

# CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MINERAI D'APATITE PAR LA SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE A SOURCE PLASMA D'ARGON COUPLE PAR INDUCTION (ICP-OES) – MADAGASCAR

1-Andry Judicaël Ravelona,  
Ecole Doctorale Ingenierie et Géosciences (INGE)

2 - Raharimalala Laurence Eliane

Professeur Titulaire

Faculté des Sciences

Université d'Antananarivo

3- Docteur Andriambinintsoa RanaivosonTojonirina

Département de chimie –

Laboratoire de Chimie Inorganique et Chimie Industrielle –

Faculté des Sciences

Université d'Antananarivo

## RESUME

*Le minerai d'apatite fait partie des minerais qui constituent le sous-sol de Madagascar. De nombreuses recherches ont été effectuées par différentes méthodes et on a pu constater que le phosphore est l'élément essentiel qui constitue ce minerai. Pour notre étude une nouvelle méthode a été utilisée afin de bien caractériser le minerai d'apatite de Madagascar et cette méthode c'est la spectrométrie d'émission optique à source plasma d'argon couplé par induction (ICP-OES). D'après la littérature et nos recherches, cette méthode n'a jamais été utilisée pour l'analyse du minerai d'apatite. Pour notre travail, on a effectué en premier lieu la méthodologie qui détermine la zone d'étude de l'échantillonnage, le caractère et la température du plasma montrés par les différentes figures ensuite la détermination du schéma du dispositif et les limites de détection de la spectrométrie d'émission optique à source plasma d'argon couplé par induction (ICP-OES). En second lieu les résultats et interprétations ainsi que les discussions des analyses effectués sur ce minerai d'apatite. Notre étude montre que l'analyse du minerai d'apatite par cette méthode permet de déterminer avec précision les cations essentiels dont l'aluminium, calcium, chrome, cuivre, fer, magnésium, manganèse, soufre, sodium, silicium, titane et les avec leurs spectrogrammes respectifs et les cations en état de trace par leurs concentrations respectives ainsi que les concentrations des oxydes métalliques qui composent Les minerai d'apatite dont le carbonate de calcium à  $56\text{mgL}^{-1}$  et le dioxyde de silicium à  $0,96\text{mgL}^{-1}$  sont les oxydes principales.*

**Mots clés :** *spectrométrie, cations, minerai, apatite, plasma, induction.*

---

## ABSTRACT

Apatite ore is one of the minerals that make up Madagascar's subsoil. Much research has been carried out by different methods and it has been found that phosphorus is the essential element that constitutes this mineral. For our study, a new method was used in order to properly characterize the apatite ore from Madagascar and this method is the inductively coupled argon plasma source optical emission spectrometry (ICP-OES). According to the literature and our research, this method has never been used for the analysis of apatite ore. For our work, we first carried out the methodology that determines the study area of the sampling, the characteristic and the temperature of the plasma shown by the different figures, then the determination of the diagram of the device and the detection limits of the Inductively Coupled Argon Plasma Source Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Secondly, the results and interpretations as well as the discussions of the analyzes carried out on this apatite ore. Our study shows that the analysis of apatite ore by this method makes it possible to determine with precision the essential cations including aluminum, calcium, chromium, copper, iron, magnesium, manganese, sulfur, sodium, silicon, titanium and the with their respective spectrograms and the cations in trace state by their respective concentrations as well as the concentrations of the metal oxides that make up the apatite ore including calcium carbonate at  $56\text{mgL}^{-1}$  and silicon dioxide at  $0.96\text{mgL}^{-1}$  are the oxides main.

**KEYS WORD:** spectrometry, cations, ore, apatite, plasma, induction

## **I-INTRODUCTION**

Madagascar contient beaucoup de minerais et de minéraux dans son sous-sol. L'apatite est un phosphate de calcium [1] C'est un minerai phosphaté contenant du chlore, du fluor et des ions OH<sup>-</sup> [2]. Selon la dominance de ces trois composants on parle de fluorapatite, de chlorapatite et d'hydroxyapatite [3]. Les domaines d'utilisation du phosphore sont largement développés allant de l'agriculture, de la médecine jusqu'à la technologie. La composition chimique particulière de l'apatite c'est le phosphore mais il y a aussi d'autres éléments chimiques qui ont été déjà trouvés dans plusieurs analyses effectuées. C'est dans cette optique que nous allons faire l'étude du minerai d'apatite de Madagascar par détermination des compositions chimiques par spectrométrie d'émission optique à source plasma d'argon couplé par induction (ICP-OES)

En effet, d'après nos recherches, cette méthode spectroscopique n'est pas encore utilisée sur l'étude du minerai d'apatite de Madagascar dont on peut voir avec précision toutes les compositions chimiques de ce minerai même ceux qui sont en état de trace [6]. Par ailleurs, cette méthode utilise le plasma qui est le quatrième état des matières après Le solide, le liquide, le gaz et le plasma. Des gaz chargés électriquement ou "gaz ionisés".

