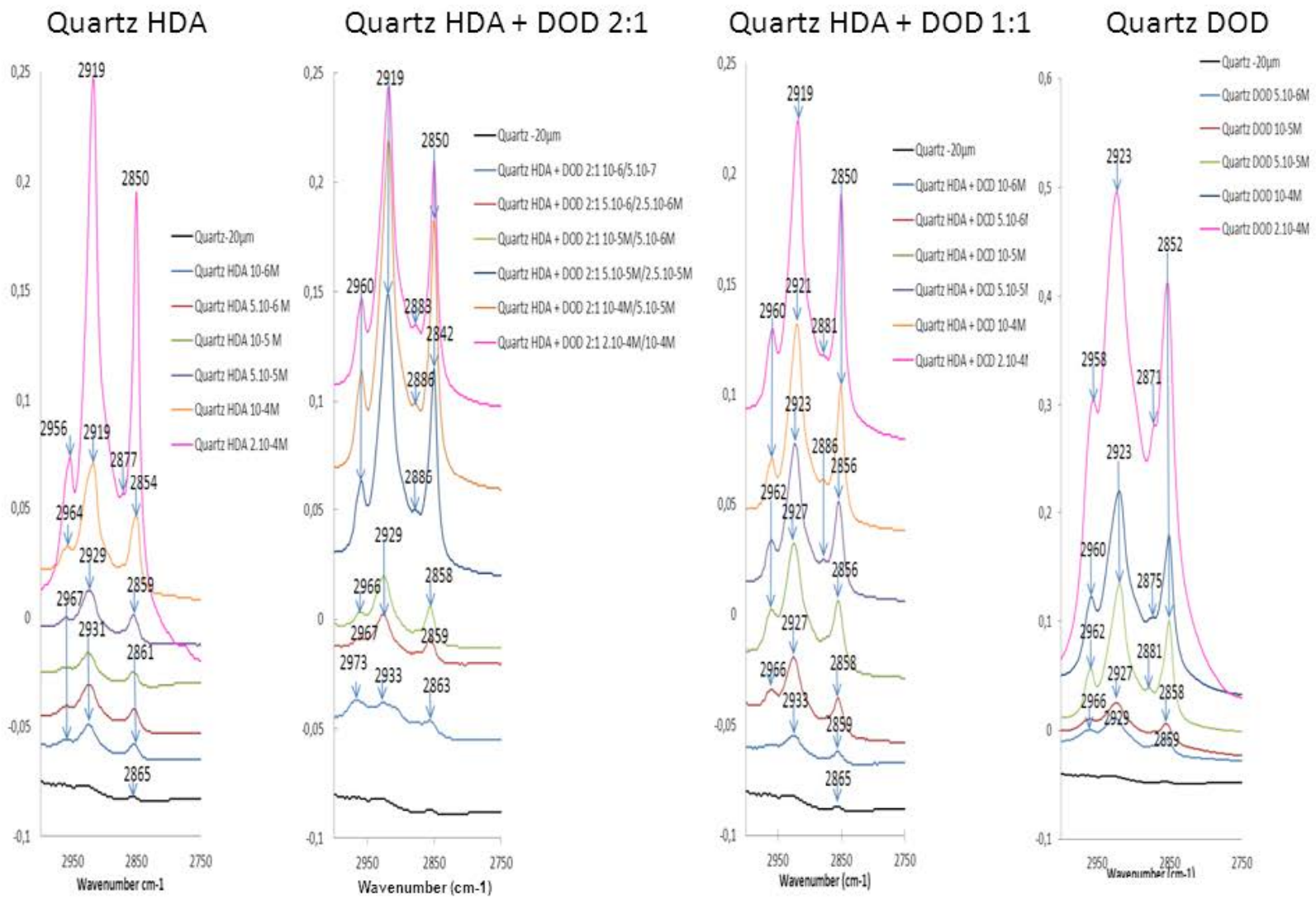
MUSCOVITE HDA +DOD (2:1)																
concentration initiale		concentration equilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	2,78E-04	0,00000005	1,39E-05	1,00E-07	2,78E-05	5,00E-09	1,39E-06	9,50E-08	2,64E-05	4	0,2	0,8	3,30E-05	1,19E-07	4,74E-06	2,50E-02
5,00E-06	1,39E-03	2,91315E-07	8,10E-05	5,00E-07	1,39E-04	2,91E-08	8,10E-06	4,71E-07	1,31E-04	4	0,2	0,8	1,64E-04	5,89E-07	4,74E-06	1,24E-01
1,00E-05	2,78E-03	0,00000005	1,39E-05	1,00E-06	2,78E-04	5,00E-09	1,39E-06	9,95E-07	2,77E-04	4	0,2	0,8	3,46E-04	1,24E-06	4,74E-06	2,62E-01
5,00E-05	1,39E-02	0,00000005	1,39E-05	5,00E-06	1,39E-03	5,00E-09	1,39E-06	5,00E-06	1,39E-03	4	0,2	0,8	1,74E-03	6,24E-06	4,74E-06	1,32E+00
1,00E-04	2,78E-02	5,10369E-05	1,42E-02	1,00E-05	2,78E-03	5,10E-06	1,42E-03	4,90E-06	1,36E-03	4	0,2	0,8	1,70E-03	6,12E-06	4,74E-06	1,29E+00

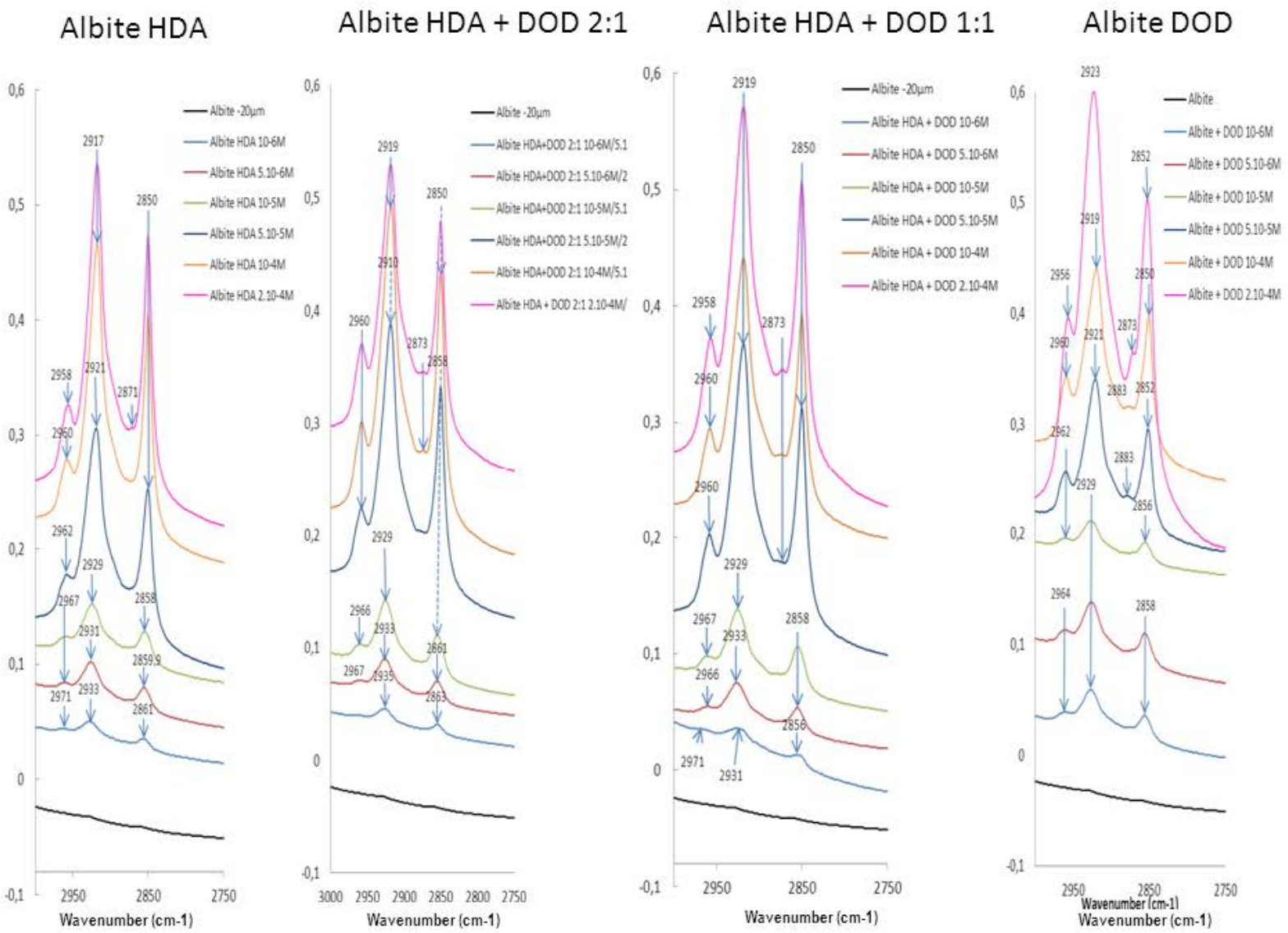
MUSCOVITE DOD																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	4,23E-08	7,89E-06	1,00E-07	1,86E-05	4,23E-09	7,89E-07	9,58E-08	1,78E-05	4	0,2	0,8	2,23E-05	1,20E-07	2,94E-06	4,07E-02
5,00E-06	9,32E-04	1,8928E-06	3,53E-04	5,00E-07	9,32E-05	1,89E-07	3,53E-05	3,11E-07	5,79E-05	4	0,2	0,8	7,24E-05	3,88E-07	2,94E-06	1,32E-01
1,00E-05	1,86E-03	6,78678E-07	1,26E-04	1,00E-06	1,86E-04	6,79E-08	1,26E-05	9,32E-07	1,74E-04	4	0,2	0,8	2,17E-04	1,17E-06	2,94E-06	3,97E-01
5,00E-05	9,32E-03	2,40987E-06	4,49E-04	5,00E-06	9,32E-04	2,41E-07	4,49E-05	4,76E-06	8,87E-04	4	0,2	0,8	1,11E-03	5,95E-06	2,94E-06	2,02E+00
1,00E-04	1,86E-02	9,70637E-06	1,81E-03	1,00E-05	1,86E-03	9,71E-07	1,81E-04	9,03E-06	1,68E-03	4	0,2	0,8	2,10E-03	1,13E-05	2,94E-06	3,84E+00

