

ÉTUDE DE PRECONCENTRATION DU PLATINE ET DU PALLADIUM A PARTIR DE LA CHROMITE D'ANDRIAMENA - MADAGASCAR

Simon RAKOTOARISON, Roger RANDRIANJA, Andriamalala RAJOELISOA

RÉSUMÉ

Le sol de Madagascar regorge de potentialités minières importantes, mais jusqu'à ce jour, très peu d'entre elles sont arrivées au stade d'exploitation industrielle. On peut citer l'exploitation des minerais de graphite et de chromite. Les projets d'ilménite et du nickel ne sont qu'au stade d'exploitation. Parmi les métaux à valeur économiquement importante qu'on peut trouver à Madagascar figurent l'or, le platine et le palladium. Sur le marché mondial le prix de l'or se situe entre de 27 000 Euros le kilogramme et de 35 000 Euros le kilogramme. En ce qui concerne le projet de recherche et d'exploitation des terres rares (platine, palladium), les travaux ne sont qu'au stade d'exploration sur les indices répertoriés depuis le 19^{ème} siècle. Leur exploitation serait pour plus tard mais les travaux d'exploration avance selon le Ministère chargé des Mines (beaucoup de permis de recherche sont octroyés à des sociétés spécialisées dans l'exploration et l'exploitation des terres rares).

Le platine et le palladium sont deux métaux qui accompagnent généralement les minerais de chromite. Aussi, notre étude a été axée : sur la recherche de leur présence et sur l'évaluation de la teneur des ces deux métaux rares dans la chromite d'Andriamena et ensuite de trouver des méthodes de préconcentration adéquates.

Les résultats de notre recherche est résumé comme suit :

- ✚ Le platine et le palladium sont présents dans le gisement de chromite d'Andriamena
- ✚ Dans la zone, objet de l'étude, la teneur en platinoïdes reste inférieure à 10 ppm.

Mots clés : Chromite, platine, palladium, exploitation, métaux rares, terres rares, platinoïdes.

INTRODUCTION

Les recherches sur les terres rares ont fait l'objet des travaux géologiques depuis le début du 19^{ème} siècle. Parmi les terres rares qui existent à Madagascar, les platinoïdes (Le platine et le palladium) émergent du lot. En effet, beaucoup de travaux de recherche ont été déjà entrepris sur ces deux métaux. [7]. Depuis 1960 une carte de gîtes de platinoïdes de Madagascar a été établie par le bureau des Mines et Géologie du Ministère chargé des Mines de Madagascar (Figure 1 annexé à cette étude).

Comme les platinoïdes se trouvent dans les formations liées aux formations archéennes (ou Andriameniennes), plus particulièrement dans les formations des lentilles ultrabasiques associées à des chromites, il nous est venue l'idée d'identifier leur présence dans la chromite et d'envisager une méthode de préconcentration pour pouvoir les séparer. A cet effet, l'étude se divise en quatre chapitres qui sont :

- ✚ L'étude sur les généralités du platine et du palladium,
- ✚ Les platinoïdes de Madagascar,
- ✚ La chromite et les platinoïdes d'Andriamena,
- ✚ Et enfin, les essais expérimentaux de préconcentration.

Chapitre 1. LE PLATINE ET LE PALLADIUM

I. GÉNÉRALITÉS [6]

a. Le platine

Le nom platine (Pt) est d'origine Espagnol. Il a été découvert vers 1733. A l'état natif, on le trouve dispersé sous forme de grains, généralement mélangés avec d'autres éléments de la même famille. Le platine est un métal rare qui se trouve à raison de 0,01 ppm sur la croûte terrestre. Le platine était, dans la nature accompagné de métaux aux

propriétés voisines qu'on appelle les platinoïdes ou métaux de la mine de platine. Ce sont le palladium, le rhodium, l'iridium, le Ruthénium, et l'osmium. On trouve le platine à l'état natif en Colombie, en Alaska, en Éthiopie et aux Philippines. On les trouve dans les roches éruptives ou dispersées dans les sables et les graviers alluviaux produits par la désagrégation de ces roches. Cette source n'assure que 2% de la production mondiale, mais la grande majorité provient des minerais complexes où dominent le fer, le nickel et le cuivre. La Russie, le Canada et l'Afrique du sud en sont les grands producteurs. Le palladium domine les minerais russes tandis que le platine les minerais africains. Les pays producteurs de platine en 1999 sont : l'Afrique du sud 80%, la Russie 11%, l'Amérique du Nord 6% et le reste 3%.

b. Le palladium

Le nom palladium (Pd) est d'origine grecque. Il a été découvert en 1803. Le palladium est l'un des métaux les plus légers parmi les éléments de la mine de platine, avec le rhodium et le ruthénium. Son abondance terrestre est de 0,001 à 0,01 ppm. On le trouve souvent lié au platine, à l'or et aux sulfures de nickel. [2]. Les mines de palladium se trouvent principalement en Caucase, en Russie et en Colombie, au Brésil, au Zaïre et au Canada. En 2000, les pays producteurs sont : l'Afrique du sud (23%), la Russie (67%), l'Amérique du Nord (8%) et le reste 2%.