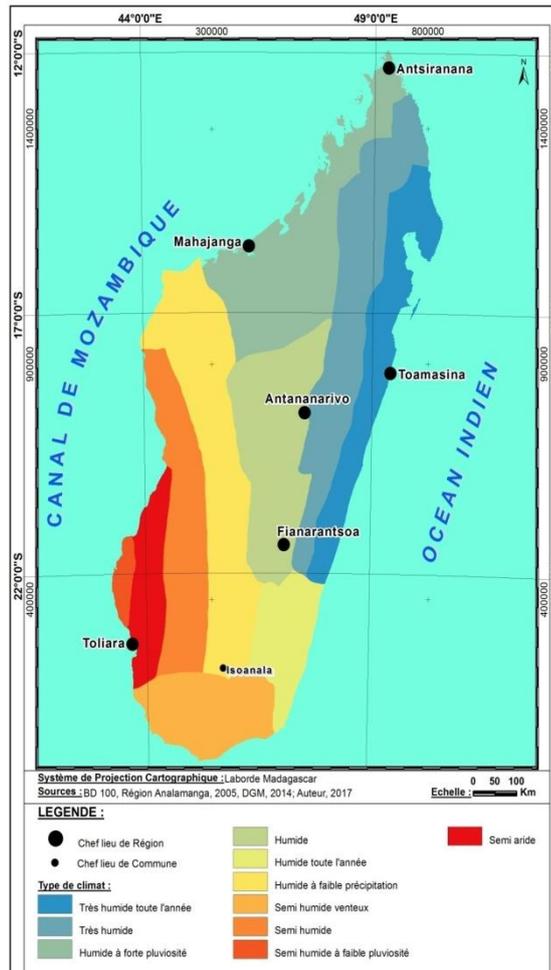
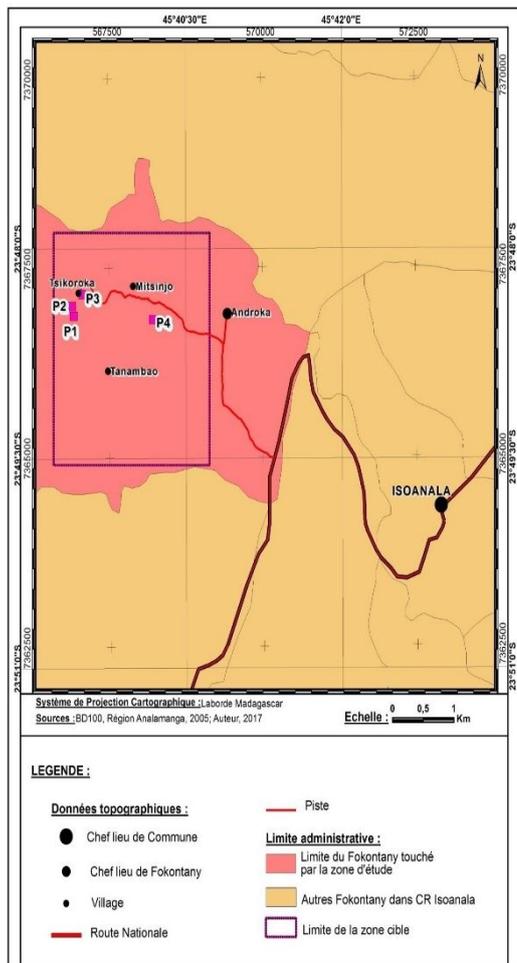
Le plasma nécessite un apport d'énergie à maintenir, il est très "chaud" dans le noyau, généralement entre 6 000 à 10 000°C.[6]

## **2. METHODOLOGIE**

### **2.1. Zone d'étude**

L'apatite utilisé pour l'étude se trouve dans la partie sud de Madagascar, dans la région de Betroka, dans la commune de Soanala. Le relief à l'est de Soanala a un caractère torrentiel. A l'ouest il est composé de pénélaines où seules les roches très résistantes à l'érosion subsistent. Les principaux sommets de la région sont des plateaux assez étendus à une altitude avoisinant 1500m et dont les lignes des crêtes entre elles ont la même altitude (Mouflard, 1952).

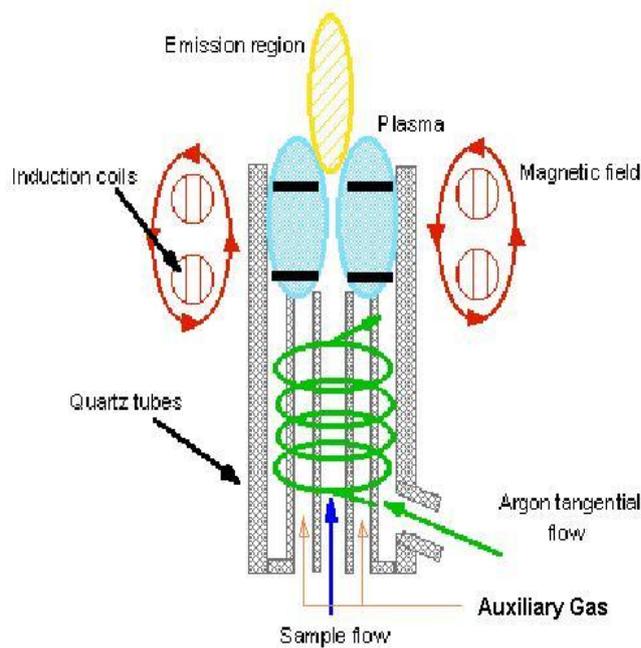
La ressource minière principale est constituée essentiellement par des mines de mica. En outre cette zone est riche en minéraux et pierres gemmes comme le quartz, l'apatite, le rubis, le saphir et le grenat, et en minéraux industriels comme le graphite, la pyrite et la monazite.[4]



**Fig-01 : localisation du minerai d'apatite de Madagascar [8]**

## 2.2. Spectrométrie d'émission optique a source plasma d'argon couple par induction (ICP-OES)

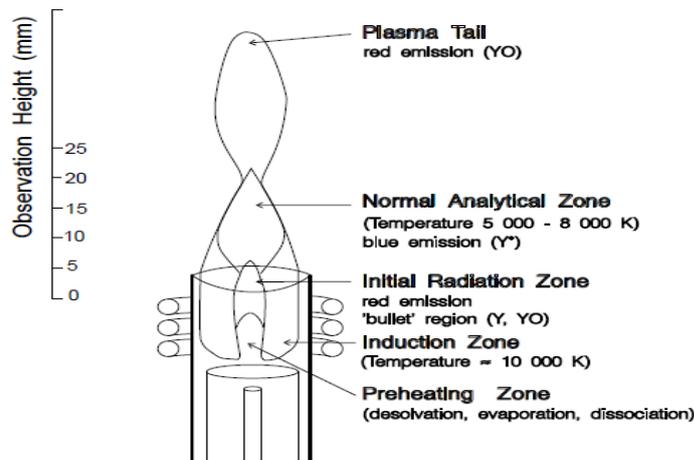
### 2.2.1 Schéma du dispositif du plasma de l'ICP :



**Fig-02** :Schéma d'un dispositif du plasma de l'ICP [6]

### 2.2.1. Caractéristique du plasma

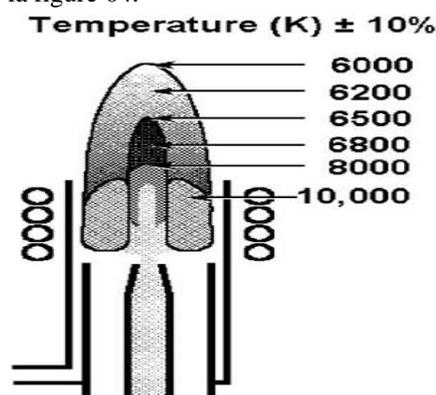
La caractéristique du plasma est montrée par la figure 03.



**Fig-03** : Caractéristique du plasma [6]

### 2.2.2. Température du Plasma

La température du plasma est donnée par la figure 04.