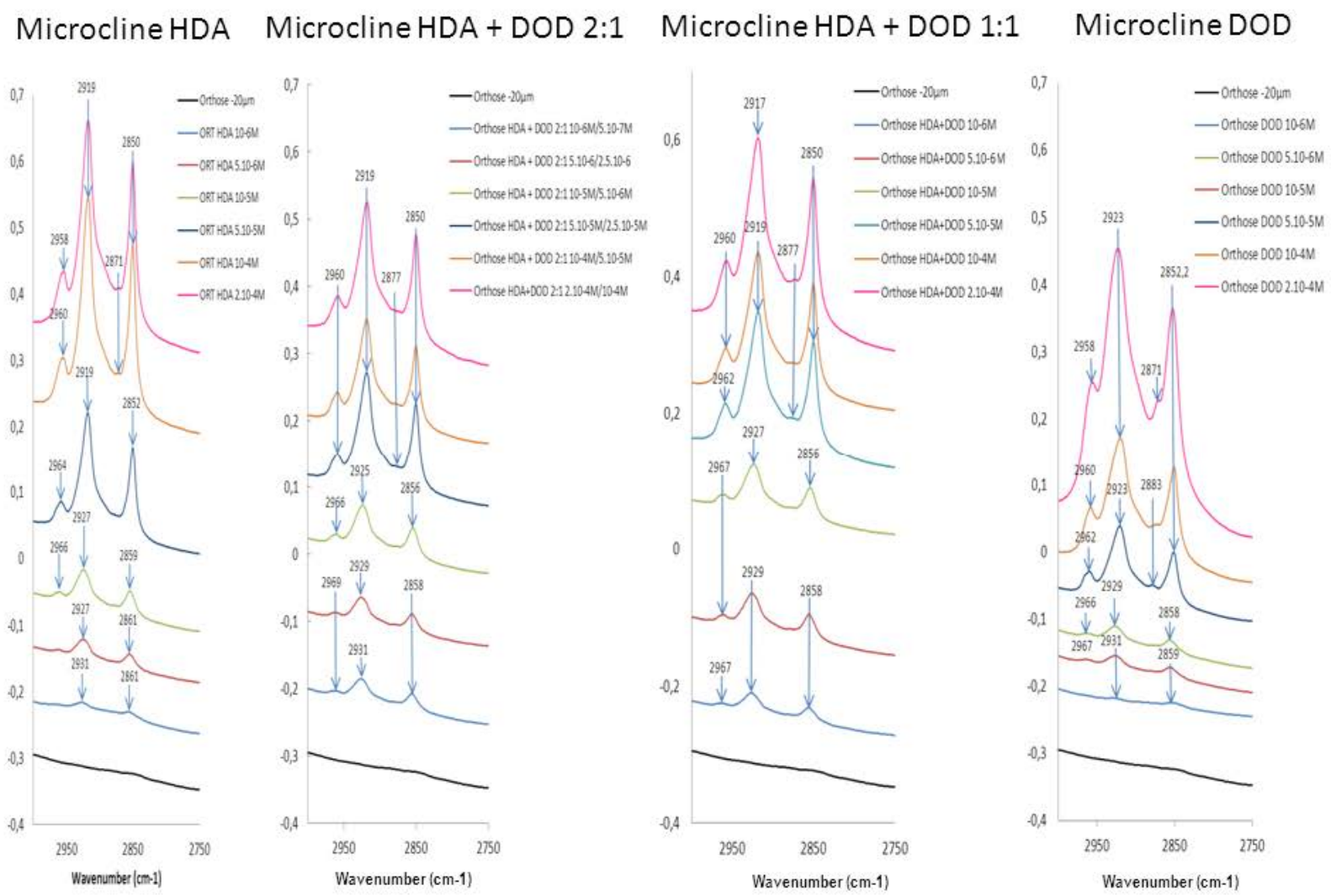
MUSCOVITE DOD 1:1																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
1,00E-06	1,86E-04	1,42849E-07	2,66E-05	1,00E-07	1,86E-05	1,43E-08	2,66E-06	8,57E-08	1,60E-05	4	0,2	0,8	2,00E-05	1,07E-07	2,94E-06	3,65E-02
5,00E-06	9,32E-04	5,68017E-09	1,06E-06	5,00E-07	9,32E-05	5,68E-10	1,06E-07	4,99E-07	9,31E-05	4	0,2	0,8	1,16E-04	6,24E-07	2,94E-06	2,12E-01
1,00E-05	1,86E-03	1,38056E-06	2,57E-04	1,00E-06	1,86E-04	1,38E-07	2,57E-05	8,62E-07	1,61E-04	4	0,2	0,8	2,01E-04	1,08E-06	2,94E-06	3,67E-01
5,00E-05	9,32E-03	4,37599E-07	8,15E-05	5,00E-06	9,32E-04	4,38E-08	8,15E-06	4,96E-06	9,24E-04	4	0,2	0,8	1,15E-03	6,20E-06	2,94E-06	2,11E+00
1,00E-04	1,86E-02	1,87188E-05	3,49E-03	1,00E-05	1,86E-03	1,87E-06	3,49E-04	8,13E-06	1,51E-03	4	0,2	0,8	1,89E-03	1,02E-05	2,94E-06	3,46E+00

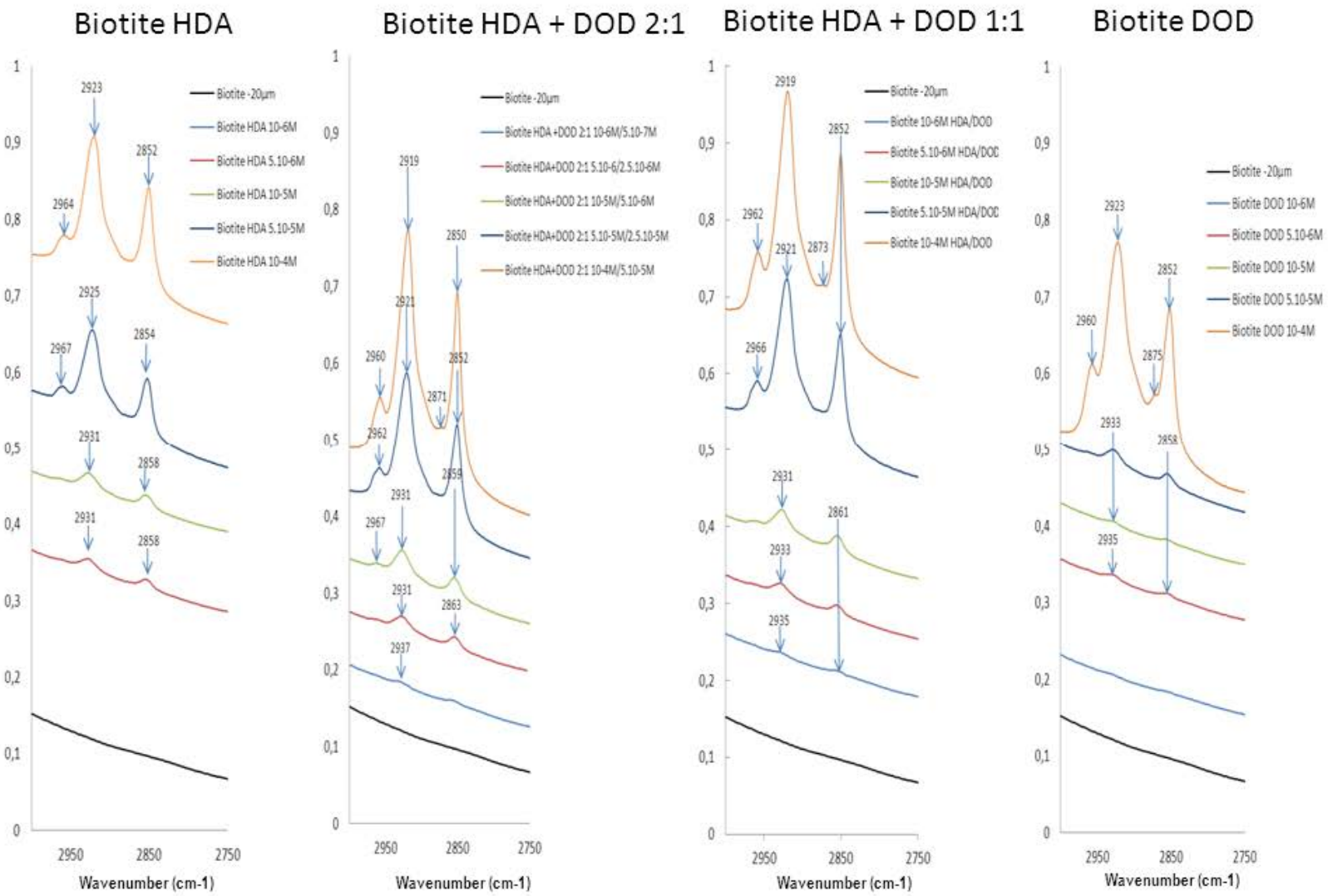
MUSCOVITE DOD 2:1																
concentration initiale		concentration équilibre		quantité initiale		quantité equilibre		quantité adsorbée		BET muscovite	masse muscovite	surface muscovite	quantité adsorbée	quantité adsorbée	Q1	θ
M/L	g/L	M/L	g/L	M	g	M	g	M	g	m^2/g	g	m^2	g/m^2	mol/m^2	mol/m^2	
5,00E-07	9,32E-05	5,7929E-08	1,08E-05	5,00E-08	9,32E-06	5,79E-09	1,08E-06	4,42E-08	8,24E-06	4	0,2	0,8	1,03E-05	5,53E-08	2,94E-06	1,88E-02
1,00E-06	1,86E-04	2,16107E-07	4,03E-05	1,00E-07	1,86E-05	2,16E-08	4,03E-06	7,84E-08	1,46E-05	4	0,2	0,8	1,83E-05	9,80E-08	2,94E-06	3,33E-02
5,00E-06	9,32E-04	0,000000005	9,32E-07	5,00E-07	9,32E-05	5,00E-10	9,32E-08	5,00E-07	9,31E-05	4	0,2	0,8	1,16E-04	6,24E-07	2,94E-06	2,12E-01
1,00E-05	1,86E-03	0,000000005	9,32E-07	1,00E-06	1,86E-04	5,00E-10	9,32E-08	1,00E-06	1,86E-04	4	0,2	0,8	2,33E-04	1,25E-06	2,94E-06	4,25E-01
5,00E-05	9,32E-03	2,24941E-05	4,19E-03	5,00E-06	9,32E-04	2,25E-06	4,19E-04	2,75E-06	5,13E-04	4	0,2	0,8	6,41E-04	3,44E-06	2,94E-06	1,17E+00

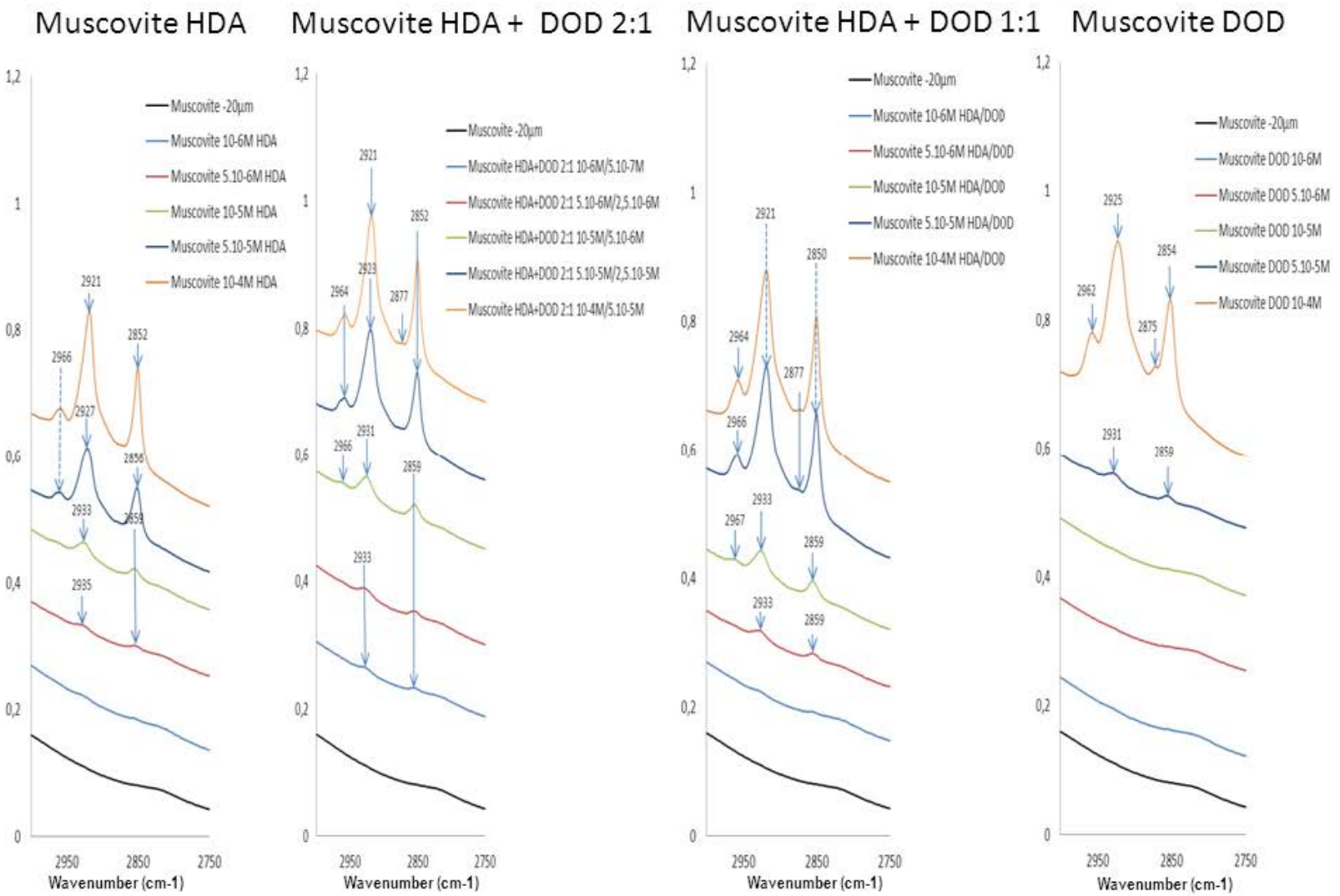
ANNEXE 13 – Spectres Infrarouge contact HDA et DOD silicates.