II. UTILISATION DU PLATINE ET DU PALLADIUM

Le tableau 1 regroupe les différentes utilisations du Pt et du Pd

Tableau 1. Utilisations de platine et du palladium [1]

Domaine	Forme	Utilisation
Chimie industrielle	Catalyseur en Pt Anode en Pt	Oxydation de l'ammoniac Production d'acide cyanhydrique et d'acide nitrique Production de fibres synthétique (la rayonne) Fabrication de perchlorate par oxydation des chlorates
Pétrochimie	Catalyseur Pt ou Pt-Ir ou Pt-Ru ou Pd	Reformage Aromatisation Production de benzène, toluène et xylène Hydrocraquage Isomérisation
Verre et céramique	Catalyseur Pt-Rh	Fourneau de fonte de verre Fabrication des verres optiques Fabrication des lentilles d'appareils photographiques
Traitement de surfaces	Anode en Pt	Dépôt de Cu, de Co, et de Ni, oxyde de Pb, oxyde de Mn
Matériels de laboratoire	Pt très faible dose d'un oxyde réfractaire	Spatules, alambics, creusets, agitateurs, nacelles, capsules etc.
Verre et céramique	Catalyseur Pt-Rh	Fourneau de fonte de verre Fabrication des verres optiques Fabrication des lentilles d'appareils photographiques
Thermométrie	Pt / pt-Rh	Thermocouple Pyromètre à canne Thermomètre à résistance de Pt
Industrie automobile	Catalyseur Pt-Pd	Anti polluant : Oxydation de CO et des gaz d'échappement
Médecine	Pt ou Pd	Dispositif de cautérisation Aiguilles hypodermiques
Odontologie	Pt ou Pd	Alliage dentaire Renforcement résistance porcelaine des dents artificielles
Matériels électriques	Pt	Relais, régulateurs de courant, commutateurs moteurs électriques Bougies d'allumage autos, tubes électroniques.

Le tableau 2 détaille la répartition de l'utilisation des Pt et Pd dans les principaux secteurs qui les utilisent.

Tableau 2. Répartition d'utilisation par secteur [1]

Secteur utilisateur	Pourcentage (%)
Joannerie	51
Pot catalytique	21
Électrique	7
Chimique	6
Pétrole	2
Verre	4
Autres	9

III. LE MARCHÉ DES MÉTAUX PRÉCIEUX (Pt et Or) [W1], [W2].

Les courbes des cours moyens du platine se trouvent en annexe 3 de cet article et celles de l'or en annexe 4. En comparant la valeur de ces deux métaux précieux, on peut dire que c'est l'or qui a un peu plus de valeur que le platine (En avril 2016, le kilo de l'or valait 35 300 Euros, tandis que celui du platine à 27 700 Euros).

Chapitre II : LES PLATINOÏDES DE MADAGASCAR

1. GÉOLOGIE DES PLATINOÏDES

Les platinoïdes sont constitués par les formations archéennes et catarchéennes, riches en roches éruptives basiques et ultrabasiqes. Des indices alluvionnaires ont été signalés à plusieurs reprises ainsi qu'une petite production comme sous produits de l'exploitation des placers aurifères. Mais jusqu'à présent aucun gîte important n'a été démontré.

Très peu de recherches ont été conduites sur le Platinum Group Minerals (PGM) et les indications révélées n'ont été que dans le cadre de prospection non approfondie vers les années 60 [2]

2. MINÉRALISATION PLATINIFÈRE DE MADAGASCAR [13]

Les indices de PGM apparaissent dans trois contextes différents :

- ✚ Les plus importants par leur nombre sont liés aux formations archéennes (ou Andriameniennes), plus particulièrement aux formations terminales calco-magnésiennes du groupe. Elles sont marquées par l'abondance des lentilles d'ultrabasiqes ou par l'importance des intrusions basiques stratifiées, associées ou non à des corps ultrabasiqes isolés et à des chromites.
- ✚ Un autre groupe apparaît dans les formations Androyennes, à cheval sur la limite des groupes de Fort-Dauphin et de Tranomaro. C'est donc un contexte à nette dominance sédimentaire et / ou volcanique acide.
- ✚ La dernière série apparaît dans le complexe intrusif créacé d'Antampombato, plus connu pour les gîtes Ni et Fe latéritique. La répartition des batées positives (laurites, osmiridium) suggère une liaison avec les ultrabasiqes, et surtout avec les pyroxénolites qui portent les traces de sulfures.

En ce qui nous concerne, nous nous intéressons sur le premier contexte de la minéralisation, c'est-à-dire de la concentration en platinoïdes liée aux formations Andriameniennes.

Trois types d'environnement pour les minéralisations en platinoïdes ont été mis en évidence :

- Type 1. Minéralisation à Pd + Pt, associée à des pyroxénolites banales sans sulfures ou à des dunites ;
- Type 2. Minéralisation à Os, Ir, Ru, Pd et Pt, associée à des pyroxénolites souvent à gros cristaux avec des schierens de chromite;
- Type 3. Minéralisation à Pu, Os et Ir, associée à des chromites massives.

La minéralisation de type 1 n'a été mise en évidence que dans deux intrusions sur les trois zones de Lavatrafo, et sporadiquement dans quelques autres corps. Il semble qu'elle soit liée à des petits grains de sulfures.

La minéralisation de type 2 a été reconnue dans l'ensemble des intrusions porteuses de ce faciès caractéristique d'orthopyroxénite à schieren de chromite. Le porteur d'Os, Ir et Ru sont des PGM essentiellement inclus dans les chromites alors que les porteurs de Pt et de Pd sont analogues à ceux mis en évidence dans la minéralisation du type 1.

La minéralisation de type 3 est classique, dans la mesure où elle se rencontre dans la plupart des chromites, quel que soit leur environnement. Elle correspond à des micro inclusions de PGM dans les cristaux de chromite.