**Fig-04 :Température du Plasma [6]**

La zone analytique est froide en plus le gaz du nébuliseur peut la refroidir encore plus.

La zone de panache est la partie la plus froide du plasma et les molécules peuvent se former.

Le plasma a comme source d'émission :

- La haute sensibilité
- Les 6 ordres de linéarité de magnitude
- L'effet de matrice relativement libre

**2.2.3. Limites de détections du l'ICP-OES**

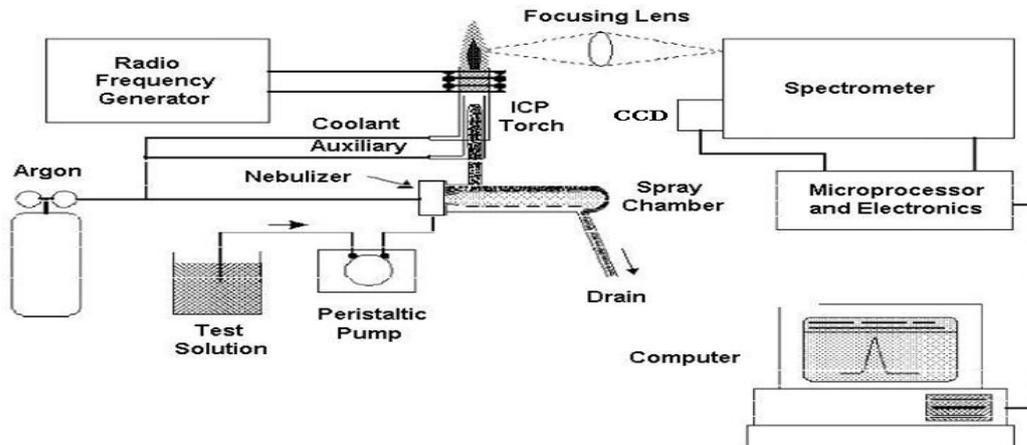
Le tableau 01 montre les éléments détectés par l'ICP-OES

**Tableau 01.** Tableau périodique de Mendeleïev montrant les éléments détectés par l'ICP-OES [7]

ICP-AES Detection Limits (µg/L)																					
Li 0.3	Be 0.1	DL's are based on PE3000 with radial view. Axial view has 5 to 10 times lower DL's.													B 1	C 40	N na				
Na 3	Mg 0.1																Al 3	Si 4	P 30	S 30	Cl na
K 20	Ca 0.02	Sc 0.3	V 0.5	Ti 0.5	Cr 2	Mn 0.4	Fe 2	Co 1	Ni 5	Cu 0.4	Zn 1	Ga 4	Ge 20	As 20	Se 50	Br na					
Rb 30	Sr 0.06	Y 0.3	Nb 5	Zr 0.8	Mo 3		Ru 6	Th 5	Pd 3	Ag 1	Cd 1	In 9	Sn 30	Sb 10	Te 10	I na					
Cs 10	Ba 0.1	La 1	Hf 4	Ta 15	W 8	Re 5	Os 0.4	Ir 5	Pt 10	Au 4	Hg 1	Tl 30	Pb 10	Bi 20							
		Ce 5	Pr 1	Nd 1			Sm 2	Eu 0.1	Gd 1	Tb 2	Dy 2	Ho 0.4	Er 1	Tm 0.6	Yb 0.3	Lu 0.2					
		Th 70		U 15																	

**2.2.4. Dispositif d'un spectromètre ICP-OES**

La figure 05 montre le dispositif d'un spectromètre ICP-OES



**Fig-05 :** Dispositif d'un spectromètre ICP-OES [6]

Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre d'émission optique au plasma d'argon à couplage inductif Varian 725-ES.

**3. RESULTATS ET DISCUSSION.**

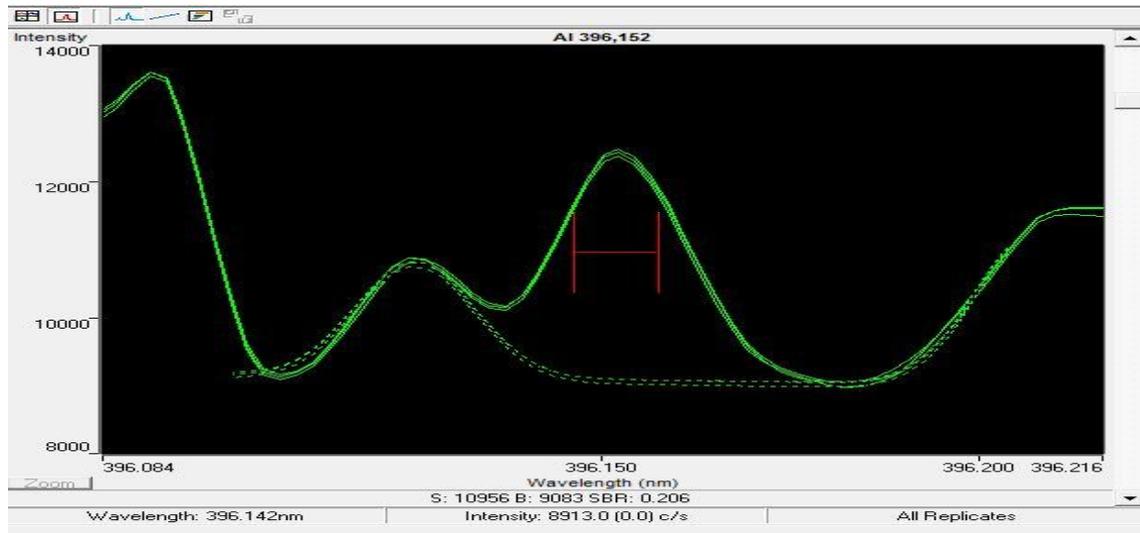
75 éléments peuvent être détectés par ICP-OES [9] dont voici quelques-uns :

Aluminium, Calcium, Cuivre, Fer, Chrome, Magnésium, Manganèse, Soufre, Silicium, Titane, Sodium.

Ainsi on a pu obtenir les spectres d'émission optique de ces différents éléments.