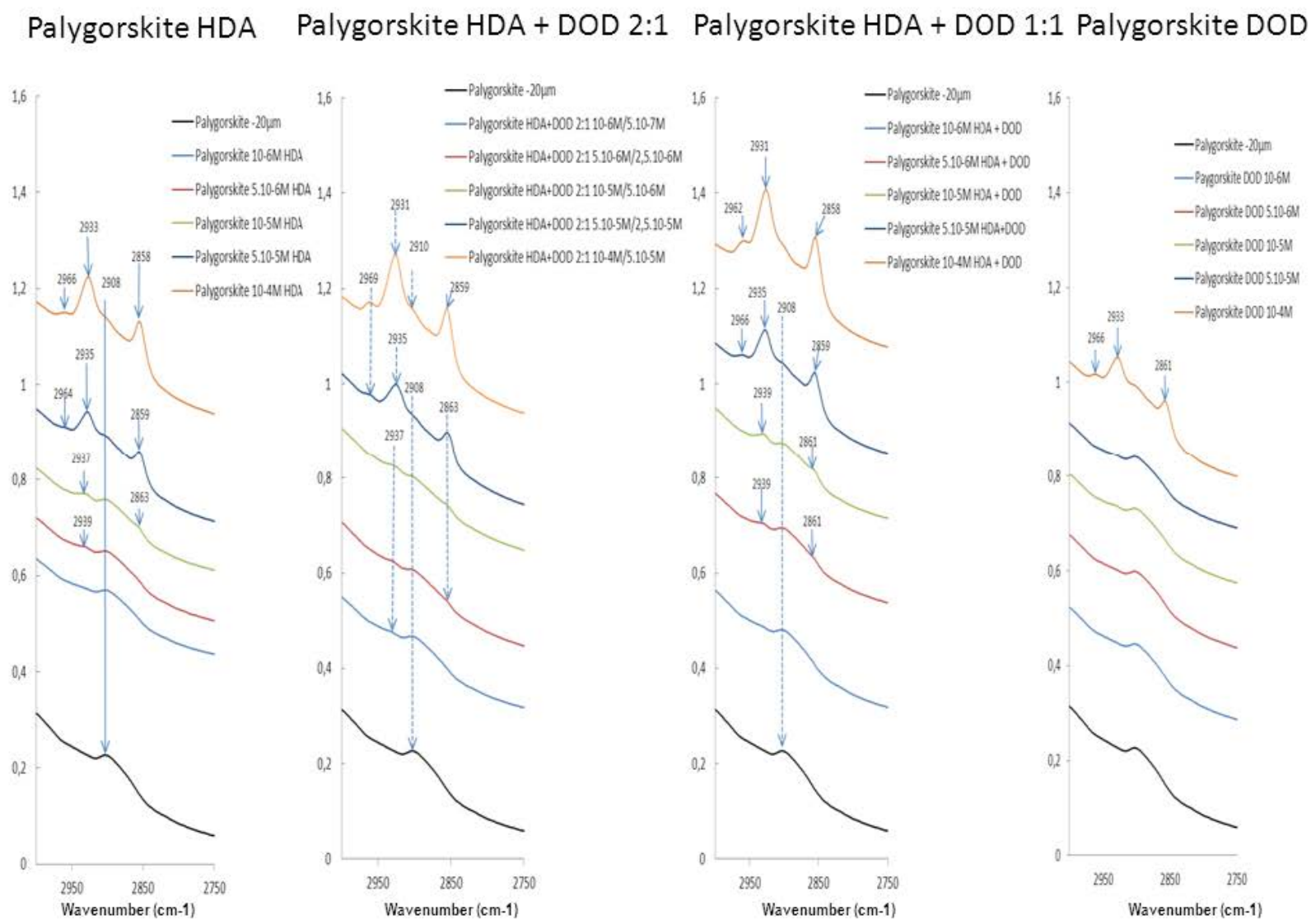

Quartz HDA
Quartz HDA + DOD 2:1
Quartz HDA + DOD 1:1
Quartz DOD
Wavenumber cm-1
Wavenumber (cm-1)
Quartz -20µm
Quartz HDA 10-6M
Quartz HDA 5.10-6 M
Quartz HDA 10-5 M
Quartz HDA 5.10-5M
Quartz HDA 10-4M
Quartz HDA 2.10-4M
Quartz HDA + DOD 2:1 10-6/5.10-7
Quartz HDA + DOD 2:1 5.10-6/2.5.10-6M
Quartz HDA + DOD 2:1 10-5M/5.10-6M
Quartz HDA + DOD 2:1 5.10-5M/2.5.10-5M
Quartz HDA + DOD 2:1 10-4M/5.10-5M
Quartz HDA + DOD 2:1 2.10-4M/10-4M
Quartz HDA + DCD 10-6M
Quartz HDA + DCD 10-5M
Quartz HDA + DCD 10-4M
Quartz DOD 5.10-6M
Quartz DOD 10-5M
Quartz DOD 5.10-5M
Quartz DOD 10-4M
Quartz DOD 2.10-4M


Albite HDA
Albite HDA + DOD 2:1
Albite HDA + DOD 1:1
Albite DOD
Albite -20µm
Albite HDA 10-6M
Albite HDA 5.10-6M
Albite HDA 10-5M
Albite HDA 5.10-5M
Albite HDA 10-4M
Albite HDA 2.10-4M
Albite HDA+DOD 2:1 10-6M/5.1
Albite HDA+DOD 2:1 5.10-6M/2
Albite HDA+DOD 2:1 10-5M/5.1
Albite HDA+DOD 2:1 5.10-5M/2
Albite HDA+DOD 2:1 10-4M/5.1
Albite HDA + DOD 2:1 2.10-4M/
Albite HDA + DOD 10-6M
Albite HDA + DOD 5.10-6M
Albite HDA + DOD 10-5M
Albite HDA + DOD 5.10-5M
Albite HDA + DOD 10-4M
Albite HDA + DOD 2.10-4M
Albite
Albite + DOD 10-6M
Albite + DOD 5.10-6M
Albite + DOD 10-5M
Albite + DOD 5.10-5M
Albite + DOD 10-4M
Albite + DOD 2.10-4M
Wavenumber (cm-1)


Microcline HDA
Microcline HDA + DOD 2:1
Microcline HDA + DOD 1:1
Microcline DOD
Orthose -20µm
ORT HDA 10-6M
ORT HDA 5.10-6M
ORT HDA 10-5M
ORT HDA 5.10-5M
ORT HDA 10-4M
ORT HDA 2.10-4M
Orthose HDA + DOD 2:1 10-6M/5.10-7M
Orthose HDA + DOD 2:1 5.10-6/2.5.10-6
Orthose HDA + DOD 2:1 10-5M/5.10-6M
Orthose HDA + DOD 2:1 5.10-5M/2.5.10-5M
Orthose HDA + DOD 2:1 10-4M/5.10-5M
Orthose HDA+DOD 2:1 2.10-4M/10-4M
Orthose HDA+DOD 10-6M
Orthose HDA+DOD 5.10-6M
Orthose HDA+DOD 10-5M
Orthose HDA+DOD 5.10-5M
Orthose HDA+DOD 10-4M
Orthose HDA+DOD 2.10-4M
Orthose DOD 10-6M
Orthose DOD 5.10-6M
Orthose DOD 10-5M
Orthose DOD 5.10-5M
Orthose DOD 10-4M
Orthose DOD 2.10-4M
Wavenumber (cm-1)


Biotite HDA
Biotite - 20µm
Biotite HDA 10-6M
Biotite HDA 5.10-6M
Biotite HDA 10-5M
Biotite HDA 5.10-5M
Biotite HDA 10-4M
2964
2923
2852
2967
2925
2854
2931
2858
2931
2858
Wavenumber (cm-1)
Biotite HDA + DOD 2:1
Biotite - 20µm
Biotite HDA +DOD 2:1 10-6M/5.10-7M
Biotite HDA+DOD 2:1 5.10-6/2.5.10-6M
Biotite HDA+DOD 2:1 10-5M/5.10-6M
Biotite HDA+DOD 2:1 5.10-5M/2.5.10-5M
Biotite HDA+DOD 2:1 10-4M/5.10-5M
2919
2850
2921
2960
2852
2871
2962
2859
2931
2967
2931
2863
2937
Wavenumber (cm-1)
Biotite HDA + DOD 1:1
Biotite - 20µm
Biotite 10-6M HDA/DOD
Biotite 5.10-6M HDA/DOD
Biotite 10-5M HDA/DOD
Biotite 5.10-5M HDA/DOD
Biotite 10-4M HDA/DOD
2919
2852
2962
2921
2873
2966
2931
2861
2933
2935
Wavenumber (cm-1)
Biotite DOD
Biotite - 20µm
Biotite DOD 10-6M
Biotite DOD 5.10-6M
Biotite DOD 10-5M
Biotite DOD 5.10-5M
Biotite DOD 10-4M
2923
2852
2960
2875
2933
2858
2935
Wavenumber (cm-1)


Muscovite HDA
Muscovite -20µm
Muscovite 10-6M HDA
Muscovite 5.10-6M HDA
Muscovite 10-5M HDA
Muscovite 5.10-5M HDA
Muscovite 10-4M HDA
2921
2966
2927
2852
2856
2933
2859
2935
Wavenumber (cm-1)
Muscovite HDA + DOD 2:1
Muscovite -20µm
Muscovite HDA+DOD 2:1 10-6M/5.10-7M
Muscovite HDA+DOD 2:1 5.10-6M/2,5.10-6M
Muscovite HDA+DOD 2:1 10-5M/5.10-6M
Muscovite HDA+DOD 2:1 5.10-5M/2,5.10-5M
Muscovite HDA+DOD 2:1 10-4M/5.10-5M
2921
2852
2923
2964
2877
2931
2966
2859
2933
Wavenumber (cm-1)
Muscovite HDA + DOD 1:1
Muscovite -20µm
Muscovite 10-6M HDA/DOD
Muscovite 5.10-6M HDA/DOD
Muscovite 10-5M HDA/DOD
Muscovite 5.10-5M HDA/DOD
Muscovite 10-4M HDA/DOD
2921
2850
2964
2877
2966
2933
2967
2859
2933
2859
Wavenumber (cm-1)
Muscovite DOD
Muscovite -20µm
Muscovite DOD 10-6M
Muscovite DOD 5.10-6M
Muscovite DOD 10-5M
Muscovite DOD 5.10-5M
Muscovite DOD 10-4M
2925
2854
2962
2875
2931
2859
Wavenumber (cm-1)


Palygorskite HDA
Palygorskite HDA + DOD 2:1
Palygorskite HDA + DOD 1:1
Palygorskite DOD
Palygorskite -20µm
Palygorskite 10-6M HDA
Palygorskite 5.10-6M HDA
Palygorskite 10-5M HDA
Palygorskite 5.10-5M HDA
Palygorskite 10-4M HDA
Palygorskite HDA+DOD 2:1 10-6M/5.10-7M
Palygorskite HDA+DOD 2:1 5.10-6M/2,5.10-6M
Palygorskite HDA+DOD 2:1 10-5M/5.10-6M
Palygorskite HDA+DOD 2:1 5.10-5M/2,5.10-5M
Palygorskite HDA+DOD 2:1 10-4M/5.10-5M
Palygorskite 10-6M HDA + DOD
Palygorskite 5.10-6M HDA + DOD
Palygorskite 10-5M HDA + DOD
Palygorskite 5.10-5M HDA+DOD
Palygorskite 10-4M HDA + DOD
Paygorskite DOD 10-6M
Palygorskite DOD 5.10-6M
Palygorskite DOD 10-5M
Palygorskite DOD 5.10-5M
Palygorskite DOD 10-4M
Wavenumber (cm-1)

ANNEXE 14 – TAUX DE RECUPERATION DES MINERAUX ESSAIS DE FLOTTATION SUR MINERAI

CALCRETE CO1

Oléate de sodium, pH 8.