Minéralogiquement et géochimiquement, la minéralisation de type 2 semble être la superposition du phénomène à l'origine de la minéralisation du type 1 et de celui de la minéralisation du type 3, [3] caractères physiques et abondances relatives des platinoïdes à Madagascar.

La statistique minière faisait état d'une production de 459 g de Pt pour les années 1909 et 1911, en provenance des gisements alluvionnaires de la côte orientale, en association avec l'or. Il se trouvait en petits grains très roulés à la surface, quelquefois polie, d'autres fois caverneuse. Certains d'entre eux sont magnétiques enrobés dans la limonite. [4].

Des PGM ont été signalés en aval de plusieurs complexes mafiques-ultramafiques (Antara, Ankerana, Antampombato, Ambodibonara, Vohipaha et Lavatrafo).

La sperrylite (PtAs_2) est le PGM le plus commun des complexes ultramafiques de Madagascar, suivie de la laurite (Ru, Os S_2).

Les minéraux de palladium sont essentiellement des arséniures et des arseno-antimoniures de palladium dont la principale expression minérale est l'arseno-palladinite $\text{Pd}_8 (\text{As}_2, 5\text{Sb})$.

Au total, une quinzaine de PGM ont été identifiés dans les formations de la zone Ouest d'Andriamena. La réserve de Pt de Lavatrafo Ouest a été estimée à 600 kg et autant pour le Pd pour une teneur de 3,5 g/t dans le minerai. [12]

Chapitre III : GÉNÉRALITÉS SUR LA CHROMITE ET LES PLATINOÏDES D'ANDRIAMENA

1) LES CARACTÉRISTIQUES DE LA CHROMITE

La chromite est le minerai de chrome. Sa composition répond rarement à la formule théorique et il en existe toute une gamme de types plus ou moins magnésiens, ferriques et alumineux. [9]

Les principales utilisations du chrome sont :

- ✚ La fabrication de ferrochrome : forme sous laquelle le chrome est incorporé dans les aciers inoxydables et dans les aciers spéciaux,
- ✚ La fabrication des sels et des oxydes utilisés comme colorants en céramiques ou comme mordants dans la tannerie,
- ✚ La fabrication des briques réfractaires,
- ✚ Les colorants dans l'industrie chimique.

Les qualités requises diffèrent selon l'usage :

- Le minerai métallurgique pour la fabrication du ferrochrome est utilisé soit sous forme pulvérulent, soit rocheux, soit en mélange. Dans ce cas, le minerai friable est à éviter.
- Pour l'usage chimique, on cherche le minerai friable ou pulvérulent qui a une capacité de s'oxyder facilement.
- La teneur en fer n'a pas beaucoup d'importance et l'utilisation d'une gamme de teneur en chrome ne dépend que de l'usage envisagé pour le minerai.
- Pour la fabrication des briques réfractaires, on utilise un minerai rocheux le plus dur possible.

Le tableau 3 suivant regroupe les caractéristiques des minerais selon leur usage

Tableau 3. Caractéristiques des minerais de chrome selon leur usage respectif [11]

Utilisation	Métallurgique	Chimique	Réfractaire	Fonderie
Éléments				
Cr ₂ O ₃ (%)	> 46	> 44	30 - 40	44 min
Cr/Fe	> 3 / 1	> 1,5 / 1	> 2 – 2,5 / 1	-
SiO ₂ (%)	< 10	< 3,5	6	4
Al ₂ O ₃ (%)	a)	-	25 -30	-
Fe ₂ O ₃ (%)	-	-	-	2,6 max
CaO (%)	-	-	-	0,5
Physique	Hard / lumpy	Lumpy	Lumpy / friable	Fines

Les spécifications chimiques et granulométriques sont caractérisées par la teneur en chrome, en fer et en ratio Fe/Cr, ainsi que les éléments fondants SiO₂, Al₂O₃, MgO. Mais des éléments nuisibles peuvent intervenir de manière pénalisante, par exemple la teneur en phosphore pour les usages métallurgiques. La chromite métallurgique doit avoir une teneur élevée en chrome et faible en fer. La chromite chimique peut avoir une teneur en chrome plus faible et une teneur en fer plus élevée. Les chromites réfractaires doivent avoir une teneur en Al₂O₃ élevée, une teneur en SiO₂, assez faible et une teneur en chrome plus faible. Les fines doivent avoir une granulométrie fine, une teneur en Al₂O₃ élevée et une teneur en SiO₂ faible.

Le tableau 4 récapitule les caractéristiques de produits commercialisables dans le marché de la chromite

Tableau 4. Caractéristiques des produits commercialisables [3]

Éléments	Concentrés	Rocheux
Cr ₂ O ₃ (%)	49 Min	> 44
Cr/Fe	2,4	> 1,5 / 1
SiO ₂ (%)	6 Max	< 3,5
Al ₂ O ₃ (%)	13 - 16	-
MgO (%)	12 – 14	17 -20
FeO (%)	17 -18	13 -16
P (%)	0,009 Max	0,007 Max
H ₂ O (%)	6	1
Granulométrie	40 μ < 90% >1000 μ	25 mm < 70% > 150 mm 30% < 25 mm

Le tableau 5 donne l'aspect, la densité et les solubilités dans les acides et solvants usuels des oxydes naturels des métaux présents dans la chromite : [7]

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques des oxydes présents dans la chromite

Oxydes	Aspect et densité	Température de fusion (% C)	Solubilité dans les acides et solvants usuels
Cr ₂ O ₃	Vert 5,21	2435	Insoluble dans les acides, alcalins et les alcools
FeO	Noir 5,7	1420	Soluble dans l'alcool Soluble dans les alcalins
Al ₂ O ₃	Incolore 3,965	2045	Peu soluble dans les acides et les alcalins
MgO (périclase)	Incolore 3,58	2800	Solubles dans les acides Insoluble dans l'alcool
SiO ₂ Cristobalite Lechatelierite Tridimite Quartz	2,32 2,19 1,26 2,63	2230	Soluble dans l'acide fluorhydrique, très peu soluble dans les alcalins

2) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU Pt ET Pd.