Voici le spectre d'émission optique respectif des cations contenus dans le minerai d'apatite détectés par le spectromètre ICP-OES

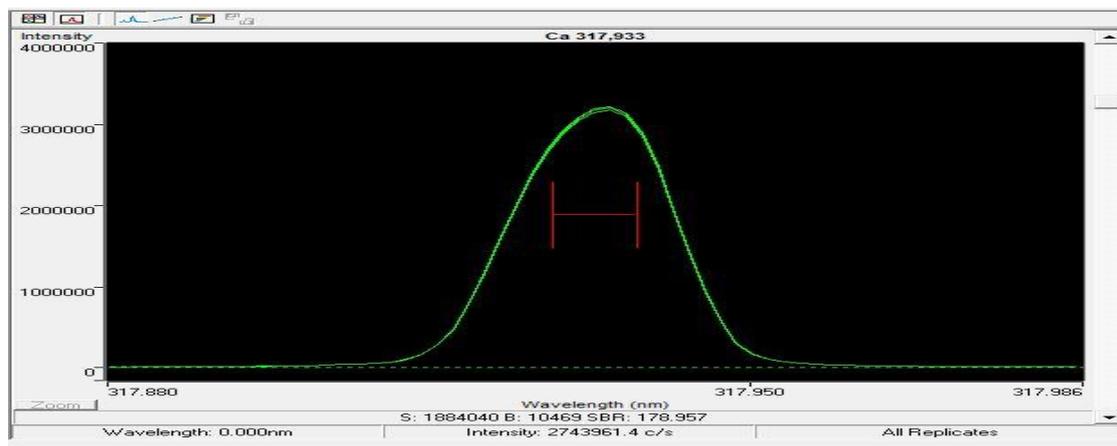
### 3.1. Aluminium



**Fig-06** : Spectre d'émission optique de l'aluminium

la longueur d'onde de l'aluminium est de 396,152 nm et son intensité est de 8913 c/s

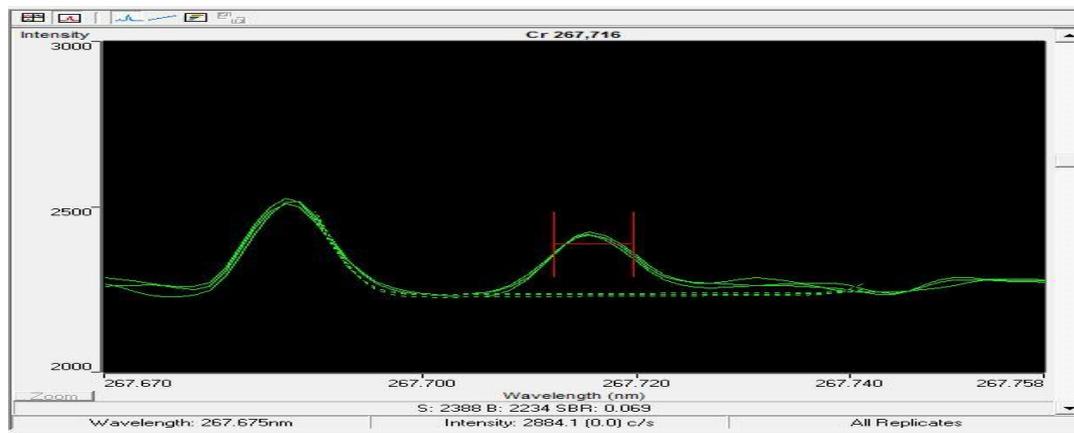
### 3.2. Calcium



**Fig-07** : Spectre d'émission optique du calcium

la longueur d'onde du calcium est de 317,933 nm et son intensité est de 2743961 c/s

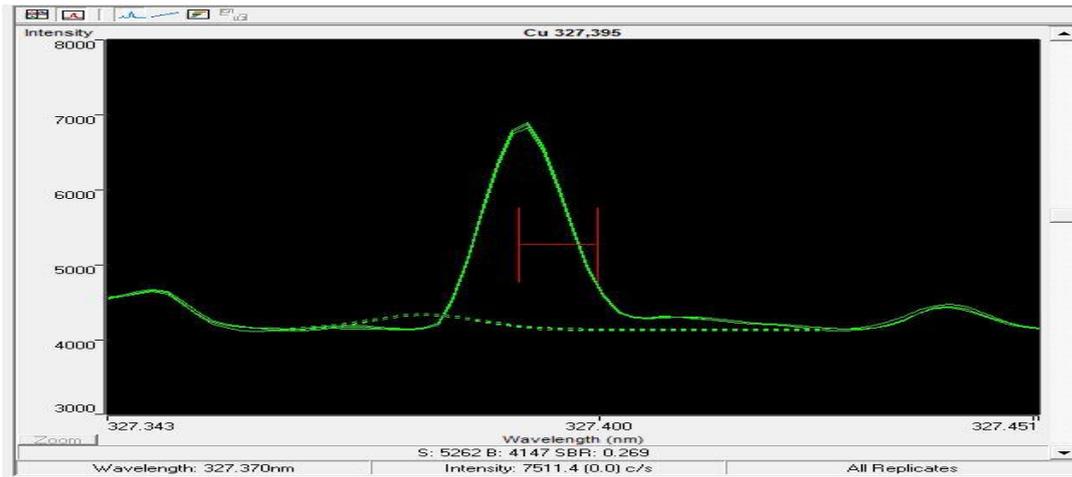
### 3.3. Chrome



**Fig-08** : Spectre d'émission optique du chrome

la longueur d'onde du chrome est de 267,716 nm et son intensité est de 2884,1 c/s

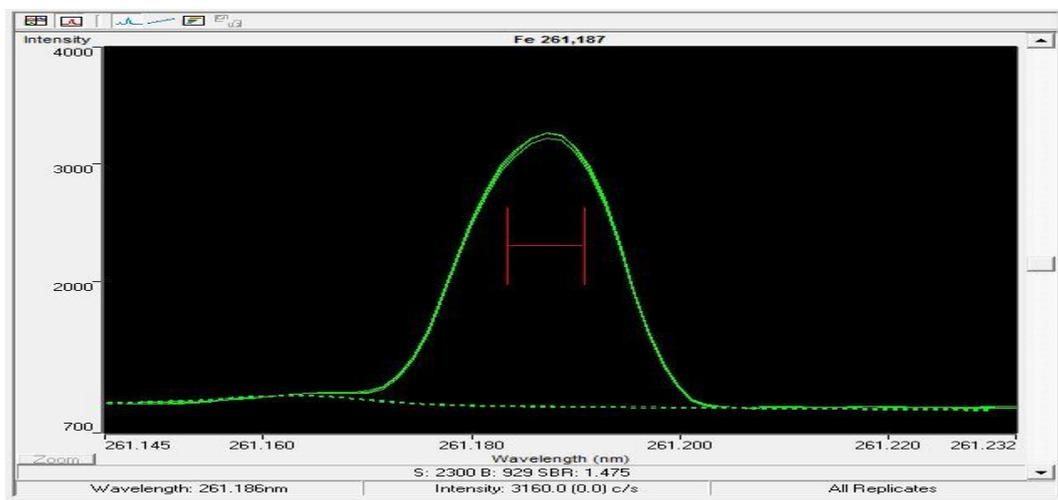
### 3.4. Cuivre



**Fig-09** : Spectre d'émission optique du cuivre

la longueur d'onde du cuivre est de 327,395 nm et son intensité est de 7511,4 c/s