EM1 Oléate de sodium, 300 g/t pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal %
Flotté	11,72	48,1	0,0987	0,24	0,46	2,2	13,1	0,44	0,0056
Non flotté	88,28	8,5	0,0186	0,13	0,48	8,94	68,6	0,69	0,0043
Alimentation CO1	100	13,14	0,03	0,14	0,48	8,15	62,10	0,66	0,0045

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite %
Flotté	11,72	74,4	0,39	0,58	4,96	15,88	3,52	0,21	0,01061209
Non flotté	88,28	9,81	0,06	0,24	3,93	61,69	24	0,25	0,00814857
Alimentation CO1	100	17,38	0,10	0,28	4,05	56,32	21,60	0,25	0,0084

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,72	50,17	46,32	24,29	14,35	3,30	1,91	10,03	14,74
Non flotté	88,28	49,83	53,68	75,71	85,65	96,70	98,09	89,97	85,26
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM2, oléate de sodium, 600 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	12,77	41,6	0,1184	0,23	0,56	3,48	21,1	0,56	0,0048
Non flotté	87,23	7,82	0,0173	0,13	0,48	9,02	70,2	0,67	0,0043
Alimentation CO1	100	12,13	0,0302	0,14	0,49	8,31	63,93	0,66	0,0044

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite
Flotté	12,77	61,12	0,5	0,53	5,77	25,78	6,04	0,26	0,0091
Non flotté	87,23	8,95	0,06	0,24	3,87	61,91	24,72	0,25	0,0081
Alimentation CO1	100	15,61	0,12	0,28	4,11	57,30	22,33	0,25	0,0083

Récupération %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite
Flotté	12,77	49,99	54,95	24,43	17,92	5,75	3,45	13,21	14,05
Non flotté	87,23	50,01	45,05	75,57	82,08	94,25	96,55	86,79	85,95
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM3, Oleate de sodium, 1000 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	16,28	46,5	0,1022	0,24	0,53	2,32	13	0,53	0,0044
Non flotté	83,72	6,26	0,0166	0,13	0,51	9,43	71,7	0,71	0,0043
Alimentation CO1	100	12,81	0,0305	0,15	0,51	8,27	62,14	0,68	0,0043

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,28	73,42	0,47	0,6	5,86	16,46	2,93	0,26	0,0083
Non flotté	83,72	7,04	0,06	0,24	4,14	63,84	24,42	0,26	0,0081
Alimentation CO1	100	17,85	0,13	0,30	4,42	56,13	20,92	0,26	0,0082

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,28	66,97%	60,37%	32,71%	21,58%	4,77%	2,28%	16,28%	16,60%
Non flotté	83,72	33,03%	39,63%	67,29%	78,42%	95,23%	97,72%	83,72%	83,40%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM4, oléate de sodium, 3000 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	29,87	44,3	0,0961	0,27	0,58	2,65	14,6	0,6	0,0054
Non flotté	70,13	3,05	0,0084	0,11	0,36	9,64	76,5	0,61	0,0033
Alimentation CO1	100	15,37	0,03	0,16	0,43	7,55	58,01	0,61	0,0039

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	29,87	69,87	0,42	0,68	6,41	19,13	3,2	0,29	0,0102
Non flotté	70,13	3,33	0,03	0,19	2,88	66,17	27,18	0,22	0,0063
Alimentation CO1	100	23,21	0,15	0,34	3,93	52,12	20,02	0,24	0,0074

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	29,87	89,94%	85,64%	60,39%	48,66%	10,96%	4,78%	35,96%	41,07%
Non flotté	70,13	10,06%	14,36%	39,61%	51,34%	89,04%	95,22%	64,04%	58,93%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Oléate de sodium + moussant Flomin 121, pH 8.

EM5, oléate de sodium, 300 g/t, Flomin 121, 55 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	14,8	35,6	0,5475	0,2	0,66	4,59	27,6	0,7	0,0051
Non flotté	85,2	3,14	0,0111	0,11	0,3	9,4	77	0,54	0,003
Alimentation CO1	100	7,94	0,09	0,12	0,35	8,69	69,69	0,56	0,0033

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	14,8	49,8	2,15	0,45	6,49	33,21	7,59	0,31	0,0097
Non flotté	85,2	3,46	0,03	0,2	2,39	65,39	28,34	0,19	0,0057
Alimentation CO1	100	10,32	0,34	0,24	3,00	60,63	25,27	0,21	0,0063

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	14,8	71,43%	92,56%	28,10%	32,05%	8,11%	4,45%	22,08%	22,80%
Non flotté	85,2	28,57%	7,44%	71,90%	67,95%	91,89%	95,55%	77,92%	77,20%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM14, Oléate de sodium, 600 g/t, Flomin 121, 55 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	11,32	44,9	0,162	0,22	0,64	2,56	13,9	0,61	0,0046
Non flotté	88,68	3,77	0,0557	0,12	0,38	9,3	73,5	0,6	0,0040
Alimentation CO1	100	8,43	0,07	0,13	0,41	8,54	66,75	0,60	0,0041
Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite
Flotté	11,32	71,1	0,73	0,55	7,11	17,53	2,68	0,3	0,0087
Non flotté	88,68	4,25	0,17	0,23	3,09	65,37	26,67	0,22	0,0076
AlimentationCO1	100	11,82	0,23	0,27	3,55	59,95	23,95	0,23	0,0077
Récupération %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,32	68,11%	35,41%	23,39%	22,70%	3,31%	1,27%	14,83%	12,80%
Non flotté	88,68	31,89%	64,59%	76,61%	77,30%	96,69%	98,73%	85,17%	87,20%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Oléate de sodium + PX4826 (non ionique), pH 8.

EM12, Oléate de sodium, 300 g/t, et PX4826, 150 g/t, pH 8,05									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	15,8	44,9	0,1832	0,26	0,58	2,7	15,4	0,55	0,0040
Non flotté	84,2	2,09	0,0463	0,11	0,39	9,75	76,5	0,63	0,0037
Alimentation CO1	100	8,85	0,07	0,13	0,42	8,64	66,85	0,62	0,0037
Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	15,8	69,21	0,79	0,63	6,27	19,16	3,68	0,27	0,00758006
Non flotté	84,2	2,25	0,14	0,19	3,15	67,05	26,98	0,23	0,00701156
Alimentation CO1	100	12,83	0,24	0,26	3,64	59,48	23,30	0,24	0,0071
Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	15,8	85,23%	51,43%	38,36%	27,19%	5,09%	2,50%	18,05%	16,87%
Non flotté	84,2	14,77%	48,57%	61,64%	72,81%	94,91%	97,50%	81,95%	83,13%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM8, Oléate de sodium, 600 g/t, et PX4826 (non ionique), 300 g/t, pH 8										
Analyse chimique %										
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal	temps (s)
Flotté1	8,96	34,4	0,1588	0,25	0,54	4,65	31,2	0,62	0,0048	30
Flotté2	9,31	26,9	0,1111	0,21	0,63	6,17	41,3	0,75	0,0054	60
Flotté3	8,3	32,1	0,1425	0,24	0,67	5,22	32,3	0,78	0,0061	120
Flotté4	2,59	25,1	0,1204	0,22	0,84	6,99	42	1,03	0,0076	240
Flotté5	2,96	8,6	0,0945	0,15	0,98	9,97	64,4	1,16	0,0086	960
total flotté recalculé	32,12	28,50	0,13	0,22	0,66	5,92	38,34	0,78	0,0059	
Non flotté	67,88	1,12	0,021	0,1	0,44	10	78,3	0,64	0,0040	
Alimentation CO1	132,12	9,92	0,06	0,14	0,51	8,69	65,47	0,69	0,0046	

Minéralogie %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite	temps (s)
Flotté1	8,96	47,77	0,62	0,55	5,24	34,98	10,57	0,27	0,0091	30
Flotté2	9,31	35,14	0,42	0,44	5,79	44,58	13,31	0,32	0,0102	60
Flotté3	8,3	44,31	0,56	0,53	6,5	38,29	9,47	0,34	0,0116	120
Flotté4	2,59	32,06	0,44	0,45	7,53	48,15	10,95	0,42	0,0144	240
Flotté5	2,96	9,77	0,31	0,28	7,92	63,84	17,46	0,42	0,0163	960
total flotté recalculé	32,12	38,45	0,50	0,48	6,16	42,34	11,75	0,33	0,0112	
Non flotté	67,88	1,13	0,06	0,18	3,52	67,67	27,21	0,23	0,0076	
Alimentation CO1	100	13,12	0,20	0,28	4,37	59,53	22,24	0,26	0,0087	

Récupération %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite	temps (s)
Flotté1	8,96	32,63%	27,44%	17,83%	10,75%	5,26%	4,26%	9,25%	9,34%	30
Flotté2	9,31	24,94%	19,32%	14,82%	12,34%	6,97%	5,57%	11,39%	10,92%	60
Flotté3	8,3	28,04%	22,96%	15,92%	12,35%	5,34%	3,53%	10,79%	10,99%	120
Flotté4	2,59	6,33%	5,63%	4,22%	4,47%	2,09%	1,28%	4,16%	4,27%	240
Flotté5	2,96	2,20%	4,53%	3,00%	5,37%	3,17%	2,32%	4,75%	5,53%	960
total flotté recalculé	32,12	94,15%	79,88%	55,79%	45,28%	22,84%	16,96%	40,33%	41,05%	
Non flotté	67,88	5,85%	20,12%	44,21%	54,72%	77,16%	83,04%	59,67%	58,95%	
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100,00%	

Oléate de sodium + PX4826 (non ionique), relavage, pH 8.

EM11, Oléate de sodium, 600 g/t, PX4826, 300 g/t, + étape de relavage, pH 8,02									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté 2	69,47	55,1	0,0177	0,31	0,34	0,98	5,03	0,35	0,0026
Non flotté 1	83,03	1,27	0,0413	0,1	0,37	10	78,5	0,61	0,0039
Non flotté 2	30,53	23,5	0,0927	0,26	0,88	7,42	43,7	1,23	0,0093
Alimentation CO1	100	25,79	0,03	0,20	0,36	5,89	45,03	0,49	0,0033

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite
Flotté 1	16,97	70,82	0,16	0,71	5,05	19,33	3,66	0,27	0,0088
Flotté 2	11,79	88,97	0,08	0,79	3,86	5,61	0,51	0,18	0,0049
Non flotté1	83,03	1,29	0,14	0,18	2,93	67,92	27,31	0,21	0,0074
Non flotté2	5,18	29,51	0,33	0,52	7,77	50,54	10,84	0,49	0,0176
Alimentation CO1	100	13,09	0,14	0,27	3,29	59,67	23,30	0,22	0,00763

Récupération %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté 1	16,97	91,82%	18,58%	44,55%	26,06%	5,50%	2,67%	21,09%	19,58%
Flotté 2	11,789059	80,14%	6,61%	34,55%	13,83%	1,11%	0,26%	9,60%	7,61%
Non flotté 1	83,03	8,18%	81,42%	55,45%	73,94%	94,50%	97,33%	78,91%	80,42%
Non flotté 2	5,180941	11,68%	11,98%	10,00%	12,23%	4,39%	2,41%	11,49%	11,97%
Alimentation CO1	100	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Oléate de sodium + PX4826 (non ionique), pH 9,15

EM10, Oléate de sodium, 600 g/t, et PX4826, 300 g/t, pH 9,15									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	19,29	40,5	0,1728	0,28	0,57	3,35	20,3	0,61	0,0047
Non flotté	80,71	1,06	0,0391	0,1	0,41	10,1	77,8	0,66	0,004
Alimentation CO1	100	8,67	0,06	0,13	0,44	8,80	66,71	0,65	0,0041

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite
Flotté	19,29	61,17	0,73	0,68	6,06	25,18	5,89	0,29	0,0089
Non flotté	80,71	1,06	0,11	0,18	3,28	68,49	26,63	0,23	0,0076
Alimentation CO1	100	12,66	0,23	0,28	3,82	60,14	22,63	0,24	0,0078

Récupération %									
produits	poids %	calcite	Gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	19,29	93,24%	61,33%	47,45%	30,63%	8,08%	5,02%	23,16%	21,93%
Non flotté	80,71	6,76%	38,67%	52,55%	69,37%	91,92%	94,98%	76,84%	78,07%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

D2EHPA, pH 8.

EM15, D2EHPA, 656,2 g/t, pH 8,02									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	5,22	38,9	0,1494	0,29	0,81	4,11	21,6	0,82	0,006
Non flotté	94,78	6,66	0,0561	0,12	0,39	8,92	71,1	0,6	0,0036
Alimentation CO1	100	8,34	0,06	0,13	0,41	8,67	68,52	0,61	0,0037

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	5,22	57,21	0,61	0,68	8,38	28,77	3,96	0,38	0,0114
Non flotté	94,78	7,68	0,17	0,23	3,17	62,55	25,98	0,22	0,0068
Alimentation CO1	100	10,27	0,19	0,25	3,44	60,79	24,83	0,23	0,0071

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	5,22	29,09%	16,50%	14,00%	12,71%	2,47%	0,83%	8,69%	8,41%
Non flotté	94,78	70,91%	83,50%	86,00%	87,29%	97,53%	99,17%	91,31%	91,59%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM16, D2EHPA, 1312,4 g/t, pH 8,02									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	9,25	45,2	0,1597	0,4	0,63	2,69	14	0,62	0,0044
Non flotté	90,75	4,8	0,0555	0,12	0,39	9,37	73,4	0,62	0,0035
Alimentation CO1	100	8,54	0,0651	0,15	0,41	8,75	67,91	0,62	0,0036

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,25	70,1	0,7	0,99	6,87	18,69	2,34	0,3	0,0083
Non flotté	90,75	5,39	0,17	0,23	3,15	64,79	26,04	0,23	0,0066
Alimentation CO1	100	11,375675	0,219025	0,3003	3,4941	60,52575	23,84775	0,236475	0,0068