Les propriétés chimiques du Pt et du Pd sont détaillées dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6 Propriétés chimiques du Pt et Pd

Élément	Platine	Palladium
Symbole chimique	Pt	Pd
Numéro atomique	78	46
Masse atomique	195,08	106,40
Groupe	VIII (triade : Os, Ir, Pt)	VIII (triade : Ru, Rh, Pd)
Période	6	5
Diagramme orbital	$^{54}\text{Xe}, 6s^2, 5d^8$	$\text{Kr}, 4d^{10}$
Rayon atomique	1,38 Å	1,37 Å
Rayon ionique	$\text{Pt}^{2+} : 0,8 \text{ \AA}$	$\text{Pd}^{2+} : 0,8 \text{ \AA}$
Nombre d'isotope	6	6

Les isotopes du Pt et du Pd ainsi que leurs abondances naturelles se trouvent dans le tableau 7 ci- après :

Tableau 7. Les isotopes du Pt et Pd

Isotope du Pt (g / mole)	Abondance naturelle (%)	Isotope du Pd (g / mole)	Abondance naturelle (%)
190	0,01	102	0,96
192	0,78	104	0,97
194	32,90	105	,22,23
195	33,80	106	27,33
196	25,30	108	26,71
198	7,21	110	11,81

3) LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PT ET DU PD

A l'état naturel, le platine est blanc mat donnant sur le gris, lorsqu'il est chauffé à haute température il devient gris terne, sa poudre est de couleur noire fumée. Chauffé à haute température, un fil de platine donne un courant électrique très intense et une lueur blanche extrêmement lumineuse. A l'état natif, le palladium ressemble au platine mais sa couleur est plus terne.

Les valeurs des constantes physiques sont résumées dans le tableau 8 suivant :

Tableau 8. Constantes physiques du Pt et du Pd

Métal	Pt	Pd
Température de fusion (°C)	1 774	1555
Température d'ébullition (°C)	4 530	3 140
Densité	21,45	12,02
Chaleur spécifique (Cal/g.°C)	0,031	0,060
Conductibilité thermique 'Cal.cm ² /cm.s.°C	0,165	1,168
Résistivité électrique ($\mu\Omega$.cm ² /cm)	10,6	$11,7 \cdot 10^{-6}$
Coefficient de dilatation linéaire °C ⁻¹	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$11,7 \cdot 10^{-6}$
Électronégativité	1,4	1,3

4) LES SELS ET LES OXYDES DU Pt ET DU Pd

1. Les principaux sels courants du Pt

Le Pt forme des composés platineux notamment des chlorures doubles ou chloroplatines, par exemple $(2KCl, PtCl_2)$, ou K_2PtCl_4 , de couleur rouge grenat. Il forme également des composés platiniques, dont les principaux sont les chloroplatinates des métaux alcalins et alcalino-terreux.[5]

Les sels de Pt utilisés en industrie sont les suivants :

Les chlorures :

- ✚ Le chlorure de Pt : $PtCl_6H_2$
- ✚ Le chlorure platineuse : $PtCl_2$
- ✚ Le Chloroplatinate d'ammonium $(NH_4)_2PtCl_6$
- ✚ Le chloroplatinate de K : K_2PtCl_6

Les oxydes de Pt :

- L'oxyde de Pt : PtO
- Le platine II dinitrodiamine : $Pt(NO_2)_2$
- Le platine de Na : $Na_2Pt(OH)_6$
- Le noir du Pt

Les sels du Pd

- ❖ Le chloropalladate d'ammonium : $(NH_4)_2PdCl_6$
- ❖ Le 2-chloropalladate de K : K_2PdCl_4
- ❖ Le 4-chloropalladate de K : K_2PdCl_6
- ❖ Le chloropalladate de Na : Na_2PdCl_4
- ❖ Chlorure palladeux : $PdCl_2$
- ❖ Oxyde de palladium : PdO

Conclusion :

Nous avons vu que les platinoïdes (Pt et Pd) constituent des éléments importants dans les industries, particulièrement dans l'industrie chimique. De ce fait, leur valeur ne cesse d'augmenter vu que la demande dépasse largement l'offre.

Les propriétés physiques et chimiques des deux métaux rares sont aussi mises en revue et surtout les principaux sels et leurs formes matricielles habituelles.

La minéralisation du Pt et du Pd sont largement liées à la minéralisation du chrome dans la zone du chromite d'Andriamena.

Les platinoïdes sont soit sous forme d'oxyde soit sous forme de sulfure ou d'arséniure incrustés dans les roches de chromite. Ainsi, pour mieux aborder les essais expérimentaux, les propriétés des principaux éléments constitutifs de la chromite ont été aussi étudiées.

Chapitre IV : LES ESSAIS EXPÉRIMENTAUX

Les essais expérimentaux que nous avons entrepris concernent d'une part, les études de l'existence du Pt et du Pd dans la chromite d'Andriamena et d'autre part, de rechercher sous quelles formes chimiques sont-elles dans les minerais qui les contiennent.