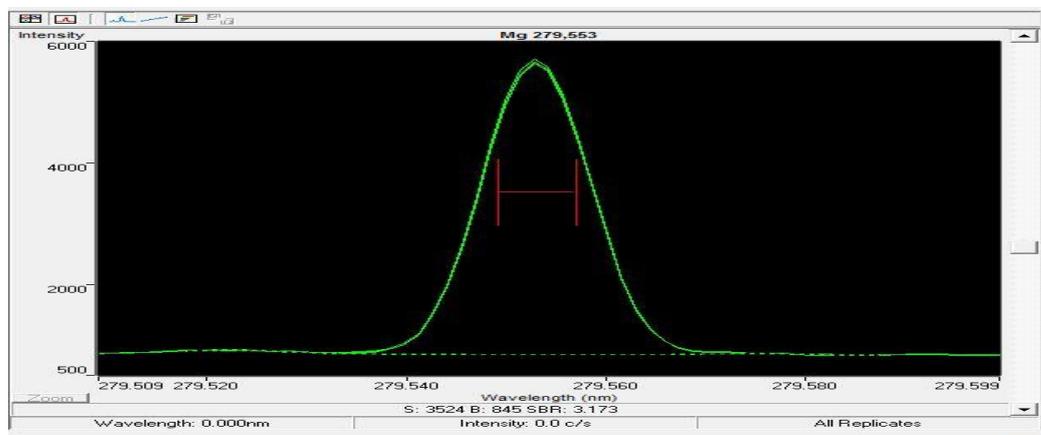
### 3.5. Fer



**Fig-10** : Spectre d'émission optique du fer

la longueur d'onde du cuivre est de 261,187 nm et son intensité est de 3160 c/s

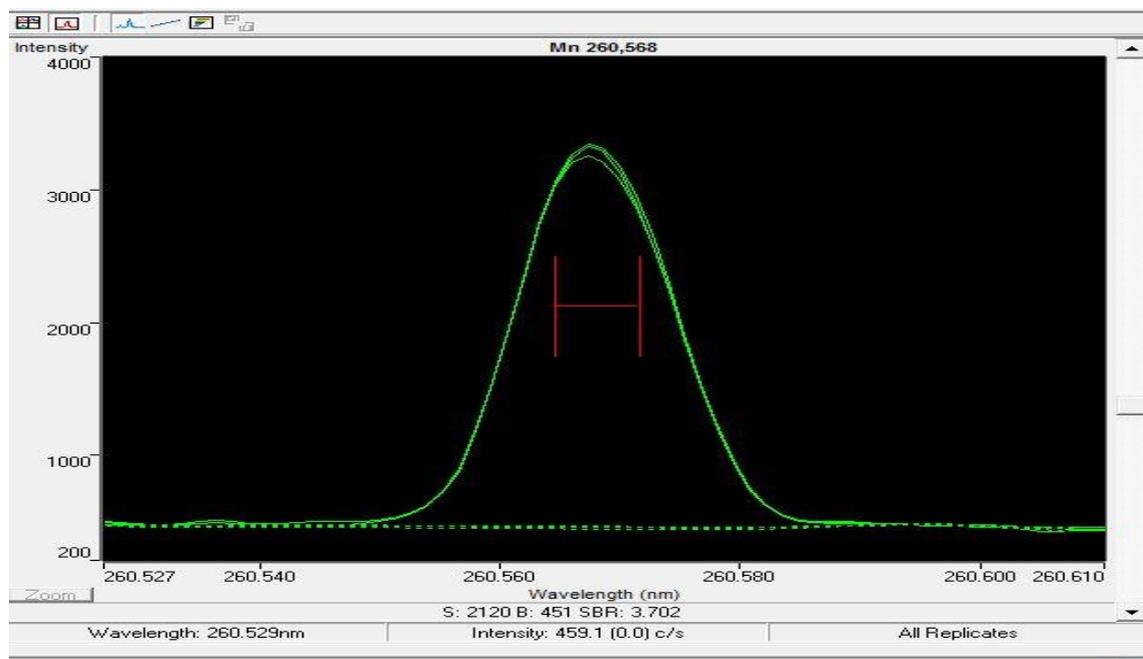
### 3.6. Magnésium



**Fig-11** : Spectre d'émission optique du magnésium

la longueur d'onde du magnésium est de 279,553 nm et son intensité n'est pas détectée.