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,25	57,00%	29,56%	30,49%	18,19%	2,86%	0,91%	11,73%	11,36%
Non flotté	90,75	43,00%	70,44%	69,51%	81,81%	97,14%	99,09%	88,27%	88,64%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM17, D2EHPA, 3000 g/t, pH 7,97									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	11,13	45,2	0,1825	0,87	0,6	2,77	13,5	0,64	0,0049
Non flotté	88,87	4,06	0,052	0,12	0,35	9,44	74,5	0,59	0,0032
Alimentation CO1	100	8,64	0,0665	0,20	0,38	8,70	67,71	0,60	0,0034

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,13	68,77	0,81	2,14	6,49	19,76	1,71	0,31	0,0093
Non flotté	88,87	4,52	0,17	0,21	2,79	65,49	26,59	0,21	0,0061
Alimentation CO1	100	11,67	0,24	0,42	3,20	60,40	23,82	0,22	0,0064

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,13	65,58%	37,37%	56,07%	22,56%	3,64%	0,80%	15,60%	16,09%
Non flotté	88,87	34,42%	62,63%	43,93%	77,44%	96,36%	99,20%	84,40%	83,91%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM24, D2EHPA, 4000 g/t, pH 7,99									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	11,77	45	0,1516	0,81	0,63	2,59	12,7	0,61	0,0056
Non flotté	88,23	3,67	0,038	0,12	0,39	9,53	74,3	0,6	0,0039
Alimentation CO1	100	8,53	0,05	0,20	0,42	8,71	67,05	0,60	0,0041

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,77	70,38	0,67	2,04	7,02	18,06	1,52	0,3	0,0106
Non flotté	88,23	4,07	0,12	0,23	3,14	65,98	26,24	0,22	0,0074
Alimentation CO1	100	11,87	0,18	0,44	3,60	60,34	23,33	0,23	0,0078

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,77	69,76%	42,69%	54,20%	22,97%	3,52%	0,77%	15,39%	16,08%
Non flotté	88,23	30,24%	57,31%	45,80%	77,03%	96,48%	99,23%	84,61%	83,92%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM25, D2EHPA, 6000 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	14,09	44,4	0,1517	1,3	0,56	2,29	11,7	0,55	0,0052
Non flotté	85,91	2,63	0,0352	0,11	0,37	9,73	76,7	0,59	0,0034
Alimentation CO1	100	8,52	0,05	0,28	0,40	8,68	67,54	0,58	0,0037

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	14,09	70,84	0,71	3,37	6,46	16,49	1,84	0,28	0,0099
Non flotté	85,91	2,85	0,12	0,19	2,94	66,67	27,02	0,21	0,0064
Alimentation CO1	100	12,43	0,20	0,64	3,44	59,60	23,47	0,22	0,0069

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	14,09	80,30%	49,25%	74,42%	26,49%	3,90%	1,10%	17,94%	20,05%
Non flotté	85,91	19,70%	50,75%	25,58%	73,51%	96,10%	98,90%	82,06%	79,95%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

AERO 6493, pH 8

EM35, AERO 6493, 300 g/t, pH 8,07									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	11,05	21,61	0,39	0,19	1,87	7,42	39,63	1,75	0,02319
Non flotté	88,95	10,27	0,13	0,12	0,84	8,19	64,03	0,88	0,01085
Alimentation CO1	100	11,52	0,16	0,13	0,95	8,10	61,33	0,98	0,0122

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,05	29,43	1,52	0,41	17,88	43,81	6,17	0,75	0,0439
Non flotté	88,95	12,61	0,44	0,23	7,31	55,82	23,24	0,34	0,0206
Alimentation CO1	100	14,47	0,56	0,25	8,48	54,49	21,35	0,39	0,0231

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	11,05	22,48%	30,03%	18,13%	23,30%	8,88%	3,19%	21,51%	20,98%
Non flotté	88,95	77,52%	69,97%	81,87%	76,70%	91,12%	96,81%	78,49%	79,02%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM36, AERO 6493, 600 g/t, pH 8,07									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	8,06	23,64	0,42	0,22	2,11	7,11	34,28	2,12	0,03007
Non flotté	91,94	10,3	0,14	0,12	0,85	8,12	63,55	0,87	0,01257
Alimentation CO1	100	11,38	0,16	0,13	0,95	8,04	61,19	0,97	0,0140

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	8,06	33,47	1,68	0,5	21,03	39,99	2,34	0,94	0,05698313
Non flotté	91,94	12,73	0,5	0,23	7,38	55,57	23,23	0,34	0,02382035
Alimentation CO1	100	14,40	0,60	0,25	8,48	54,31	21,55	0,39	0,0265

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	8,06	18,73%	22,75%	16,01%	19,99%	5,93%	0,88%	19,51%	17,34%
Non flotté	91,94	81,27%	77,25%	83,99%	80,01%	94,07%	99,12%	80,49%	82,66%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM37, AERO 6493, 1000 g/t, pH 8,06									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	7,4	26,62	0,35	0,24	2,04	6,6	30,96	2,22	0,02944
Non flotté	92,6	10,3	0,15	0,12	0,87	8,33	63,7	0,89	0,01038
Alimentation CO1	100	11,51	0,16	0,13	0,96	8,20	61,28	0,99	0,0118

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	7,4	38,28	1,43	0,55	20,6	36,8	1,29	1	0,0558
Non flotté	92,6	12,58	0,53	0,23	7,48	56,33	22,5	0,34	0,0197
Alimentation CO1	100	14,48	0,60	0,25	8,45	54,88	20,93	0,39	0,0223

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	7,4	19,56%	17,74%	16,04%	18,04%	4,96%	0,46%	19,03%	18,48%
Non flotté	92,6	80,44%	82,26%	83,96%	81,96%	95,04%	99,54%	80,97%	81,52%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM38, AERO 6493, 3000 g/t, pH 8,06									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	16,81	33,24	0,31	0,24	1,48	5,18	24,97	1,71	0,02863
Non flotté	83,19	7,56	0,14	0,11	0,87	8,74	68	0,86	0,009513
Alimentation CO1	100	11,88	0,17	0,13	0,97	8,14	60,77	1,00	0,0127

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,81	49,09	1,29	0,56	15,33	30,97	1,92	0,79	0,0543
Non flotté	83,19	9,03	0,47	0,21	7,37	58,5	24,08	0,33	0,0180
Alimentation CO1	100	15,76	0,61	0,27	8,71	53,87	20,35	0,41	0,0241

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,81	52,35%	35,68%	35,02%	29,59%	9,66%	1,59%	32,60%	37,82%
Non flotté	83,19	47,65%	64,32%	64,98%	70,41%	90,34%	98,41%	67,40%	62,18%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

AERO 6493 + PX4826 pH 8

EM39, AERO 6493, 600 g/t, et PX4826, 600 g/t, pH 8,07									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	9,19	19,85	0,31	0,18	1,64	7,7	44,53	1,83	0,02308
Non flotté	90,81	10,8	0,16	0,13	0,9	8,17	63,16	0,89	0,01107
Alimentation CO1	100	11,63	0,17	0,13	0,97	8,13	61,45	0,98	0,0122

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,19	26,06	1,16	0,38	15,13	47,02	9,46	0,75	0,04373697
Non flotté	90,81	13,28	0,56	0,25	7,81	55,16	22,59	0,35	0,02097783
Alimentation CO1	100	14,45	0,62	0,26	8,48	54,41	21,38	0,39	0,0231

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,19	16,57%	17,33%	13,33%	16,39%	7,94%	4,07%	17,82%	17,42%
Non flotté	90,81	83,43%	82,67%	86,67%	83,61%	92,06%	95,93%	82,18%	82,58%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Sulfosuccinamate, AERO 845 N, pH 8

EM51, AERO 845 N, 3000 g/t, pH 8,08									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	30,08	22,52	0,34	0,16	1,37	6,97	42,31	1,23	0,01896
Non flotté	69,92	7,07	0,12	0,12	0,79	8,62	69,26	0,88	0,01017
Alimentation CO1	100	11,72	0,19	0,13	0,96	8,12	61,15	0,99	0,0128

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	30,08	30,1	1,27	0,33	12,83	44,42	10,5	0,51	0,0359
Non flotté	69,92	8,43	0,42	0,23	6,69	58,41	25,47	0,33	0,0193
Alimentation CO1	100	14,95	0,68	0,26	8,54	54,20	20,97	0,38	0,0243

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	30,08	60,57%	56,54%	38,17%	45,21%	24,65%	15,06%	39,94%	44,51%
Non flotté	69,92	39,43%	43,46%	61,83%	54,79%	75,35%	84,94%	60,06%	55,49%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Acide phosphonique, HOSTAPHOT OPS 100, pH 8

EM50, HOSTAPHOT OPS 100, 3000 g/t, pH 8,07									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	8,76	28,94	0,35	0,3	1,75	6,14	29,92	1,62	0,0282
Non flotté	91,24	9,99	0,14	0,13	0,9	8,39	64,11	0,96	0,0098
Alimentation CO1	100	11,65	0,16	0,14	0,97	8,19	61,11	1,02	0,0114

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	8,76	41,32	1,43	0,69	17,59	35,71	2,49	0,73	0,0535
Non flotté	91,24	12,16	0,5	0,25	7,7	56,49	22,52	0,37	0,0186
Alimentation CO1	100	14,71	0,58	0,29	8,57	54,67	20,77	0,40	0,0216

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	8,76	24,60%	21,54%	20,95%	17,99%	5,72%	1,05%	15,93%	21,66%
Non flotté	91,24	75,40%	78,46%	79,05%	82,01%	94,28%	98,95%	84,07%	78,34%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Acide mono et diester – phosphorique, Flotinor SM 15, pH 8

EM52, Flotinor SM 15, 3000 g/t, pH 8,08									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	36,73	26,96	0,35	0,22	1,23	6,02	35,79	1,21	0,0228
Non flotté	63,27	2,44	0,07	0,11	0,8	9,39	76,48	0,84	0,0080
Alimentation CO1	100	11,45	0,17	0,15	0,96	8,15	61,53	0,98	0,0134

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	36,73	37,45	1,38	0,49	12,03	39,37	8,71	0,53	0,04320637
Non flotté	63,27	2,72	0,24	0,2	6,58	62,25	27,69	0,31	0,01508054
Alimentation CO1	100	15,48	0,66	0,31	8,58	53,85	20,72	0,39	0,0254

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	36,73	88,88%	76,95%	58,72%	51,49%	26,86%	15,44%	49,81%	62,45%
Non flotté	63,27	11,12%	23,05%	41,28%	48,51%	73,14%	84,56%	50,19%	37,55%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Amine Primaire – CATAFLOT CSO, pH 8

EM31, CATAFLOT CSO, 1000 g/t, pH 7,97									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	4,54	15,1	0,115	0,25	1,18	10,2	51,2	1,7	0,0170
Non flotté	95,46	8,04	0,0452	0,12	0,39	8,64	68,8	0,54	0,0040
Alimentation CO1	100	8,36	0,05	0,13	0,43	8,71	68,00	0,59	0,0046

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	4,54	17,25	0,36	0,45	9,56	63,96	7,77	0,62	0,0322
Non flotté	95,46	9,43	0,15	0,23	3,24	61,32	25,43	0,2	0,0076
Alimentation CO1	100	9,79	0,16	0,24	3,53	61,44	24,63	0,22	0,0087

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	4,54	8,00%	10,24%	8,51%	12,31%	4,73%	1,43%	12,85%	16,81%
Non flotté	95,46	92,00%	89,76%	91,49%	87,69%	95,27%	98,57%	87,15%	83,19%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM30, CATAFLOT CSO, 3000 g/t, pH8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal %
Flotté	20,2	15,2	0,1428	0,22	0,95	8,89	52,9	1,31	0,0144
Non flotté	79,8	7,16	0,0295	0,12	0,31	8,8	71,1	0,45	0,0026
Alimentation CO1	100	8,78	0,05	0,14	0,44	8,82	67,42	0,62	0,0050

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	20,2	18,25	0,49	0,43	8,12	59,12	13,08	0,5	0,0273
Non flotté	79,8	8,25	0,09	0,23	2,52	62,35	26,39	0,16	0,0049
Alimentation CO1	100	10,27	0,17	0,27	3,65	61,70	23,70	0,23	0,0094

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	20,2	35,90%	57,95%	32,12%	44,92%	19,36%	11,15%	44,17%	58,37%
Non flotté	79,8	64,10%	42,05%	67,88%	55,08%	80,64%	88,85%	55,83%	41,63%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Amine Primaire – CATAFLOT CSO + silicate de sodium, pH 8