A cet effet, onze échantillons ont été analysés durant l'étude, voici regroupés dans le tableau 9 suivant la liste et les caractéristiques des échantillons étudiés :

Tableau 9. Liste et caractéristiques des échantillons étudiés

Échantillon	Caractéristiques	Lieu de prélèvement
E2	Chromite	Carrière de Bemanevika
E3	Bloc d'alimentation du concasseur	Usine de traitement
E4	Roche enrichie en chrome sortant de la liqueur dense	Usine de traitement
E5	Concentré fin en chrome non déphosphoré	Usine de traitement
E6	Concentré fin en chrome déphosphoré	Usine de traitement
E7	Résidu fin de déphosphoration	Usine de traitement
E11	Roche d'affleurement	Carrière d'Androfia
E12	Roche à 3 m de profondeur	Carrière d'Androfia
E13	Roche d'affleurement	Carrière d'Androfia
E81	Roche stérile après traitement par liqueur dense, de couleur verdâtre	Usine de traitement
E82	Roche stérile après traitement par liqueur dense, de couleur noir	Usine de traitement

1. LES ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE UV [4]

La détermination de la teneur en Pt et Pd a été effectuée sur un spectrographe de marque Hilger et Watts qui peut détecter entre 1 à 1000 ppm d'éléments simples. Les résultats que nous avons obtenus sont condensés dans le tableau 10 suivant :

Tableau 10. Résultats de l'analyse chimique à la spectrographie UV :

Échantillon	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E11	E12	E13	E81	E82
Pt (ppm)	4	4	4	5	2	4	4	4	4	3	0
Pd (ppm)	5	5	5	5	3	3	5	5	5	3	0

La présence du Pt et du Pd est confirmée pour 10 échantillons et leur teneur varie de 3 ppm à 5 ppm. Le concentré fin de l'échantillon E6 provenant des usines de traitement ne présente que 2 ppm en Pt et 3 ppm en Pd. Ceci montre qu'au cours de traitement dans la laverie, le Pt et le Pd auraient accompagné les rejets des hydroclasseurs. Ce qui explique par ailleurs, la teneur de 4 ppm pour le Pt et 3 ppm pour le Pd dans les résidus de déphosphoration (E7).

2. ANALYSE À LA SPECTROMÉTRIE PAR FLUORESCENCE X

Trois échantillons ont fait l'objet d'analyse à la spectrométrie par fluorescence X à savoir : E6, E7, E12, qui sont respectivement le concentré fin en chrome déphosphoré, le résidu fin de déphosphoration et la roche à 3 m de profondeur de la carrière d'Androfia.

Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau 11 ci-après :

Tableau 11. Résultats d'analyse à la spectrométrie par fluorescence X

Élément	E6	E7	E12
CaO	1,9	1,8	3,8
Cr ₂ O ₃	62,8	64,2	37,2
MnO	3,10	1,10	1,02
Fe ₂ O ₃	29,10	29,01	19,23
NiO	2,70	2,10	5,08
Tb ₄ O ₇	0,6	1,4	nd
Yb ₂ O ₃	0,1	X	0,19
SiO ₂	X	X	32
K ₂ O	X	nd	0,6
Cl	X	0,4	X
TiO ₂	X	0,46	X
Er ₂ O ₃	X	nd	0,3
ZrO ₂	X	X	0,3
In ₂ O ₃	X	0,75	X

nd = non décelable

X = absence du composé

Quatorze composés ont pu être identifiés et quantifiés dans nos échantillons. Étant largement inférieur à 0,1 %, les teneurs du Pt et du Pd ne peuvent pas être décelées par cet appareil. Par contre, la présence de l'oxyde de Ni est bel et bien une indication de la présence de Pt et Pd dans l'échantillon. Puisque le Pt et le Pd doivent se trouver ensemble dans la minéralisation de type 1 ou type 2, comme annoncé plus haut. Et comme le Ni a les mêmes comportements chimiques que ces deux métaux rares (les trois éléments se trouvant dans la même colonne du tableau de classification périodique de Mendeliev), on peut déduire que la quantité de Pt et de Pd varie de la même façon que celle de NiO. Les rejets de déphosphoration et de la laverie présentent donc une certaine quantité de Pt et de Pd.

Pour la suite de notre étude, nous avons entrepris la séparation du Pt et du Pd à partir de l'échantillon brut de chromite (E12).

3. PRECONCENTRATION DES PLATINOÏDES DANS LA CHROMITE

Les essais antérieurs ont démontré la présence des platinoïdes dans les minerais de chrome d'Andriamena. Le but de notre étude est d'essayer d'extraire la quantité maximum (enrichissement des préconcentrés) de ces platinoïdes et d'identifier leurs formes chimiques. La voie humide a été maintenue car nous ne disposons pas une température de 1100 °C pour la voie sèche.

a. Attaque chimique des minerais :

La fusion alcaline oxydante et la fusion acide ont donné des résultats satisfaisants pour l'attaque chimique des minerais. En effet, ni l'attaque par l'eau régale (ER) même à chaud, ni celle de mélange des trois acides (HCl + H₂SO₄ + HNO₃) n'ont donné aucun résultat.

b. La fusion alcaline oxydante

C'est une méthode puissante pour l'attaque des minerais de chromite. Les principaux réactifs utilisés sont :

- Le carbonate double de potassium, K₂NaCO₃
- Et le KNO₃ (Salpêtre).

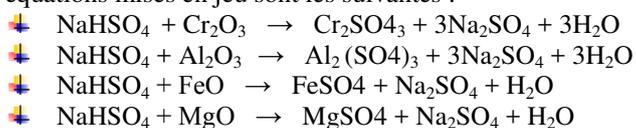
Après cette fusion alcaline, on obtient un « gâteau » jaune très compact, que l'on dissout dans de l'eau bouillante.