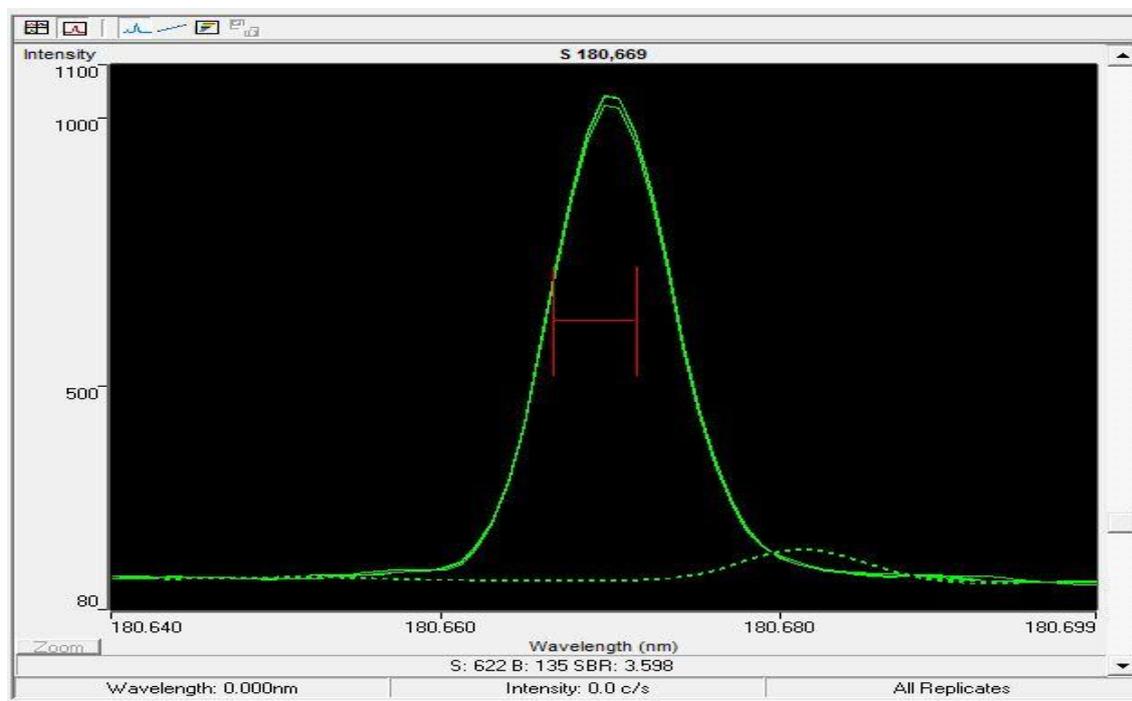
### 3.7. Manganèse



**Fig-12 : Spectre d'émission optique du manganèse**

la longueur d'onde du manganèse est de 260,568 nm et son intensité est de 459,1 c/s

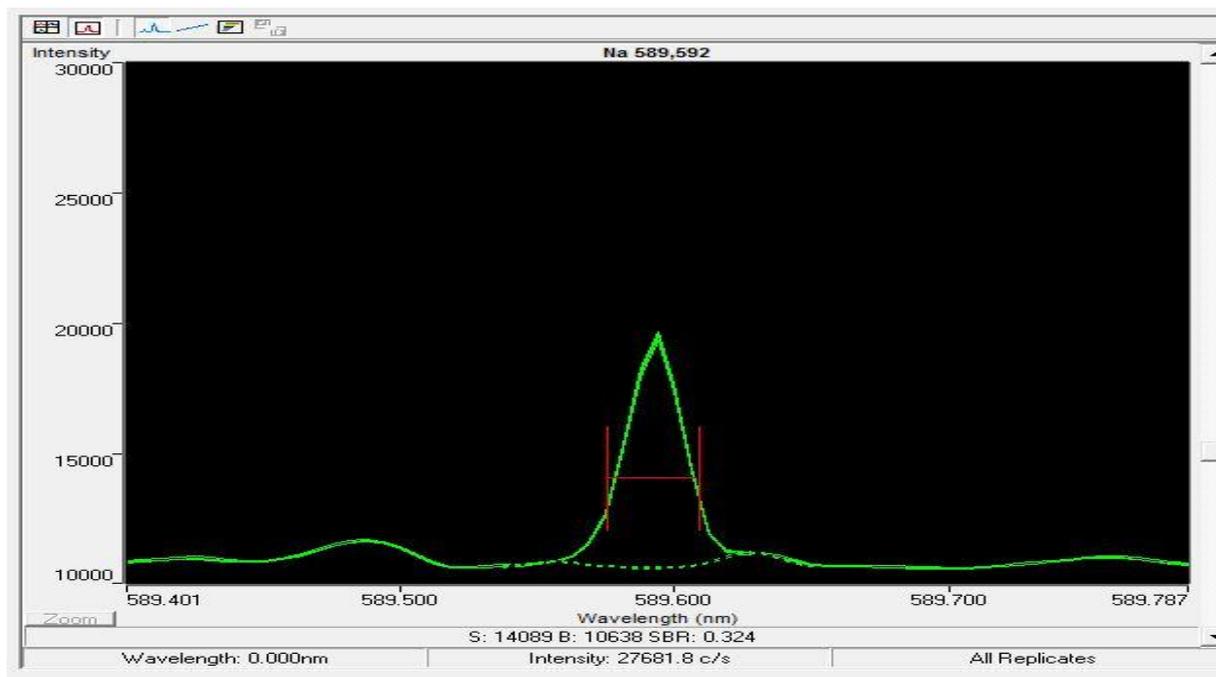
### 3.8. Soufre



**Fig-13 : Spectre d'émission optique du soufre**

La longueur d'onde du soufre est de 180,669 nm et son intensité n'est pas détecté

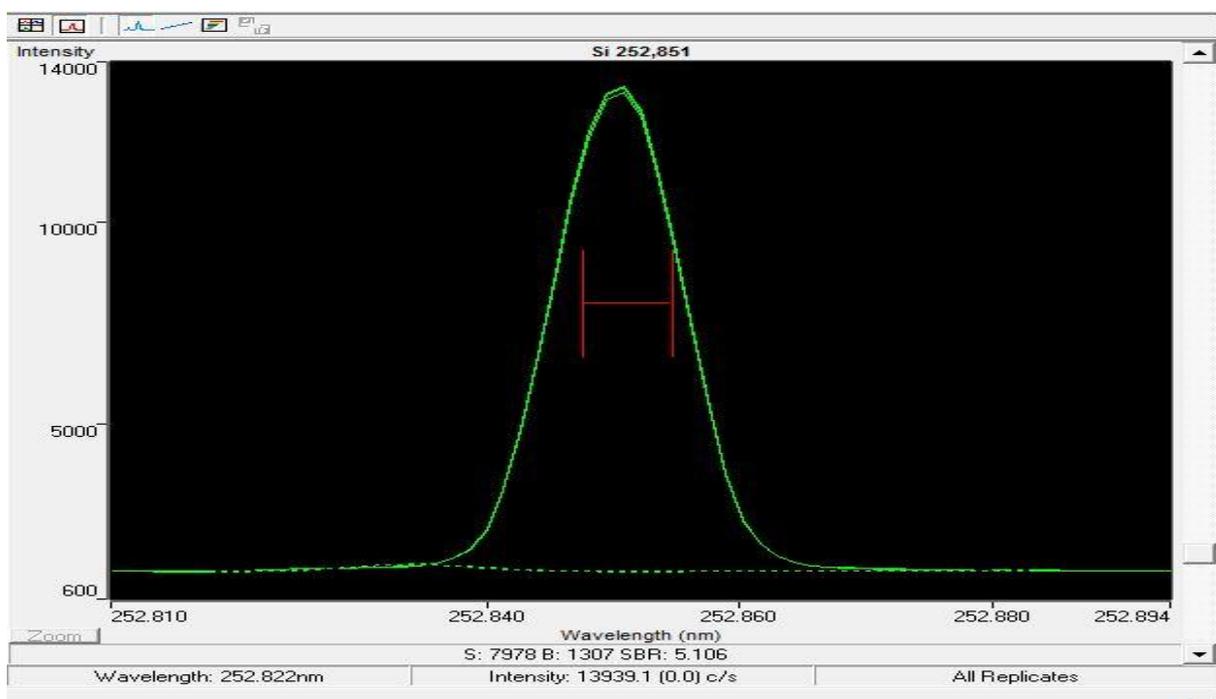
### 3.10. Sodium



**Fig-14** : Spectre d'émission optique du sodium

Selon la figure, la longueur d'onde du sodium est de 589,592 nm et son intensité est de 27681,8 c/s