EM28, CATAFLOT CSO, 3000 g/t, silicate de sodium, 1500 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal %
Flotté	18,97	14,1	0,1508	0,2	0,96	9,01	55,3	1,26	0,0126
Non flotté	81,03	6,98	0,0294	0,11	0,28	8,65	71,3	0,44	0,0023
Alimentation CO1	100	8,33	0,05	0,13	0,41	8,72	68,26	0,60	0,0043
Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite %
Flotté	18,97	16,79	0,52	0,38	8,11	59,4	14,3	0,47	0,0239
Non flotté	81,03	8,11	0,09	0,21	2,32	61,96	27,14	0,16	0,0044
Alimentation CO1	100	9,76	0,17	0,24	3,42	61,47	24,70	0,22	0,0081
Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	18,97	32,65%	57,49%	29,76%	45,01%	18,33%	10,98%	40,75%	56,19%
Non flotté	81,03	67,35%	42,51%	70,24%	54,99%	81,67%	89,02%	59,25%	43,81%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Amine Primaire – CATAFLOT CSO + PX4826 + silicate de sodium, pH 8

EM29, CATAFLOT CSO, 1000 g/t, PX4826, 950 g/t, silicate de sodium, 1500 g/t, pH 7,95									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	12,52	15,2	0,1589	0,25	1,22	10,6	49,5	1,69	0,0192
Non flotté	87,48	7,45	0,0526	0,11	0,3	8,43	70,3	0,45	0,0029
Alimentation CO1	100	8,42	0,07	0,13	0,42	8,70	67,70	0,61	0,0049
Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite %
Flotté	12,52	17,2	0,51	0,46	9,77	65,87	5,56	0,61	0,0364
Non flotté	87,48	8,78	0,18	0,21	2,47	60,87	27,31	0,17	0,0055
Alimentation CO1	100	9,83	0,22	0,24	3,38	61,50	24,59	0,23	0,0094
Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	12,52	21,90%	28,85%	23,87%	36,15%	13,41%	2,83%	33,93%	48,65%
Non flotté	87,48	78,10%	71,15%	76,13%	63,85%	86,59%	97,17%	66,07%	51,35%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Monoétheramine – PX4815, pH 8

EM20, PX4815, 50 g/t, pH 7,99									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	4,95	15	0,1586	0,23	1,13	10,4	50,5	1,6	0,0149
Non flotté	95,05	8,08	0,0614	0,12	0,39	8,59	68,1	0,54	0,0028
Alimentation CO1	100	8,42	0,0662	0,13	0,43	8,68	67,23	0,59	0,0034

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	4,95	17,05	0,51	0,42	9,09	65,45	6,88	0,58	0,0282
Non flotté	95,05	9,54	0,2	0,23	3,23	61,35	25,24	0,2	0,0053
Alimentation CO1	100	9,91	0,22	0,24	3,52	61,55	24,33	0,22	0,0064

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	4,95	8,51%	11,72%	8,68%	12,78%	5,26%	1,40%	13,12%	21,70%
Non flotté	95,05	91,49%	88,28%	91,32%	87,22%	94,74%	98,60%	86,88%	78,30%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	16,1	13,9	0,1461	0,2	0,9	9,62	55,4	1,19	0,0106
Non flotté	83,9	7,13	0,0511	0,12	0,33	8,48	70,6	0,49	0,0025
Alimentation CO1	100	8,22	0,0664	0,13	0,42	8,66	68,15	0,60	0,0038

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,1	16,04	0,48	0,37	7,37	62,68	12,6	0,44	0,0201
Non flotté	83,9	8,38	0,18	0,23	2,77	60,95	27,31	0,18	0,0047
Alimentation CO1	100	9,61	0,23	0,25	3,51	61,23	24,94	0,22	0,0072

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	16,1	26,86%	33,85%	23,59%	33,80%	16,48%	8,13%	31,93%	44,86%
Non flotté	83,9	73,14%	66,15%	76,41%	66,20%	83,52%	91,87%	68,07%	55,14%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM18, PX4815, 300 g/t, pH 7,98									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	45,84	10,9	0,1173	0,15	0,64	9,03	63,2	0,79	0,006
Non flotté	54,16	5,92	0,0463	0,11	0,23	8,56	74,2	0,45	0,0015
Alimentation CO1	100	8,20	0,08	0,13	0,42	8,78	69,16	0,61	0,0036

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	45,84	12,67	0,39	0,28	5,3	61,13	19,93	0,29	0,0114
Non flotté	54,16	6,84	0,15	0,2	1,91	61,45	29,29	0,17	0,0028
Alimentation CO1	100	9,51	0,26	0,24	3,46	61,30	25,00	0,23	0,0068

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	45,84	61,06%	68,76%	54,23%	70,14%	45,71%	36,54%	59,08%	77,20%
Non flotté	54,16	38,94%	31,24%	45,77%	29,86%	54,29%	63,46%	40,92%	22,80%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Monoétheramine – PX4815 + PX4826, pH 8

EM21, PX4815, 30 g/t, PX4826, 20 g/t, pH 8,02									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	2,93	17,3	0,1797	0,27	1,32	10,4	46,9	1,85	0,0148
Non flotté	97,07	7,94	0,0624	0,13	0,38	8,69	69,1	0,57	0,0031
Alimentation CO1	100	8,21	0,0658	0,13	0,41	8,74	68,45	0,61	0,0034

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	2,93	19,69	0,58	0,5	10,65	63,76	4,14	0,67	0,02804624
Non flotté	97,07	9,26	0,2	0,24	3,16	61,48	25,43	0,21	0,00587455
Alimentation CO1	100	9,57	0,21	0,25	3,38	61,55	24,81	0,22	0,0065

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	2,93	6,03%	8,05%	5,92%	9,23%	3,04%	0,49%	8,78%	12,60%
Non flotté	97,07	93,97%	91,95%	94,08%	90,77%	96,96%	99,51%	91,22%	87,40%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

EM26, PX4815, 600 g/t, PX4826, 550 g/t, pH 8									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	51,5	10,6	0,0892	0,15	0,62	9,03	62,9	0,77	0,0061
Non flotté	48,5	5,83	0,0339	0,11	0,21	8,41	73,7	0,41	0,0014
Alimentation CO1	100	8,2866	0,0624	0,1306	0,4212	8,7293	68,1380	0,5954	0,0038

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	51,5	12,39	0,31	0,28	5,15	61,71	19,87	0,28	0,0116
Non flotté	48,5	6,82	0,12	0,2	1,77	61,21	29,73	0,15	0,0027
Alimentation CO1	100	9,69	0,22	0,24	3,51	61,47	24,65	0,22	0,0072

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	51,5	65,86%	73,28%	59,78%	75,55%	51,70%	41,51%	66,47%	82,23%
Non flotté	48,5	34,14%	26,72%	40,22%	24,45%	48,30%	58,49%	33,53%	17,77%
Alimentation CO1	100	100	100	100	100	100	100	100	100

CONGLOMERAT CALCRETE-GYSCRETE, CG

Oléate de sodium

EM44, Oléate de sodium, 800 g/t, pH 8						
Analyse chimique %						
produits	poids %	CaO	S Total	MgO	SiO2	Utotal
Flotté	4,16%	26,80%	2,43%	1,48%	32,60%	0,03120%
Non flotté	95,84%	16,40%	1,18%	0,92%	53,50%	0,02140%
Alimentation CG	100,00%	16,83%	1,23%	0,94%	52,63%	0,0218%
Minéralogie %						
produits	poids %	calcite	gypse	palygorskite	qz/ort/alb	carnotite
Flotté	4,16%	44,60%	11,34%	17,13%	26,88%	0,06%
Non flotté	95,84%	29,70%	5,99%	11,59%	52,67%	0,04%
AlimentationCG	100,00%	30,32%	6,21%	11,82%	51,60%	0,0413%
Récupération %						
produits	poids %	calcite	gypse	palygorskite	tectosilicates	carnotite
Flotté	4,16%	6,12%	7,59%	6,03%	2,17%	5,95%
Non flotté	95,84%	93,88%	92,41%	93,97%	97,83%	94,05%
Alimentation CG	100,00%	100	100	100	100	100

EM45, oléate de sodium, 1000 g/t, pH 8						
Analyse chimique %						
produits	poids %	CaO	S Total	MgO	SiO2	Utotal
Flotté	11,14%	28,70%	3,01%	1,42%	30,10%	0,02990%
Non flotté	88,86%	14,60%	1,01%	0,85%	56,90%	0,01710%
Alimentation CG	100,00%	16,17%	1,23%	0,91%	53,91%	0,0185%
Minéralogie %						
produits	poids %	calcite	gypse	palygorskite	qz/ort/alb	Carnotite
Flotté	11,14%	46,39%	13,64%	15,98%	23,95%	0,06%
Non flotté	88,86%	26,78%	5,21%	10,84%	57,14%	0,03%
AlimentationCO1	100,00%	0,29%	0,06%	0,11%	0,53%	0,0351%
Récupération %						
produits	poids %	calcite	gypse	palygorskite	tectosilicates	carnotite
Flotté	11,14%	17,84%	24,71%	15,60%	4,99%	17,98%
Non flotté	88,86%	82,16%	75,29%	84,40%	95,01%	82,02%
Alimentation CO1	100,00%	100	100	100	100	100

EM7, oléate de sodium, 3000 g/t, pH 8										
Analyse chimique %										
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal	temps (s)
Flotté1	2,23	33,5	3,57	0,15	1,21	3,84	20,8	1,09	0,0249	30
Flotté2	2,98	36	3,66	0,14	1,15	3,35	16,9	1,02	0,0238	60
Flotté3	4,74	38,9	3,91	0,14	1,03	2,65	13	0,88	0,0218	120
Flotté4	2,22	36,9	3,06	0,13	1,1	3,54	18,9	0,97	0,023	240
Flotté5	1,2	30,9	2,07	0,12	1,14	4,61	27,9	1,07	0,0257	960
total flotté	13,37	36,30	3,49	0,14	1,11	3,33	17,49	0,98	0,0233	
Non flotté	86,63	11,9	0,61	0,09	0,77	7,62	62	0,96	0,0168	
Alimentation CG	100	15,16	1,00	0,10	0,82	7,05	56,05	0,96	0,0177	

Minéralogie %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite	temps (s)
Flotté1	2,23	48,35	14,52	0,34	12,21	21,04	3,01	0,53	0,0472	30
Flotté2	2,98	53,08	15,21	0,33	11,84	17,65	1,39	0,5	0,0451	60
Flotté3	4,74	58,53	16,57	0,33	10,79	12,86	0,48	0,44	0,0413	120
Flotté4	2,22	53,44	12,47	0,29	11,15	19,63	2,58	0,44	0,0436	240
Flotté5	1,2	44,14	8,34	0,27	11,35	28,63	6,75	0,52	0,0487	960
Total flotté	13,37	53,48	14,51	0,32	11,37	17,83	2,02	0,48	0,0442	
Non flotté	86,63	14,75	2,15	0,18	6,71	52,31	23,49	0,41	0,0318	
Alimentation CG	100	19,93	3,80	0,20	7,33	47,70	20,62	0,42	0,0380	

Récupération %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	Carnotite	temps (s)
Flotté1	2,23	5,41%	8,52%	3,82%	3,71%	0,98%	0,33%	2,82%	3,14%	30
Flotté2	2,98	7,94%	11,92%	4,95%	4,81%	1,10%	0,20%	3,56%	4,01%	60
Flotté3	4,74	13,92%	20,66%	7,87%	6,97%	1,28%	0,11%	4,98%	5,85%	120
Flotté4	2,22	5,95%	7,28%	3,24%	3,38%	0,91%	0,28%	2,33%	2,89%	240
Flotté5	1,2	2,66%	2,63%	1,63%	1,86%	0,72%	0,39%	1,49%	1,75%	960
total flotté	13,37	35,88%	51,01%	21,51%	20,73%	5,00%	1,31%	15,18%	17,64%	
Non flotté	86,63	64,12%	48,99%	78,49%	79,27%	95,00%	98,69%	84,82%	82,36%	
Alimentation CG	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Oléate de sodium + PX4826, non ionique

EM13, oléate de sodium, 300 g/t, et PX4826, 150 g/t, pH 7,97									
Analyse chimique %									
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal
Flotté	9,19	37	3,88	0,1	0,95	3,09	17,1	0,8	0,0156
Non flotté	90,81	14	0,8452	0,1	0,93	7,39	56,8	1,03	0,0211
Alimentation CG	100	16,11	1,12	0,10	0,93	6,99	53,15	1,01	0,0206

Minéralogie %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,19	53,78	15,86	0,23	9,62	17,34	2,79	0,36	0,02956225
Non flotté	90,81	17,73	3,02	0,19	8,27	49,9	20,44	0,41	0,03998484
Alimentation CG	100	21,04	4,20	0,19	8,39	46,91	18,82	0,41	0,0390

Récupération %									
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite
Flotté	9,19	23,49%	34,70%	10,91%	10,53%	3,40%	1,36%	8,16%	6,96%
Non flotté	90,81	76,51%	65,30%	89,09%	89,47%	96,60%	98,64%	91,84%	93,04%
Alimentation CG	100	100	100	100	100	100	100	100	100