Les modes opératoires des différents essais se trouvent dans la figure 1 (annexe 1) de cette étude.

c. La fusion acide [10]

La fusion acide consiste à attaquer le minerai par le sulfate acide de Sodium (NaHSO_4). Elle détruit complètement la structure du minerai sans attaquer ni le Pt ni le Pd.

Les équations mises en jeu sont les suivantes :



Le schéma de la méthode de préconcentration expérimentale du Pt et du Pd se trouve en annexe 2 de cette étude

Le tableau 12 indique les caractéristiques des sulfates obtenus par la fusion acide

Tableau 12. Caractéristiques des sulfates

Formule	Aspect et densité	Solubilité
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Violet ou rouge, $d = 3,012$	Peu soluble dans l'eau et l'alcool
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Blanche, $d = 2,7$	Soluble dans les acides dilués
FeSO_4	Jaune, $d = 3,09$	Insoluble dans H_2SO_4 et HNO_3
MgSO_4	Incolore, $d = 2,66$	Peu soluble dans l'eau, Soluble dans l'alcool et glycérine, insoluble dans l'acétone.

Les résultats de nos essais d'attaque sont optimum, après la mise au point de la température de fusion, de la granulométrie, de la quantité d'acide utilisée, de la température du four ainsi que de la durées des réactions, tels qu'ils figurent dans le tableau 13 suivant :

Tableau 13. Conditions opératoires de la fusion

Masse d'échantillon de minerai (g)	0,5
Grosueur du minerai (μ)	142
Masse de NaHSO_4 (g)	4,4687
Température du four ($^\circ\text{C}$)	700
Temps de fusion (mn)	30

d. Dissolution du gâteau de fusion acide

Nous avons procédé à la dissolution par l'Eau Régale (ER) qui est une composition volumétrique d' HNO_3 et d' HCl à des différentes proportions.

Le tableau 14 nous renseigne sur la composition volumétrique des types d'ER :

Tableau 14. Composition volumétrique des types d'ER

Type d'ER	HNO_3 (part en volume)	HCl (part en volume)
ER 1/2	1/3	2/3
ER 1/6	1/7	6/7
ER 1/12	1/13	12/13
ER 1/24	1/25	24/25

En guise de conclusion, le meilleur rendement d'attaque est obtenu avec l'ER 1/6 avec un résultat de 76,18 %.

4. LA NATURE CHIMIQUE DES PLATINOÏDES DANS LA CHROMITE

La forme chimique du Pt et du Pd dans le minerai brut de chromite a été déterminée par la méthode systématique de caractérisation des formes des platinoïdes. Pour effectuer cette analyse, nous avons créé cinq procédures selon les formes probables des deux métaux rares sur l'échantillon E12 (figure 1).

Conclusion sur l'identification systématique de la forme du Pt et du Pd.

- La totalité du Pt et du Pd a été identifiée dans le résidu gris, ECH 1, m = 0,5 g de la figure 1.
- L'analyse de procédure d'identification aboutissant à l'échantillon ECH 1, nous a amené à conclure que dans la chromite d'Andriamena, le Pt et le Pd sont sous formes d'oxydes, telles que PtO₂, Pt₃O₄ et PdO.
- La forme de l'oxyde de Ni en NiO décelées par fluorescence X, confirme les probables formes oxydes des Pt et Pd.
- Néanmoins, L'ECH 1 présentant une teneur de 7 ppm en Pt ne nous permet pas de confirmer que toutes les platinoïdes seraient de forme oxyde, il se pourrait que des traces de Pt indécélables puissent être dissoutes dans les acides.

CONCLUSION :

Les travaux et les expérimentations effectués nous ont permis de mettre en évidence l'existence des platinoïdes dans le gisement de chromite d'Andriamena. Après les différentes analyses à la spectrométrie UV et à la fluorescence X, la teneur en platinoïdes est de 7 ppm au maximum dans les différents échantillons étudiés.

Lors des opérations d'enrichissement de ces platinoïdes utilisant le schéma de traitement aux conditions optimisées des différents facteurs, la teneur du Pt et du Pd a pu être relevée à 7 ppm et 9 ppm pour les valeurs initiales de base de 4 ppm et 5 ppm respectivement pour le Pt et le Pd. Aussi, la teneur en Pt et en Pd a pu être augmentée respectivement de 1,7 et de 1,8 fois leur teneur initiale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AZOUT P., 1991, Technique de l'Ingénieur, métaux spéciaux, métaux rares, M2.
- [2] BESAIRIE H., 1966, Annales géologiques de Madagascar : gîtes minéraux de Madagascar, Volume I, fascicule XXXIV.
- [3] BRGM, 1988, Mission platinoïdes Andriamena, rapport Technique.
- [4] BASTURB N., 1974, Concentration et dosage du platine par spectrométrie d'absorption atomique et contribution à la géochimie de platine dans les roches ultrabasiques, Thèse Université de Genève, Edition Masson.
- [5] CARNOT A., 1992, Traité d'analyse des substances minérales, Tome IV, métaux (2^{ème} partie), Dunod, Paris.
- [6] FARGEON M., 1992, Technologie des métaux précieux ; identification et récupération des métaux nobles à partir des déchets industriels, Edition Masson.
- [7] Handbook of chemistry and physics, 1980, 49th édition, the chemical rubber Co.
- [8] LACROIX R., Encyclopaedia universalis ; corpus 14, platine et platinoïdes, Éditeur Paris.
- [9] MAMPIHAO, 1999, synthèse sur la chromite de Madagascar.
- [10] RAFETIARISON A., RAMAMIARINOSY A., 1991, Étude d'extraction de composés de chrome à partir de la chromite, mémoire d'Ingénieur ESPA.
- [11] RANJAKASOA Miandrisoa Andriamihaja, 1991, Audit de traitement des minerais à la Kraoma.
- [12] RAKOTOMANANA D., 1996, Potentiel des complexes mafiques- ultramafiques de Madagascar, Institut national Polytechnique de Lorraine et Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Thèse de doctorat.
- [13] ROCKY G., 1974, Minéralisation liées au volcanisme basique et ultrabasique, extrait de la revue de la Haute Auvergne, Université Nancy I.