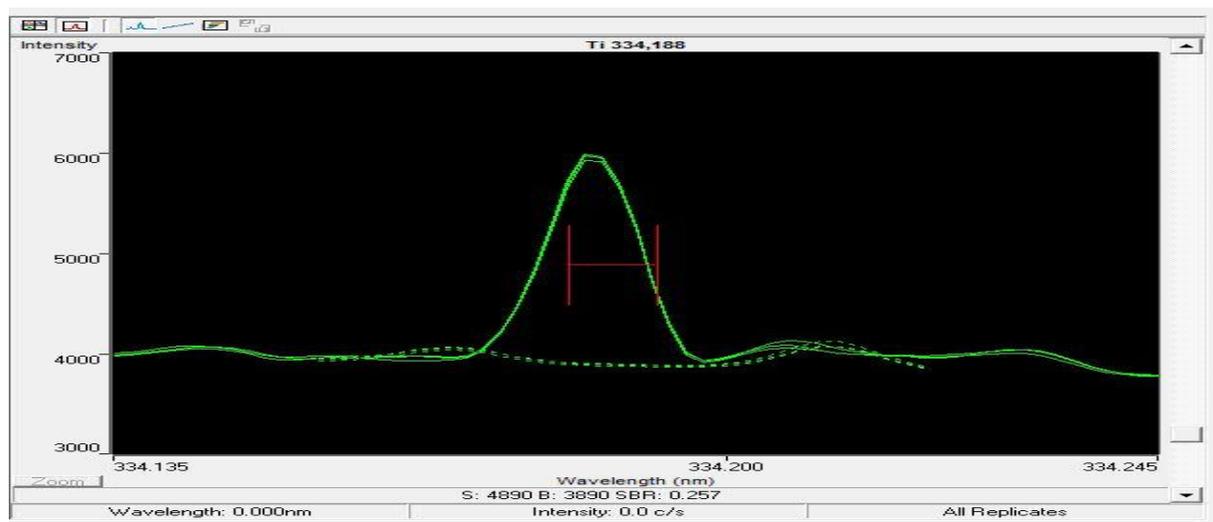
### 3.11. Silicium



**Fig-15** : Spectre d'émission optique du silicium

Selon la figure, la longueur d'onde du silicium est de 252,851 nm et son intensité est de 13939,1 c/s

### 3.12. Titane



**Fig-15 : Spectre d'émission optique du silicium**

la longueur d'onde du titane est de 334,188 nm et son intensité n'est pas détecté

### 3.13. Interprétation

D'après les résultats du spectrogramme (intensité en fonction de la longueur d'onde) et les concentrations des cations présent dans le minerai d'apatite, on constate que l'intensité du pic du spectre est proportionnelle à la concentration du cation c'est-à-dire que plus le pic de l'élément observé est élevé plus la concentration dans le minerai d'apatite est élevée cela est observé pour les éléments suivants :

- **Aluminium (Al)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 8913 c/s et une longueur d'onde de 396,142 nm avec une concentration de 0,17 mg/L
- **Calcium (Ca)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 2743961,4 c/s et une longueur d'onde de 317,93 nm avec une concentration de 78,3 mg/L
- **Fer (Fe)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 3160 c/s et une longueur d'onde de 261,187 nm avec une concentration de 0,885 mg/L
- **Manganèse (Mn)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 459,1 c/s et une longueur d'onde de 260,529 nm avec une concentration de 0,257 mg/L
- **Sodium (Na)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 27681,8 c/s et une longueur d'onde de 589,592 nm avec une concentration de 0,54 mg/L
- **Silicium (Si)** l'intensité du pic dans le spectrogramme est de 13939,1 c/s et une longueur d'onde de 252,822 nm avec une concentration de 6,435 mg/L.

### 3.14. Autres éléments chimiques constituant le minerai apatite de Madagascar

D'autres éléments chimiques ont été trouvés par cette méthode d'analyse dont les concentrations des premiers éléments mineurs et plus précisément les cations constituant le minerai d'apatite sont donnés par le tableau 02

**Tableau 02. Premiers éléments mineurs dans le minerai d'apatite**

ELEMENTS MINEURS	Al	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Mo
CONCENTRATION POUR LE PREMIER TEST (mgL <sup>-1</sup> )	0,16	<0.1	<0.1	78,3	<0.02	<0.05	<0.01	<0.05	0,873	<0.04	<0.2	<0.03	0,257	0,095
CONCENTRATION POUR LE DEUXIEME TEST (mgL <sup>-1</sup> )	0,18	<0.1	<0.1	78,3	<0.02	<0.05	<0.01	<0.05	0,888	<0.04	0,24	<0.03	0,256	0,13

Le tableau 03 détermine les concentrations des deuxièmes éléments mineurs et plus précisément les cations constituant le minerai d'apatite.

**Tableau 03.** Deuxièmes éléments mineurs dans le minerai d'apatite

ELEMENTS MINEURS	Na	Nb	Ni	Pb	S	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Te	Ti	U	V	Zn	Zr
CONCENTRATION POUR LE PREMIER TEST(mgL <sup>-1</sup> )	0,32	<0.2	<0.05	<0.2	3,79	<0.1	<0.2	6,34	<0.3	0,580	<0.5	<0.01	<0.3	0,016	<0.05	<0.02
CONCENTRATION POUR LE DEUXIEME TEST(mgL <sup>-1</sup> )	0,76	0,23	<0.05	<0.2	3,79	<0.1	<0.2	6,53	<0.3	0,595	<0.5	<0.01	<0.3	0,018	<0.05	<0.02

Le tableau 04 détermine les concentrations des cations qui composent le minerai d'apatite.