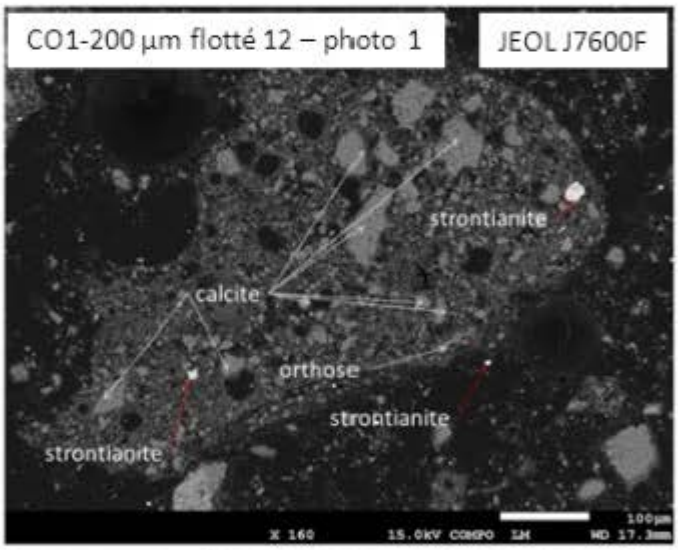
EM9, oléate de sodium, 600 g/t, et PX4826, 300 g/t, pH 8										
Analyse chimique %										
produits	poids %	CaO	S Total	P2O5	MgO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	Utotal	temps (s)
Flotté1	5,9	35,9	2,63	0,1	0,88	3,63	23,1	0,76	0,018	30
Flotté2	8,48	35,1	2,58	0,1	0,97	4,11	25,4	0,85	0,0205	60
Flotté3	13,06	38,2	3,08	0,1	0,95	3,37	19,6	0,8	0,0188	120
Flotté4	6,63	30,3	3	0,1	1,21	4,96	29,4	1,07	0,025	240
Flotté5	2,98	25,2	2,58	0,11	1,29	5,81	35,8	1,22	0,0291	960
total flotté	37,05	34,66	2,84	0,10	1,02	4,06	24,54	0,89	0,02	
Non flotté	62,95	6,96	0,5562	0,09	0,69	8,4	70,8	0,97	0,0167	
Alimentation CG	137,05	17,22	1,40	0,09	0,81	6,79	53,66	0,94	0,0183	

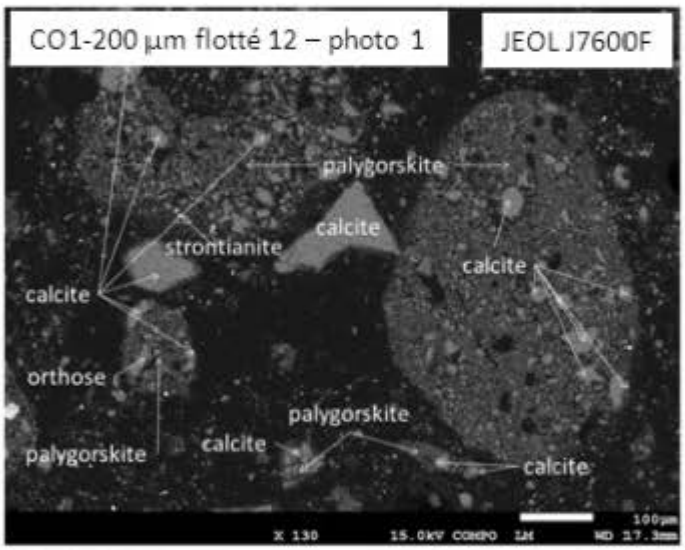
Minéralogie %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite	temps (s)
Flotté1	5,9	51,2	10,56	0,23	8,72	22,66	6,28	0,34	0,0341	30
Flotté2	8,48	48,53	10,05	0,21	9,38	25,09	6,34	0,37	0,0388	60
Flotté3	13,06	54,3	12,3	0,22	9,42	19,41	3,97	0,35	0,0356	120
Flotté4	6,63	40,9	11,4	0,21	11,39	29,21	6,41	0,45	0,0474	240
Flotté5	2,98	33,57	9,69	0,23	11,98	35,21	8,77	0,51	0,0551	960
total flotté	37,05	48,42	11,14	0,22	9,86	24,25	5,70	0,38	0,0398	
Non flotté	62,95	8,22	1,87	0,17	5,75	56,75	26,86	0,36	0,0316	
Alimentation CG	100	16,87	3,87	0,14	5,31	32,62	13,88	0,27	0,0253	

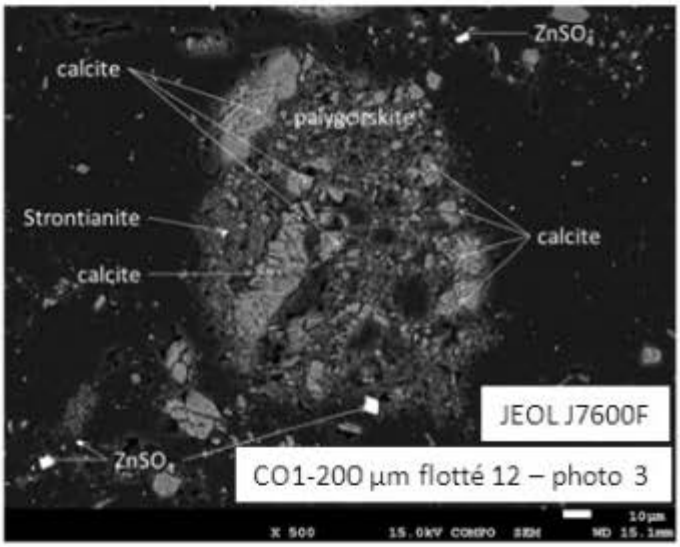
Récupération %										
produits	poids %	calcite	gypse	apatite	palygorskite	feldspaths	quartz	oxyde de fer	carnotite	temps (s)
Flotté1	5,9	13,07%	11,75%	7,22%	7,07%	2,99%	1,95%	5,44%	5,81%	30
Flotté2	8,48	17,80%	16,07%	9,48%	10,94%	4,76%	2,83%	8,51%	9,50%	60
Flotté3	13,06	30,68%	30,29%	15,29%	16,92%	5,67%	2,73%	12,39%	13,42%	120
Flotté4	6,63	11,73%	14,25%	7,41%	10,38%	4,33%	2,23%	8,09%	9,06%	240
Flotté5	2,98	4,33%	5,44%	3,65%	4,91%	2,35%	1,37%	4,12%	4,74%	960
Non flotté	62,95	22,39%	22,20%	56,95%	49,78%	79,90%	88,89%	61,45%	57,47%	
total flotté	37,05	77,61%	77,80%	43,05%	50,22%	20,10%	11,11%	38,55%	42,53%	
Alimentation CG	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

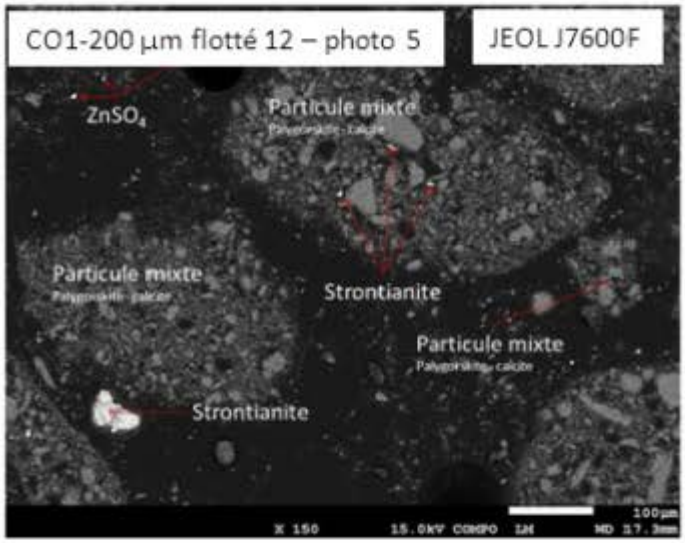
ANNEXE 15 – PHOTOGRAPHIE MEB ECHANTILLON CO1-200 µm FLOTTE 12 ET FLOTTE 24

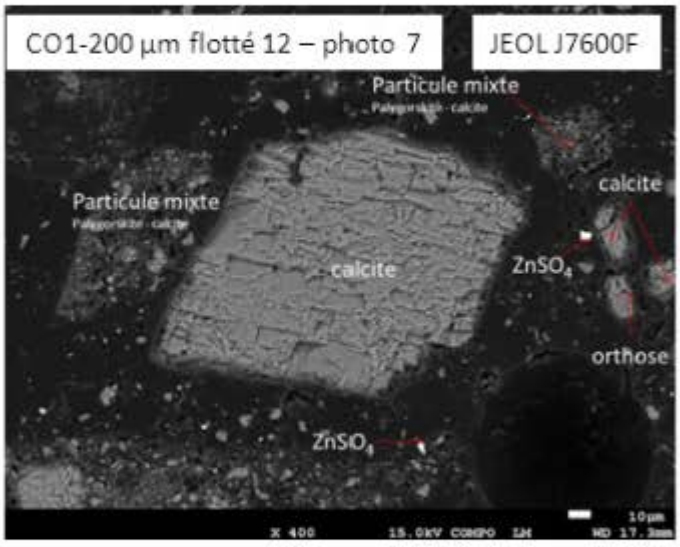
Flotté 12 – Oléate de sodium 300g/t + PX4826 150 g/t