WEBGRAPHIES :

[W1] <http://www.métaux-precieux.fr/courbes-de-lor/>

[W2] <http://www.métaux-precieux.fr/courbes-du-platine/>

ANNEXE-1.

: Essais expérimentaux

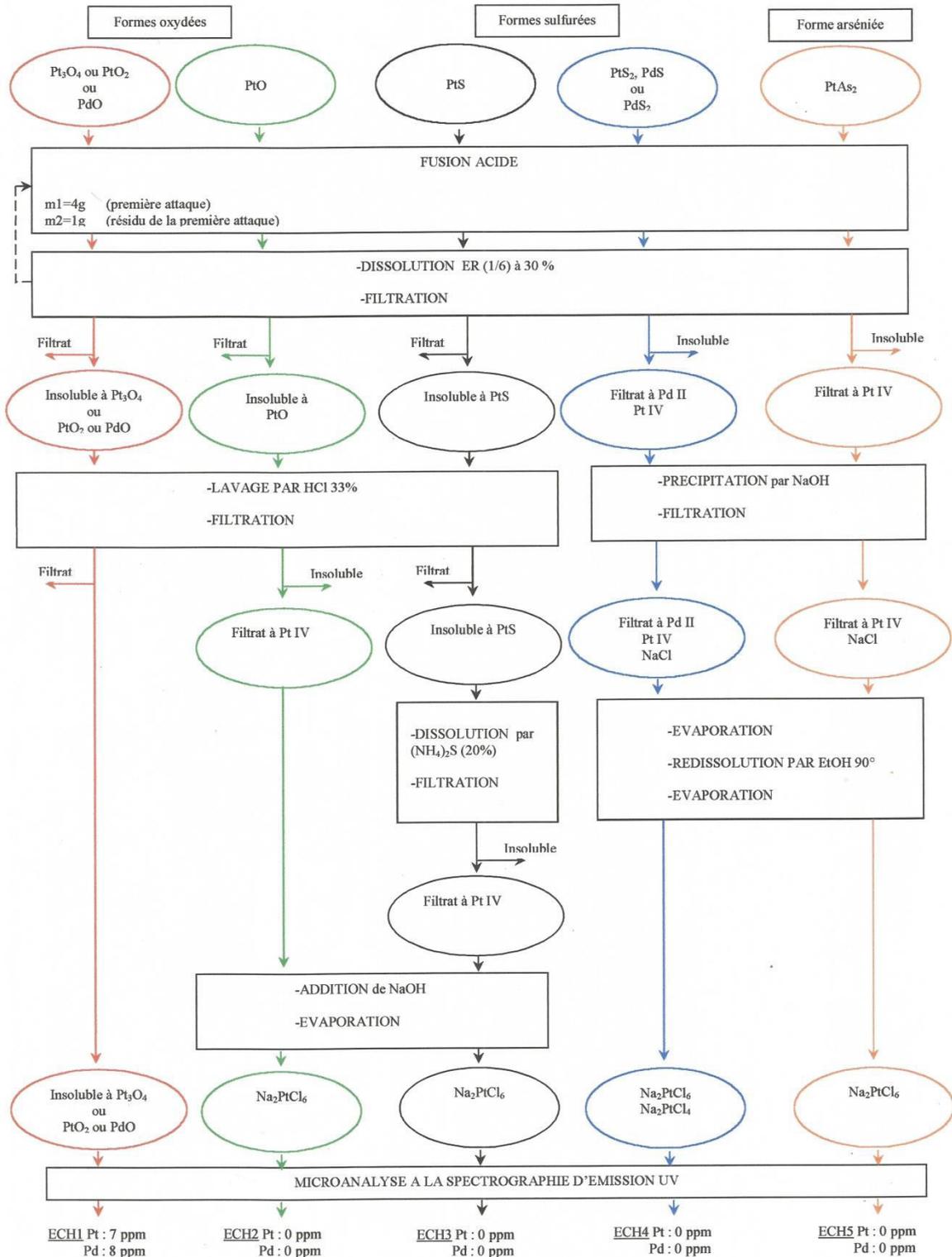


Figure 1 : Schéma de la caractérisation systématique de la forme du Pt et du Pd

ANNEXE-2

V. PRESENTATION DE LA METHODE EXPERIMENTALE DE PRÉCONCENTRATION

En réunissant les données obtenues dans les différents essais que nous avons effectués dans la première partie de notre étude expérimentale, nous avons élaboré le schéma du procédé :