**Tableau 04.** Concentration des cations composant le minerai d'apatite (mgL<sup>-1</sup>)

Cation	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	S	Si	Ti	Zn
Référence	0,0061	<0.004	<0.001	<0.002	<0.002	<0.002	<0.04	<0.04	<0.02	<0.002	0,0563	<0.004	0,0027	<0.01	<0.004	<0.005
Test n°01	0,0672	22,4	<0.001	<0.002	0,0024	0,0028	<0.04	<0.04	<0.01	0,0205	0,023	<0.004	0,373	0,447	0,0055	<0.005
Test n°02	0,0674	22,0	<0.001	<0.002	0,0023	0,0027	<0.04	<0.04	<0.01	0,0202	0,026	<0.004	0,362	0,440	0,0055	<0.005
Test n°03	0,0765	22,1	<0.001	<0.002	0,0015	0,0032	0,061	<0.04	<0.01	0,0197	0,023	<0.004	0,381	0,452	0,0039	<0.005

On peut aussi déterminer les oxydes complexes [10] métalliques composant ce minerai d'apatite avec cette méthode d'analyse et le principe d'analyse est le même.

Le tableau 05 détermine les concentrations des oxydes qui composent le minerai d'apatite de notre étude.

**Tableau 05.** Concentration des oxydes métalliques composant le minerai d'apatite (mgL<sup>-1</sup>)

Oxydes métalliques	Symboles chimiques	Concentrations (mgL <sup>-1</sup> )
Oxyde d'aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	56
Oxyde de fer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06
Carbonate de magnésium	MgCO <sub>3</sub>	0,03
Oxyde de manganèse	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Silice ou Dioxyde de Silicium	SiO <sub>2</sub>	0,96

La concentration en Carbonate de calcium est très élevée 56 mgL<sup>-1</sup> parce que le minerai d'apatite est composé essentiellement de calcium et cela est montré par la formule générale de l'apatite.

La concentration de la silice est aussi assez élevée dans ce tableau 0.96 mgL<sup>-1</sup>, cette concentration assez élevée peut être expliquée par la présence de l'élément Silicium dans cette apatite.

On peut constater aussi la concentration de l'oxyde d'aluminium dans l'apatite qui n'est pas négligeable dont la concentration est de 0.13 mgL<sup>-1</sup> et cela est dû à la présence de l'élément Fer dans ce minerai.

### 3.15. DISCUSSIONS

- La détermination de la composition chimique par le spectre d'émission optique du minerai d'apatite permet de voir avec précision les cations qui composent le minerai d'apatite
- D'après les spectres ci-dessus, on peut déterminer les différents cations constituant le minerai.
- C'est l'intensité de leur spectre qui décrit la majorité ou la minorité des cations, ainsi on peut voir que le calcium qui est le cation majeur du minerai d'apatite a une intensité très élevée avec  $I = 2743961$  c/s
- Les cations mineurs dont les intensités ont été détectées sont : le silicium avec une intensité  $I = 13939,1$  c/s, l'aluminium avec une intensité  $I = 8913$  c/s, le fer avec une intensité  $I = 3160$  c/s et enfin le manganèse avec  $I = 459,1$  c/s.
- Par le spectre d'émission optique on a pu aussi déterminer d'autres cations dont les intensités de leurs spectres sont assez élevées tels que le chrome ( $I = 2884,1$  c/s), le cuivre ( $I = 7511,4$  c/s), le sodium ( $I = 27681$  c/s)
- On a pu aussi voir d'autres cations dont le spectre est observé mais la valeur de l'intensité du spectre n'a pas été déterminée cela concerne le magnésium, le soufre et le titane.

#### 4. CONCLUSION

Les analyses du minerai d'apatite par la spectrométrie ICP-OES permet de déterminer avec précision les cations essentiels qui le composent par leurs spectrogrammes respectifs et les cations qui n'ont pas de spectrogramme, leurs concentrations dans le minerai d'apatite peuvent être déterminées dans les tableaux 02, 03 et 04.

Les concentrations en oxydes métalliques composant de ce minerai d'apatite sont déterminées dans le tableau 05, on peut constater que la concentration du carbonate de calcium est très élevée à  $56 \text{ mgL}^{-1}$  parce que le minerai d'apatite est composé principalement de calcium et cela est montré par la formule générale de l'apatite. La concentration de la silice est aussi assez élevée dans ce tableau  $0.96 \text{ mgL}^{-1}$ , cette concentration assez élevée peut être expliquée par la présence de l'élément Silicium dans ce minerai d'apatite.

On peut constater aussi la concentration de l'oxyde d'aluminium dans l'apatite qui n'est pas négligeable et cela est dû à la présence de l'élément fer dans ce minerai.

La spectrométrie d'émission optique à source plasma d'argon couplé par induction (ICP-OES) permet de déterminer les cations présents dans le minerai d'apatite que ce soient des cations essentiels qui le composent ou bien des cations en éléments traces et aussi les oxydes métalliques.

#### 5. REFERENCES

- [1]. Lacroix A.1922. Minéralogie de Madagascar. Challamel. Paris.
- [2]. Besairie H., 1966. Gîtes minéraux de Madagascar. Ann. Géol. Madagasikara. Fasc. Xxxiv.
- [3].<http://www.patrickvoillot.com/fr/apatite-25.html> consulté le 21 décembre 2019
- [4]. Kapoma J. 2009, Comparaison des caractéristiques gemmologiques des apatites du nord et du sud de Madagascar (Cas d'Ambilobe et d'Isoanala.), mémoire d'ingénieur 90 p. ESPA, Université d'Antananarivo.
- [5]. Soares C.J., Mertz-Kraus, Guedes S., Stockli, D.F., Zack T .2015, Characterisation of Apatites as Potential Uranium Reference Materials for Fission-track Dating by LA-ICP-MS, Journal of Geostandards and Geoanalytical Research, 39 (3), 305-313
- [6].<http://www.spiralconnect.univ-lyon1.fr/spiral-files> consulté le 21 décembre 2019
- [7].<https://www.eag.com/fr/resources/appnotes/icp-oes-and-icp-ms-detection-limit-guidance/> consulté le 21 décembre 2019
- [8].21. Behier, J. 1963, Carte minéralogique de Madagascar. Archive Service Géologique Madagascar.
- [9].<https://www.inspection.gc.ca/sante-des-animaux/aliments-du-betail/inspection-des-aliments-du-betail/methodes-analytiques-pour-la-determination-des-ele/fra> consulté le 21 décembre 2019
- [10]. <https://www.eag.com/fr/resources/whitepapers/high-performance-inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-hp-icp-oes-for-composition-analysis-of-complex-oxides/> consulté le 21 décembre 2019