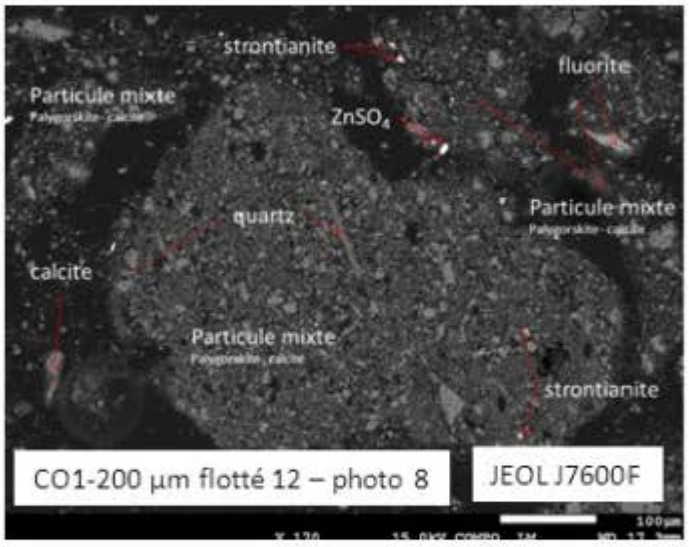




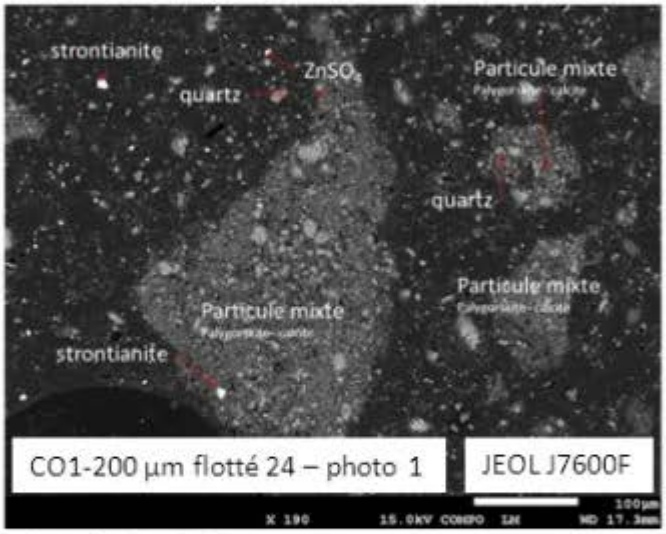


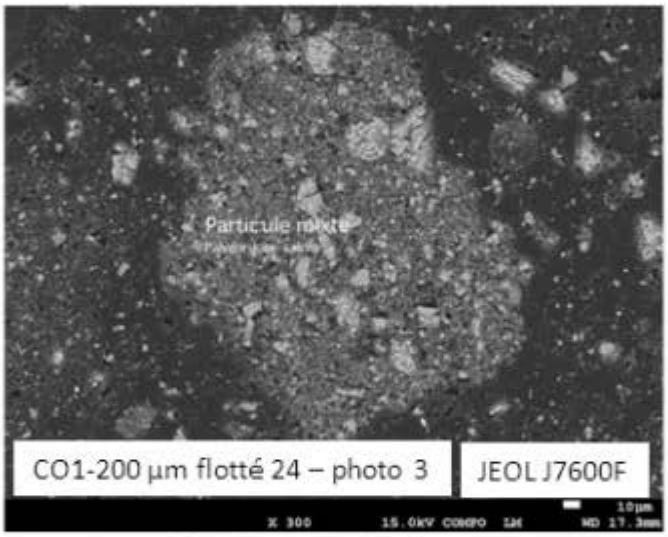


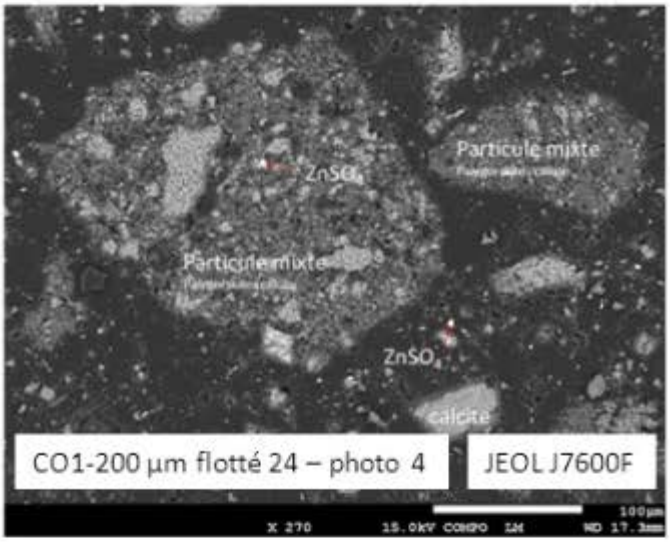


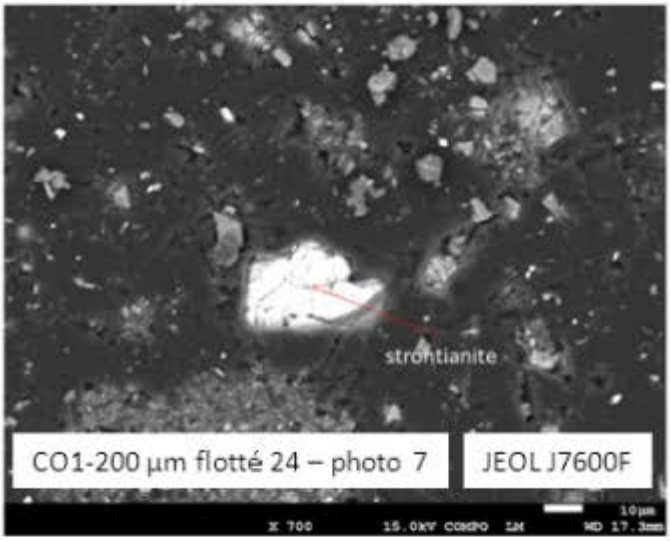


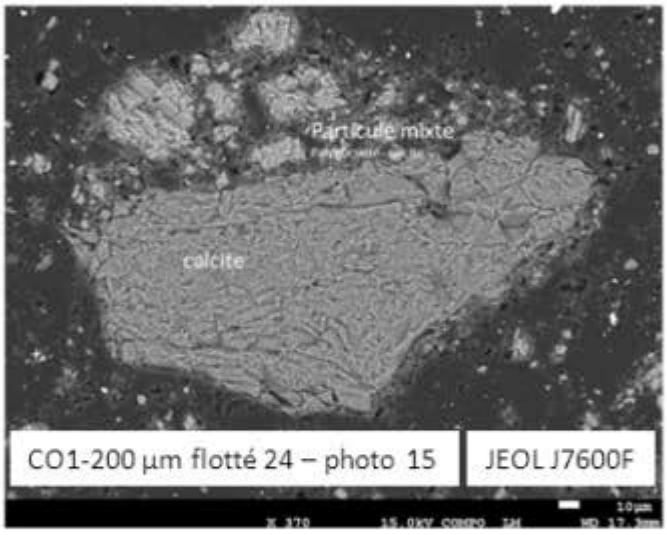
Flotté 24 – D2EHPA 4000 g/t

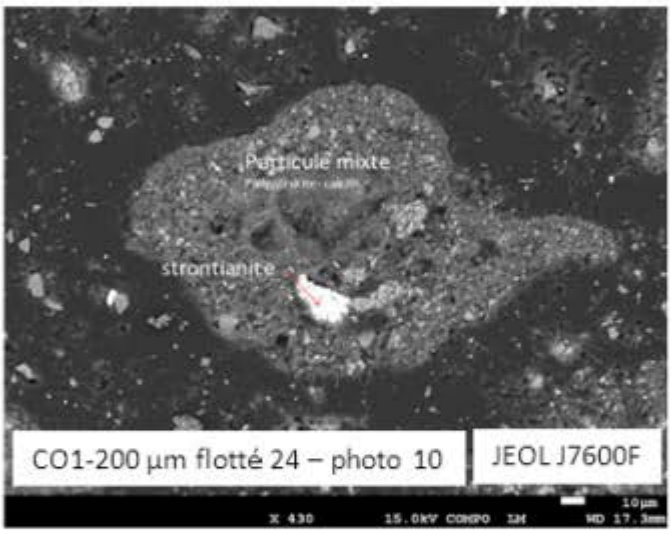












VALORISATION PAR FLOTTATION DES MINERAIS A FAIBLE TENEUR EN URANIUM : ETUDE DE LA TEXTURE ET DES EFFETS SYNERGIQUES DES REACTIFS

La demande en énergie grandissante, les gisements d'uranium à faible teneur pourront être ceux exploités dans le futur. Le traitement conventionnel de minerais d'uranium utilise peu de procédés minéralurgiques de concentration permettant la réduction de consommation de réactifs de lixiviation. Le but de ce travail est de développer un procédé de valorisation visant l'amélioration du procédé d'exploitation (lixiviation alcaline en tas) prenant en compte la variabilité minéralogique et texturale du minerai.

Le gisement de Trekkopje, est composé d'une calcrète et d'une gypscrète. Le minéral porteur de l'uranium est la carnotite ($K_2(UO_2)_2[VO_4]_2.3H_2O$). Les minéraux de gangue sont composés de silicates tels que le quartz, les feldspaths, les micas et de minéraux du calcium, la calcite et le gypse (analyses en DRX, ICP-MS).

Un traitement d'images MEB a permis d'étudier les propriétés texturales et la surface exposée des inclusions dans les amas d'argiles. Dans la calcrète broyée à -200 µm, 50 % de l'ensemble de la carnotite est en moyenne associée aux amas d'argiles, composés à 98 % de palygorskite, 2 % d'illite, de montmorillonite et d'interstratifiés (analyses DRX et microsonde électronique de Castaing). La taille des grains de carnotite est à 95 % inférieure à 70 µm. La calcite est la principale inclusion dans les amas d'argiles avec un taux moyen d'inclusion de 12 % tandis que celui de la carnotite s'élève à 5 %. Le pourcentage de surface exposée moyen de ces minéraux, dans les amas, est de 6 % et de 3 %, respectivement, ceci indiquant que les inclusions ne devraient pas influencer le comportement des particules mixtes d'argile. Cependant, les essais de flottation sur minerai n'ont pas vérifié cette hypothèse.

Trois voies de séparation minérales ont été proposées en fonction de l'aptitude des minéraux à consommer le réactif de lixiviation : les minéraux calciques des silicates, la palygorskite des minéraux de gangue et la carnotite des minéraux de gangue.

Une étude des propriétés électrocinétiques en électrophorèse des silicates et des minéraux calciques a été réalisée afin de choisir les collecteurs et l'intervalle de pH optimal à une flottation sélective. Un pH basique proche de la neutralité est révélé optimal pour la séparation des minéraux de gangue avec des collecteurs cationiques ou anioniques en s'appuyant sur les valeurs de PIE des minéraux : silicates pH 1-2, palygorskite pH 3, francolite pH 3-4 et minéraux du calcium pH 9-10.

Les isothermes d'adsorption des amines primaires avec un réactif non ionique obtenues par chromatographie gazeuse mettent en évidence leur coadsorption sur la surface des silicates à pH 8. La présence du réactif non ionique permet la formation d'une couche d'adsorption plus dense sur la surface minérale déduite des déplacements des bandes de vibration symétriques et asymétriques des groupements CH_2, CH_3 sur les spectres infrarouge en réflexion diffuse.

La palygorskite est séparée de l'ensemble de minéraux calciques et silicates purs à pH 8, avec un mélange de collecteurs tels qu'une amine primaire et un alcool aliphatique sans utiliser de déprimants spécifiques. Une séparation nette entre minéraux du calcium et des silicates est réalisée à pH 8 en combinant l'oléate de sodium avec le même réactif non ionique. Des effets synergiques des mélanges de réactifs ioniques avec un réactif non ionique ont été mis en évidence avec un abaissement de la consommation en réactif ionique de deux à dix fois.

Les essais de flottation en cellule mécanique de laboratoire de 1L sur le minerai ont confirmé les résultats obtenus en flottation des minéraux purs avec les collecteurs anioniques. L'élimination des minéraux du calcium (produit flotté contenant 16 % de l'uranium), des silicates (produit non flotté contenant 84 % de l'uranium) en utilisant une combinaison d'oléate de sodium et d'un alcool aliphatique est la voie de séparation par flottation retenue.

Cette étude conduit à des résultats exploitables par couplage des approches multi-échelle dans l'analyse et dans la résolution du problème posé.

Mots clés : Flottation, carnotite, silicates, minéraux calciques, sélectivité, effet synergique, collecteur de flottation, cationique, anionique, non ionique.

RECOVERY OF URANIUM LOW GRADE ORES BY FROTH FLOTATION : STUDY OF THE TEXTURE AND SYNERGETIC EFFECTS OF FLOTATION REAGENTS

Due to the energy growing demand, uranium low grade ores may be those exploited in the future. Uranium ores conventional treatment doesn't often use mineral processing such as concentration methods for reducing leaching reagent consumption. The aim of this work is to develop an upgrading process to improve the operating process (alkaline heap leaching) taking into account the mineralogical and textural variability of the ore.

The Trekkopje deposit is composed of calcrete and a gypscrete. The uranium bearing mineral is carnotite (K_2 $(UO_2)_2$ $[VO_4]_2.3H_2O$). The gangue minerals are composed by silicates, such as quartz, feldspars, micas and Ca-minerals, calcite and gypsum (XRD and ICP-MS analysis).

A SEM image processing was used to study the textural properties and the exposed free surface of mineral inclusions in clay clusters. In calcrete milled to -200 µm, 50 % of all carnotite is associated with clay clusters, which are composed by 98 % of palygorskite, 2 % of illite, montmorillonite, and interbedded clays (XRD and microprobe analysis). The carnotite grain size is 95 % less than 70 µm. Calcite is the main inclusion in clay clusters. Indeed, the calcite inclusions average rate in the clay clusters is 12 % and 5 % for carnotite inclusion. And the free exposed surface percentage of these minerals in clay clusters is 3 % and 6 %, thus indicating that the inclusions should not affect the behavior of mixed clay particles. However, ore flotation essays didn't verify this hypothesis.

Three minerals separation have been proposed based on the mineral ability to consume leaching reagents: separating Ca-minerals from silicates, palygorskite from gangue minerals and carnotite from gangue minerals.

A study of silicates and Ca-minerals electrokinetic properties (electrophoresis) was carried out to select the collectors and the optimum pH range for selective flotation. Basic pH near neutral was proved to be optimal for the separation of gangue minerals with cationic or anionic collectors (silicates IEP - pH 1-2, palygorskite IEP - pH 3, francolite IEP - pH 3-4 and IEP minerals calcium - pH 9 - 10).

The adsorption isotherms of the primary amines with a nonionic reagent obtained by gay chromatography highlight their coadsorption on the silicates surface at pH 8. The presence of nonionic reagent allows to the formation of a compact layer on the mineral surface, derived from the displacement of the symmetric and asymmetric vibration groups CH_2, CH_3 of the infrared diffuse reflectance spectra.

Palygorskite is separated from the pure Ca-minerals and silicates at pH 8, with a mixture of a primary amine and a nonionic reagent such as collectors, without using specific depressant. A clear separation of Ca-minerals and silicates is carried out at pH 8 by combining sodium oleate with aliphatic alcohols. The synergistic effects of ionic and nonionic reagents were highlighted with an ionic reagents consumption reduction by two to ten folds.

The ore flotation tests have confirmed the results obtained in pure mineral flotation with anionic collectors. The removal of Ca-minerals (floated product containing 16 % of uranium), silicates (nonfloated product containing 84 % of uranium) using a combination of sodium oleate and an aliphatic alcohol is the separation by flotation chosen solution.

This study led to exploitable results in solving the problem by coupling multi-scale approaches.

Keywords : flotation, carnotite, silicates, Ca-minerals, selectivity, synergetic effect, cationic, anionic, nonionic flotation collector.