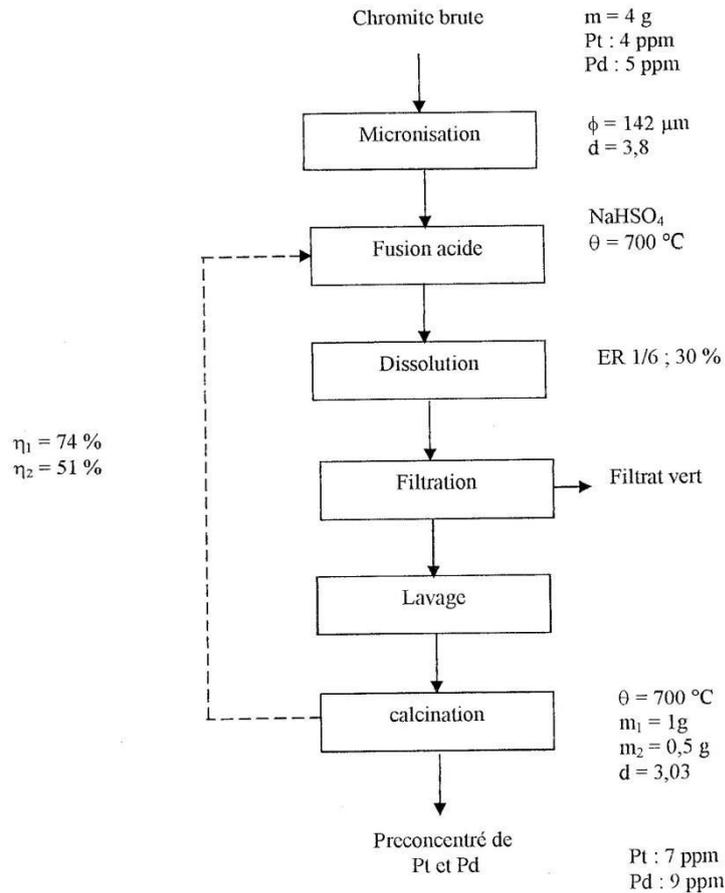
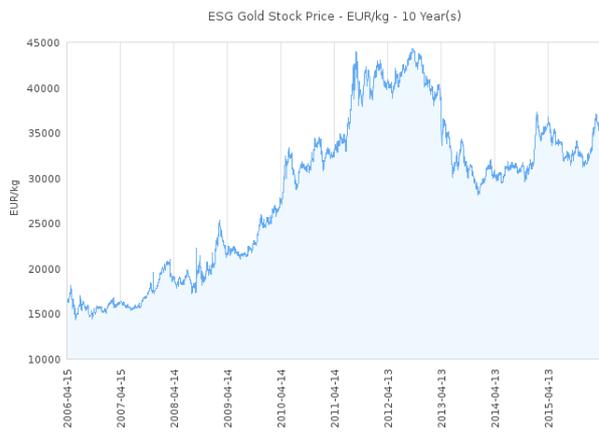


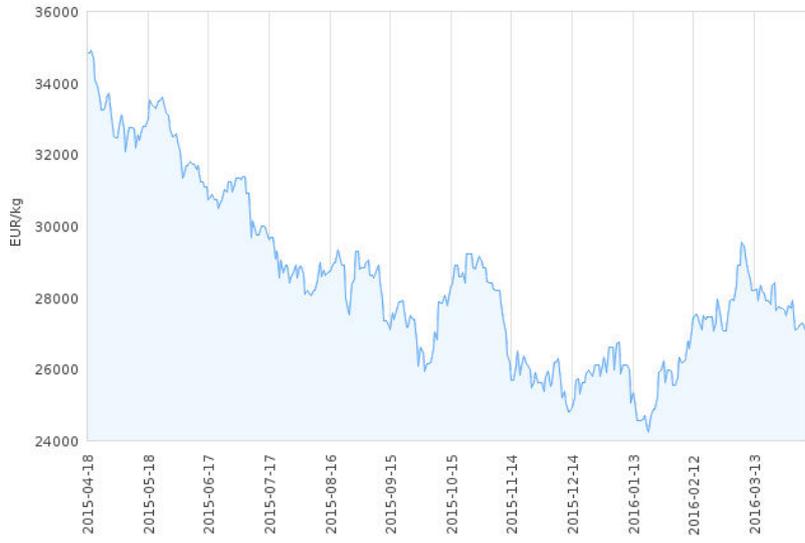
Figure 2: Schéma de la méthode expérimentale de préconcentration du platine et du palladium

ANNEXE-3
Cours de l'or sur le marché mondial [W1]

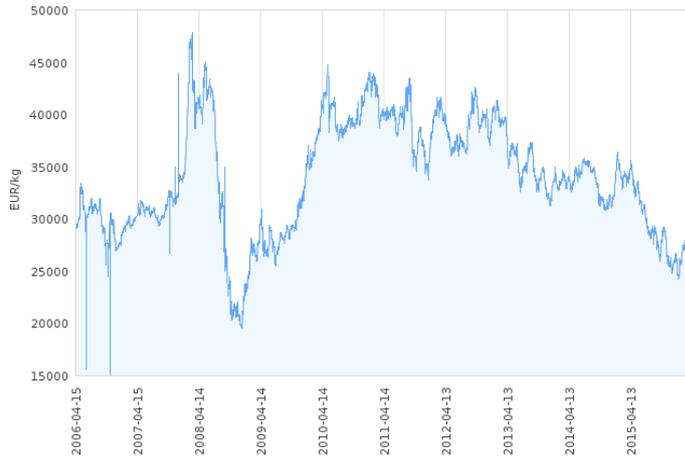


ANNEXE-4
 Cours du platine sur le marché mondial [W2]

ESG Platinum Stock Price - EUR/kg - 12 Month(s)



ESG Platinum Stock Price - EUR/kg - 10 Year(s)



ESG Platinum Stock Price - EUR/kg - 30 Day(s)

